

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : La Transition Vitreuse dans les Verres Chalcogénures

<i>I.1. Introduction</i>	6
<i>I.2. Définition du verre</i>	7
<i>I.3. Conditions de la formation vitreuse</i>	8
I.3.1. Théories structurales	8
I.3.2. Critère de Goldschmidt	8
I.3.3. Critère de Zachariasen	9
I.3.4. Critères basés sur la force de liaison	11
I.3.5. Critère cinétique	14
<i>I.4. Les verres chalcogénures</i>	15
<i>I.5. Transition vitreuse</i>	17
I.5.1. L'état vitreux	17
I.5.2. Classification d'Angell	20
<i>I.6. Théorie de la rigidité</i>	22
I.6.1. Contraintes dans les verres	23
I.6.2. Le modèle des contraintes	24
I.6.3. Dénombrement des contraintes	25
I.6.4. Coordinance moyenne	26
I.6.5. Seuil de rigidité	27
I.6.5.a. Cas des atomes de coordinence 1	28

I.6.6. Mouvements segmentaires	33
I.6.7. L'équation de Gibbs-DiMarzio	34
I.6.8. L'équation modifiée de Gibbs-DiMarzio	34
I.6.9. Théorie d'agglomération statistique.....	35
I.6.10. Transition vitreuse et énergie de liaison.....	38

Chapitre II : Vitrification des Composés Chalcogénures

<i>II.1. Les composés chalcogénures</i>	48
<i>II.2. Vitrification des composés chalcogénures binaires</i>	49
II.3.1. Les composés Ch-Ch	49
II.3.2. Les chalcogènes pnictogènes	51
II.3.3. Les chalcogénures d'arsenic.....	53
II.3.4. Les chalcogénures d'antimoine.....	55
II.3.5. Les chalcogénures de Silicium.....	55
II.3.6. Les chalcogénures de germanium.....	56
II.3.7. Les chalcogénures d'étain.....	59
II.3.8. Les chalcogénures basés sur des éléments lourds.....	60
II.3.9. Chalcogénures alcalins	62
II.3.10. Les chalcogénures halogénés.....	63
<i>II.3. Vitrification des chalcogénures ternaires</i>	64
II.3.11. Les systèmes chalcogénures à base d'antimoine, de germanium et d'étain	64
II.3.12. Les chalcogénures avec silicium.....	74
II.3.13. Les systèmes chalcogénures avec métaux	78
II.3.14. Les systèmes avec les métaux du sous-groupe I-B (Cu, Ag).....	79
II.3.15. Les chalcogénures avec les métaux (Al, Ga, In, Bi)	86
<i>II.4. Phénomène de SWITCHING et mémoires PCRAM</i>	92
II.4.1. Cristallisation	94
II.4.2. Modèles théoriques de la cinétique de cristallisation.....	94

Chapitre III : Étude Ab-initio des Composés IIB-IVA

Partie A: Cadre Théorique	112
A.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	113
A.1.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires	114
A.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	115
A.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité	116
A.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	116
A.1.3.2. Méthode de Kohn et Sham	118
A.1.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation	119
A.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	123
A.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées	125
A.2.1. Introduction	125
A.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	125
A.2.3. La méthode APW	126
A.2.4. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham)	128
A.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées	131
A.3.1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	132
Partie B: Résultats et Discussions	136
B.1. Introduction	137
B.2. Détails des calculs	137
B.3. Propriétés structurales	138
B.4. Propriétés Optoélectroniques	140
B.4.1. Structure de bandes	140
B.4.2. Densités d'états (DOS)	145
B.4.3. Propriétés optiques	149

B.4.4. Les alliages ternaires.....	154
B.4.5. Les alliages quaternaires	158
B.5. Propriétés thermiques.....	161
B.5.1. Modèle de Debye.....	161
B.5.2. Loi de Dulong et Petit.....	161
B.5.2.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye.....	162
B.5.3. Effet de la température et de la pression.....	163
B.5.3.1. Paramètre de maille	164
B.5.3.2. Coefficient de dilatation thermique α	164
B.5.3.3. Capacités calorifiques à volume constant c_v et à pression constante c_p	167
B.5.3.4. L'entropie du système S	170
B.5.3.5. La température de Debye θ_D	170
B.5.3.6. Enthalpie de formation et Énergie libre	174
Conclusion Générale	179

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Le marché de la microélectronique, et notamment celui des mémoires, a connu un essor important depuis la découverte du transistor en 1947. Les applications mémoires sont ainsi devenues, de nos jours, omniprésentes dans notre vie quotidienne. Dans ce contexte, la miniaturisation des composants ainsi que l'amélioration des performances sont des enjeux considérables.

Les mémoires non volatiles ont connu un développement exponentiel. Les ordinateurs, téléphones, appareils photos, voitures... nécessitent aujourd'hui tous de la mémoire. Aujourd'hui, la technologie 'Flash' domine le marché des mémoires non volatiles. Son marché devrait encore augmenter dans les années à venir et être l'un des secteurs les plus porteurs du domaine de la microélectronique.

Cependant, la technologie va atteindre ses limites en termes de miniaturisation à l'horizon 2020. Les grands industriels du semi-conducteur tel Intel, Samsung ou STMicroelectronics se concentrent ainsi sur l'étude d'une nouvelle mémoire, une mémoire dite 'universelle' permettant la non-volatilité de l'information, une faible consommation en énergie, des temps d'accès très courts pour de nombreux cycles, une densité d'intégration importante et un faible coût de production. Le développement d'une telle mémoire est un défi technologique et de nombreuses voies prometteuses sont envisagées.

Les mémoires PCRAM (Phase Change Random Access Memory) s'imposent comme un candidat prometteur pour les nouvelles générations de mémoires. C'est une technologie mature industriellement étant donné qu'elle bénéficie du savoir-faire de l'industrie du disque optique développé dans les années 90. Une transition de phase réversible permet par un effet joule le passage d'une phase amorphe hautement résistive à une phase cristalline conductrice. Ce type de mémoire possède de nombreux atouts, notamment des vitesses de fonctionnement rapides (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), un contraste électrique important (supérieur à un facteur 10²) et une capacité de miniaturisation au-delà du nœud technologique 22 nm.

Les matériaux vitreux sont devenus des matériaux à très forte valeur dans le domaine de l'optique (fibre optique, guide d'onde). Ce sont des matériaux incontournables en télécommunication, dans le transport de l'information.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates, borate et phosphates, spécialement adaptés afin de répondre aux spécifications demandées. Pour certaines applications photoniques, les verres de cette gamme classique présentent des limites

intrinsèques qui ne leur permettent pas de satisfaire les besoins. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent les limites de transmission dans l'infrarouge en raison de leur faible énergie de phonon et de leur large domaine de transparence, ils ne constituent pas pour autant un matériau universel. Les verres de chalcogénures présentent aussi quelques avantages, notamment une transparence dans la troisième fenêtre optique. Cependant leur tenue mécanique modeste et la difficulté à éliminer les impuretés absorbantes posent de réels problèmes.

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, un indice de réfraction plus élevé, fenêtre de transparence assez large et faible énergie de phonon. De plus, ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de TeO_2 ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Le présent travail présente une synthèse sur les propriétés des matériaux vitreux chalcogénures ainsi que certaines propriétés importantes des cristaux de chalcogénures de métaux.

Le manuscrit s'articule sur trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons des notions générales sur les verres, leurs propriétés, leurs structures, en particulier les verres chalcogénures et la transition vitreuse, nous y décrirons plus l'état vitreux et la classification des verres introduite par Angell. La théorie de la rigidité sera décrite et les contraintes sur les verres seront plus détaillées. En plus, les modèles théoriques déterminant la température de transition vitreuse seront illustrés en indiquant les facteurs influant sur cette importante caractéristique.

Le deuxième chapitre sera consacré aux composés chalcogénures qui peuvent être formés par combinaison des chalcogènes avec d'autres éléments chimiques de différentes familles. Différentes combinaisons vitreuses binaires et ternaires seront décrites ainsi que leurs diagrammes de phases et modes de préparations. Nous illustrerons le phénomène de SWITCHING ainsi que les modèles théoriques gouvernant le processus de cristallisation.

La dernière partie du manuscrit sera consacrée quant à elle à une étude ab-initio des chalcogénures des métaux du groupe IVA ; les semi-conducteurs binaires **IIA-IVB** (**M-Ch** avec **M** = Zn, Cd et Hg ; **Ch** = S, Se et Te) et leurs alliages ternaires et quaternaires:

➤ En premier lieu, nous décrirons la méthode de calcul utilisée qui est une méthode dite de premiers principes basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory *DFT*) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (*FP-LAPW*), appelée aussi méthode tout-électron. Cette méthode est implémentée dans le code de calcul *Wien2k*. L'approximation utilisée sera celle du Gradient Généralisé introduite par Z. Wu et R. E. Cohen (W-GGA).

➤ Ensuite nous exposerons les résultats obtenus par cette méthode pour les composés étudiés. Ces résultats porteront sur les propriétés structurales, optoélectroniques et thermiques de ces matériaux. A noter que les propriétés thermiques des composés étudiés ont été déterminées en utilisant un autre code de calcul qui est le code *GIBBS* dédié à cette fin et qui utilise dans son fichier d'entrée les résultats de l'optimisation du volume obtenus par le premier code *Wien2k*.

Enfin, le manuscrit sera clôturé par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants de ce travail.

CHAPITRE I

LA TRANSITION VITREUSE DANS LES VERRES

CHALCOGÉNURES

Table des Matières

I.1. Introduction	6
I.2. Définition du verre.....	7
I.3. Conditions de la formation vitreuse	8
I.3.1. Théories structurales	8
I.3.2. Critère de Goldschmidt	8
I.3.3. Critère de Zachariasen	9
I.3.4. Critères basés sur la force de liaison	11
I.3.5. Critère cinétique.....	14
I.4. Les verres chalcogénures	15
I.5. Transition vitreuse	17
I.5.1. L'état vitreux	17
I.5.2. Classification d'Angell	20
I.6. Théorie de la rigidité.....	22
I.6.1. Contraintes dans les verres.....	23
I.6.2. Le modèle des contraintes.....	24
I.6.3. Dénombrement des contraintes	25
I.6.4. Coordinance moyenne	26
I.6.5. Seuil de rigidité.....	27
I.6.5.a. Cas des atomes de coordinance 1	28
I.6.6. Mouvements segmentaires [84]	33
I.6.7. L'équation de Gibbs-DiMarzio.....	34
I.6.8. L'équation modifiée de Gibbs-DiMarzio	34
I.6.9. Théorie d'agglomération statistique.....	35
I.6.10. Transition vitreuse et énergie de liaison.....	38



1.1. Introduction

Le verre naturel a existé tôt sur terre et a été formé à partir de la solidification rapide de la roche fondue pendant les éruptions volcaniques et impacte de météorites. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. Depuis plus de 100 000 ans l'humanité l'avait utilisé pour se servir à la confection de pointe de flèche et des couteaux [1].

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5 000 ans, ou l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitrate de sodium pour la construction d'un foyer. Sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification. C'était la naissance du premier verre artificiel [2].

Les plus anciens objets en verre produits par l'homme ont été découverts en Égypte, à environ 3000 ans avant J-C. les verres ainsi fabriqués sont de type silico-sodo-calciq, obtenus en fondant un mélange de sable et d'alcalins. Ces derniers sont des cendres végétales marines [3].

Au début les verres ont été taillés sous forme de perle, mais c'est vers 1500 ans avant J-C que la production des récipients a commencé. Ils étaient obtenus en formant un noyau en sable qui était enduit de potasse puis vitrifié superficiellement. Après refroidissement le noyau était éliminé.

L'industrie verrière s'est propagée au fil de siècles à travers les nations; elle apparaît en Syrie et en Mésopotamie jusqu'au 9^{ème} siècle avant J-C ; puis en Grèce vers la même époque. Quatre siècles plus tard, elle atteignait Venise.

Sur le plan technique c'est l'invention de soufflage qui a mis fin au façonnage de verre par un noyau central, probablement en Phénicie (vers 50 avant J-C) [4].

Du 10^{ème} au 17^{ème} siècle, Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre où le chauffage de fours était réalisé avec du charbon. La technique verrière s'est développée en France à l'époque de Louis XIV [5].

De nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc. la maîtrise des techniques stratégiques industrielles par l'automatisation

et l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux.

Une large gamme de verres spéciaux a été constituée pour fabriquer des lunettes de correction visuelle et les différentes lentilles des microscopes, télescopes, les jumelles et les caméras infrarouges. Au moyen des fibres [6-14] de verres l'humanité a réalisé de grand progrès dans la technologie de télécommunication, la médecine et les détecteurs de pollution. Des verres dopés aux lanthanides sont devenus de bons candidats pour l'amplification optique et l'émission LASER, sous forme de composants massifs, de guide d'onde planaires ou de fibre. On vise maintenant des applications plus fines des verres dans l'optoélectronique et l'optique intégrée.

L'exploration de nouveaux matériaux vitreux suscite toujours l'attention des scientifiques pour améliorer les performances de ce type de matériau et ouvrir de nouvelles perspectives d'applications. Certaines classes de verres spéciaux comme celles obtenus à base d'éléments lourds, et plus particulièrement les verres d'antimonite constituent un axe de recherche porteur pour des applications en infrarouge et l'optique non linéaire.

1.2. Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, dans le langage scientifique, le terme verre a une portée très vaste. Alors qu'il est très difficile de lui donner une définition, on peut définir le verre avec deux façons :

- Une définition classique énoncée par R. Haas [15] s'énonce ainsi : « On désigne par verre un liquide surfondu figé ». Si l'on tient compte de cette définition, on arrive à ignorer toute une classe de verres qui n'ont jamais été obtenus à partir d'un liquide.
- L'ASTM (American Society for Testing Materials) [16], définit le verre en tant que : « produit non organique, qui a été refroidi après la fusion en conditions sévères, tout en évitant la cristallisation ». Ceci exprime essentiellement la même chose que la définition précédente, puisqu'elle exclut les verres polymères.

Il est bien clair ainsi qu'on ne peut pas avoir une définition générale du verre par le concours des méthodes d'élaboration.

Une autre alternative définit le verre comme étant : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à longue distance ». C'est-à-dire l'arrangement ne s'étale pas plus de deux à trois fois

les dimensions de l'entité de base du verre. Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [17].

En deuxième alternative : « le verre est un ensemble de tétraèdres partageants des sommets commun, et manquant de l'ordre à longue distance ». Cet énoncé exprime bien le concept du réseau vitreux, et il s'applique pour certain verres d'oxydes notamment les silicates [18].

La dernière alternative décrit le verre comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de la transition vitreuse », l'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont est obtenu le matériau vitreux [5].

1.3. Conditions de la formation vitreuse

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leur force de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [19].

1.3.1. Théories structurales

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propre limites [20].

1.3.2. Critère de Goldschmidt

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [21]. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type M_mO_n (M étant le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques $\frac{r_a}{r_c}$ est compris entre 0.2 et 0.4 ou r_a et r_c sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation [22]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 . En cristalochimie le rapport $0.2 < \frac{r_a}{r_c} < 0.4$ implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. Par conséquent Goldschmidt a affirmé que cet arrangement

tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse. Mais cette condition n'est pas applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO qui est impossible à vitrifier [5].

1.3.3. Critère de Zachariasen

Six ans après, Zachariasen et al. [23] ont développé la théorie de Goldschmidt et produire probablement le papier le plus cité en science des verres. L'hypothèse de Zachariasen repose sur le constat suivant : La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition est très faible. A noter que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires.

Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (*Figure I.1*).

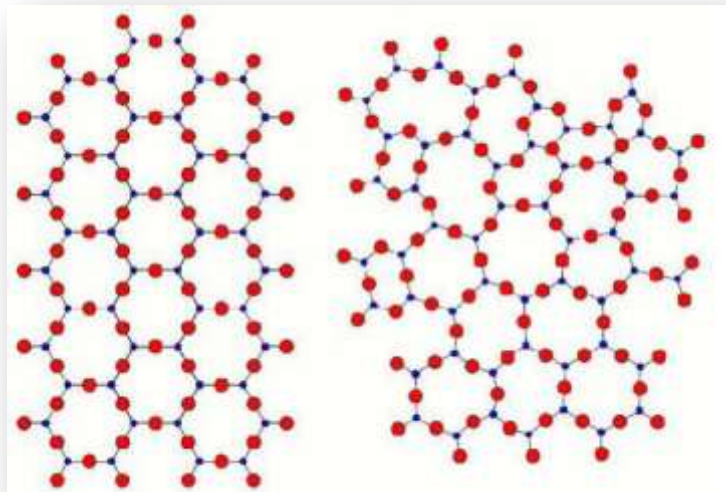


Figure I.1. Représentation bidimensionnelle : (a) la structure de la silice cristalline et (b) celle d'un verre silicaté selon Zachariasen [23].

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

- 1- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit.
- 2- Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.

3- Les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.

4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre.

Ces conditions sont remplies par des oxyde de types M_2O_3 , MO_2 et M_2O_5 ; et pratiquement il a été confirmé par l'existence des verres de B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5 .

Concernant les systèmes à plusieurs constituants d'oxydes tels que le binaire M_2O-SiO_2 la situation évolue d'une manière spectaculaire. A titre d'exemple l'addition de Na_2O-SiO_2 a pour effet la séparation des motifs $\equiv Si-O-Si \equiv$ [24] comme représenté sur la *Figure I.2*.

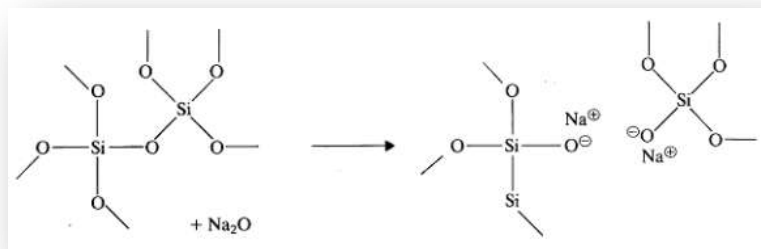


Figure I.2. Illustration schématique de l'effet de l'addition d'oxyde alcalin (exp Na_2O) à la silice.

Le modèle de Zachariasen-Warren [25] représenté schématiquement sur la *Figure I.3*, a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et constitue encore la référence habituelle.

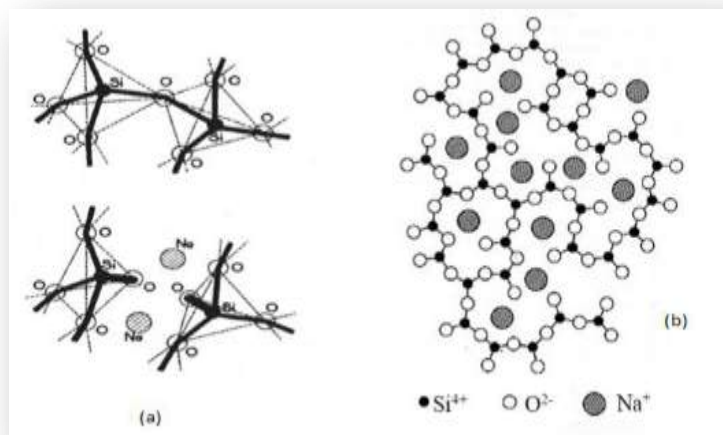


Figure I.3. (a) Rupture d'une liaison $Si-O-Si$ par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [23, 26, 27].

Dans les verres de silice pure, tous les ions O^{2-} qui sont liés à deux cations Si^{4+} , s'appellent des oxygènes pontant. L'insertion de l'oxyde Na_2O coupe la liaison, et les ions O^{2-} ne partageant plus qu'une seule liaison avec Si^{4+} s'appellent oxygène non pontant. Dans ce cas la silice joue le rôle d'un formateur de réseau, tandis que Na_2O agit tant que modificateur de réseau. Certains oxydes jouent suivant le cas le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxydes intermédiaires. Zachariasen a classé les oxydes selon leurs caractères ; comme le montre le *Tableau I.1.*

Le modèle de Zachariasen présente de nombreuses exceptions, notamment les verres d'oxydes à base de coordination octaédrique comme les verres de titanates, ou encore de coordinance plus complexes comme les tellurites.

Tableau I.1. Classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur ou intermédiaire selon Zachariasen [23].

<i>Formateur</i>	<i>Modificateur</i>	<i>Intermédiaire</i>
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
V_2O_5		

1.3.4. Critères basés sur la force de liaison

Smekal [28] a estimé que la présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre. L'introduction du désordre ne peut se faire ni pour des liaisons purement covalentes hautement directionnelles et trop rigides, ni pour des liaisons ioniques ou métalliques dénuées de caractère directionnel. Stanworth [29-31] indique l'existence d'une corrélation entre l'aptitude à la vitrification d'un oxyde et le degré de covalence de la liaison cation-oxygène. Il a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (*Tableau I.2*), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs.

Cette idée a été développée encore plus par Sun [32] et complétée par Rawson [21, 33]. D'après Sun pour qu'un liquide d'oxyde puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment

solides pour empêcher tout réarrangement atomique vers une structure cristalline. Sun a estimé la rigidité de la liaison M-O par la force F donné par :

$$F = \frac{E_d}{N_c} \quad (\text{I.1})$$

où E_d l'énergie de dissociation de l'oxyde M_mO_n cristallin en ses éléments à l'état vapeur et N_c la coordinance de M dans M_mO_n cristallisé.

Selon la valeur de F , les oxydes sont classés entant que formateurs si ($F \geq 80 \text{ Kcal/mol}$), modificateurs ($F \leq 60 \text{ Kcal/mol}$) et intermédiaires ($60 \leq F \leq 80 \text{ Kcal/mol}$).

Le *Tableau I.3* donne la force de liaison de quelques oxydes.

Tableau I.2. Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène d'après Stanworth [31, 32].

Groupe I (F)		Groupe II (I)		Groupe III (M)	
Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité
B	2.0	Be	1.5	Mg	1.2
Si	1.8	Al	1.5	Ca	1.0
P	2.1	Ti	1.6	Sr	1.0
Ge	1.8	Zr	1.6	Ba	0.9
As	2.0	Sn	1.7	Li	1.0
Sb	1.8			Na	0.9
				K	0.8
				Rb	0.8
				Cs	0.7

Dans l'utilisation de ce critère, il faut que toutes les liaisons soient de même types. Si on l'appliquait à CO_2 par exemple, on trouverait pour la force de liaison C-O : 120 kcal/mol ; or les molécules de CO_2 ne forment pas de verre (la force de liaison C-O ne compte pas devant les faibles forces de Van der Waals intermoléculaires) [5].

Tableau I.3. Force de liaison de quelques oxydes d'après Sun [32].

<i>M dans MO_x</i>	<i>Valence</i>	<i>Energie de dissociation E_d (kcal/mol)</i>	<i>Nombre de coordination</i>	<i>Force de liaison F (kcal/mol)</i>
Formateurs				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
B	3	356	4	89
P	5	442	4	111
V	5	448	4	112
As	5	349	4	87
Sb	5	339	4	85
Zr	4	485	6	81
Intermédiaires				
Ti	4	435	9	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	65
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Modificateurs				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Cs	1	114	12	10

Rawson modifia cette force en divisant la force de liaison F par la température de fusion de $M_m O_n$ T_f pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par tempe sera faible, limitant ainsi les possibilités de réarrangement par diffusion.

1.3.5. Critère cinétique

On peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés. Les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal.

Les courbes de vitesse de germination (ou vitesse de nucléation) I (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance U sont théoriquement calculées en fonction de la température à partir de données thermodynamiques et des énergies d'activation de diffusion. Bien que ces vitesses ne soient pas exprimées dans les mêmes unités, puisque la vitesse de croissance est une longueur par unité de temps, il est commode de les reporter sur un même graphique en fonction de la température. La *Figure 1.4* représente deux cas extrêmes concernant l'emplacement des courbes sur l'espace température.

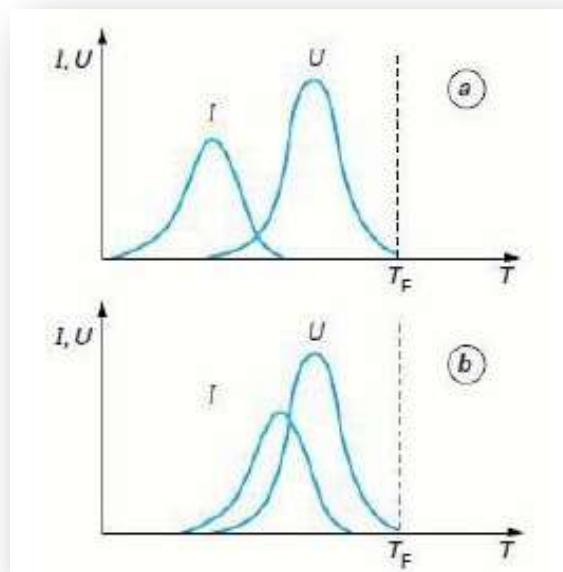


Figure 1.4. Évolution de la vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température.

Les vitesses de germination comme les vitesses de croissance sont maximales pour une température donnée. À très basse température, la diffusion atomique étant très faible, un germe ne peut ni se former, ni croître. Le maximum de la vitesse de croissance est généralement localisé vers les hautes températures.

A la température de fusion T_f la vitesse de croissance est nulle. Si les courbes de germination et croissance empiètent l'une sur l'autre (*Figure 1.4.b*) dans un grand domaine de température, alors, tout germe formé croît de manière instantanée pour donner naissance à un cristal de taille conséquente. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (*Figure 1.4.a*), au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun cristal ne sera formé.

Bien que qualitativement d'intérêt, cette approche ne traduit pas le fait que la formation du verre dépend de la vitesse de trempe, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le matériau traverse les domaines de nucléation et de croissance [34].

1.4. Les verres chalcogénures

Les verres chalcogénures présentent de nombreuses applications, notamment en optique (guides d'onde infrarouges, matériaux à changement de phase utiles au stockage de données comme les DVD ou les Blue-Ray ...). La photoconductivité de ces verres est par exemple mise à profit dans certains processus de photocopie (xénographie) et leur transparence dans la gamme infrarouge en font de bons candidats pour l'élaboration de fibres optiques capables de transporter certaines longueurs d'onde sur de grandes distances.

Les verres de chalcogénures sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une multitude d'autres éléments peut entrer dans la composition de ces verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I). A la différence des oxydes, le formateur de réseau lui-même peut-être modifié en composition. On peut ainsi non seulement s'intéresser à la stœchiométrie SiSe_2 (l'analogue de SiO_2), mais également à la famille $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ avec des domaines de vitrification conséquents. Cette différence avec les oxydes s'explique, entre autres, par le fait que le soufre et le sélénium sont les deux seuls éléments du tableau périodique à vitrifier à pression ambiante avec des températures de transition vitreuse respectives de 245 K et 316 K [35, 36]. L'ajout d'éléments de la classe colonne 14 ou 15

permet généralement de fabriquer des verres jusqu'à la composition stœchiométrique (GeSe_2 , As_2Se_3 ...).

Les verres de chalcogénures sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [37-40].

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine [41, 42] permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes, Ge-As-S [43] et Ge-As-Se [44, 45]. Les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge. En effet, les verres présentaient des fortes bandes d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. L'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [46, 47].

D'un point de vue structural, le réseau de départ d'un système $A_x\text{Ch}_{1-x}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) est constitué d'une chaîne semi-infinie d'atomes de S ou de Se. L'augmentation de la concentration x favorise l'apparition d'une structure où les éléments A interconnectent les chaînes et augmentent la connectivité. Des géométries locales apparaissent alors (tétraèdre $\text{GeSe}_{4/2}$, pyramide $\text{AsSe}_{3/2}$...) et constituent la majorité des structures de base pour les compositions stœchiométriques, de manière similaire à la silice. Les outils de caractérisation sont donc les mêmes.

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (*Continuous Random Network structure*) peuvent être envisagés.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20 μm . La plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence

atmosphérique, 3-5 μm et 8-12 μm . Ils présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine 1 - 3 eV. Les verres chalcogénures présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice).

Actuellement les verres de chalcogénures sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO_2 et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (*Digital Versatile Disc-ReWritable*) [48].

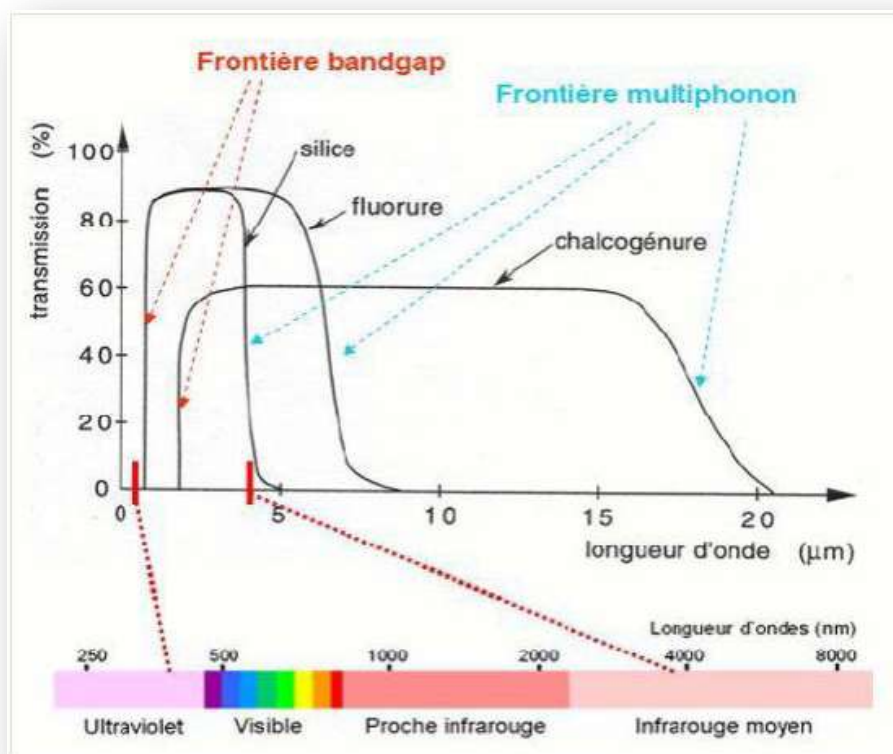


Figure 1.5. Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures.

1.5. Transition vitreuse

1.5.1. L'état vitreux

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Le comportement

thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion (T_f) dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température.

L'état vitreux est métastable. Il est intermédiaire entre le cristal et le liquide. Sa structure est souvent considérée comme étant proche de celle du liquide à un instant donné. On dit que le verre est une photographie instantanée de la structure du liquide : il présente à la fois des propriétés de l'état liquide et d'autres de l'état solide, sans pouvoir exactement être placé dans l'un ou l'autre de ces deux états. A la différence des liquides, il n'existe pas de déplacements atomiques importants dans les verres. Les atomes peuvent néanmoins vibrer, plus ou moins harmoniquement, autour de leurs positions d'équilibre.

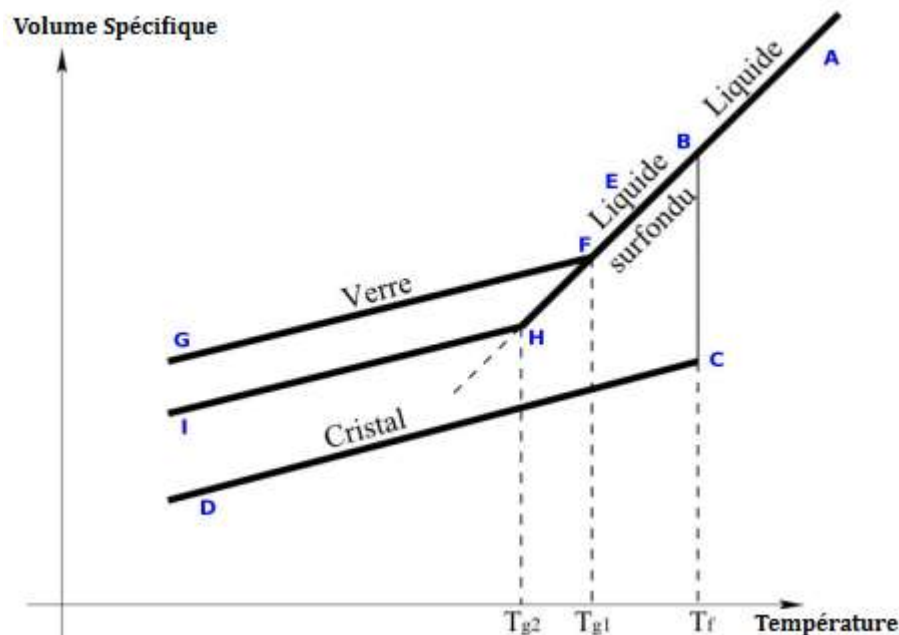


Figure I.6. Phénomène de transition vitreuse

Le diagramme $V-T$ représenté sur la *Figure I.6* est sûrement celui permettant de comprendre au mieux le processus de formation d'un verre. Partons d'un liquide à haute température (point **A**). Lors du refroidissement, son volume décroît graduellement selon le chemin **A-B-E**. Le point **B** correspond au point de fusion (T_f) du cristal correspondant. A partir du point **B**, la cristallisation du liquide est thermodynamiquement favorable puisque son énergie de configuration est plus faible que celle du liquide. Si la cristallisation se produit, le volume du

système décroît de façon brusque jusqu'au point **C**. Le volume du cristal ainsi formé décroît ensuite généralement lors du refroidissement (point **D**).

Cependant, le processus de cristallisation n'est possible que si le taux de cristallisation est suffisamment élevé. Si le refroidissement est assez rapide pour que le processus de cristallisation n'ait pas lieu avant T_f , on parle alors de liquide surfondu (point **E**). Aucune discontinuité de pente du volume du système n'est observée. Cependant, au cours du refroidissement, les atomes deviennent de moins en moins mobiles, la viscosité augmentant avec la décroissance de la température. A une certaine température, les atomes ne peuvent plus s'arranger suffisamment rapidement pour que le système adapte son volume à la température. Le volume du système commence alors progressivement à décrocher et sa pente finit par être approximativement parallèle à celle du cristal (segment **C-D**). Le système se trouve alors dans l'état vitreux (point **G**). La température où se produit le changement de pente est appelée température de transition vitreuse T_g . Dans la littérature verrière, le point **F** est aussi nommé température fictive T_{fic} , ce qui laisserait supposer que le verre obtenu après refroidissement aurait une structure correspondant à celle du liquide surfondu à cette température T_{fic} .

Cependant, cette rupture de pente dépend très fortement du refroidissement que l'on applique puisqu'un refroidissement plus lent aboutit à une température de transition vitreuse plus faible (point **H**). L'état du système à basse température (point **I**) dépend donc de l'histoire thermique qu'a subie le liquide surfondu. Enfin, si on effectue des expériences dans le domaine $T < T_g$, les quantités mesurées dépendent d'un temps d'attente t_w au bout duquel on a entrepris la mesure (ayant pris comme origine des temps la fin de la trempe du verre). Les verres sont donc des matériaux hors d'équilibre thermodynamique, conséquence de l'important temps de relaxation vers l'équilibre qui les caractérise.

Le verre est dans un état métastable ou hors équilibre. Il se distingue du cristal par deux aspects essentiels : un aspect thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie et un aspect géométrique caractérisé par une absence d'ordre à longue distance, même s'il apparaît toutefois une conservation de l'ordre à courte portée.

On peut alors redéfinir le verre comme suit : " Le verre est un solide non cristallin caractérisé par le phénomène de transition vitreuse ".

1.5.2. Classification d'Angell

Selon les systèmes, la viscosité présente des comportements très variés à l'approche de la transition vitreuse. En effet, pour certains liquides, la viscosité suit une loi d'Arrhenius en fonction de l'inverse de la température, et une loi non Arrhénienne pour d'autres systèmes. Angell [49] s'est basé sur cette différence pour proposer une classification des liquides surfondus en liquides surfondus forts et liquides surfondus fragiles. Cette classification permet de mieux comprendre le comportement des liquides surfondus et les matériaux vitreux.

A plus basse température, le retour à l'équilibre du liquide n'est plus observable expérimentalement, définissant ainsi la température de transition vitreuse. La transition vitreuse est donc de nature dynamique et non thermodynamique. La température de transition vitreuse T_g dépend des vitesses de refroidissement. Une propriété caractéristique de plusieurs systèmes est la forte déviation des temps de relaxation moyens par rapport à une loi de type Arrhenius. L'approche de la transition vitreuse est accompagnée d'une nette augmentation de l'énergie d'activation pour des systèmes ne présentant cependant que des interactions moléculaires, dites modestes (de type Van-Der-Waals). Cette propriété est perceptible dans une représentation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température réduite par rapport à T_g . Ce qui est observé aussi sur la courbe de la viscosité représentée sur la *Figure I.7*. Ce diagramme est à l'origine de la classification des liquides surfondus, proposée par Angell [50, 51]. Les liquides surfondus sont classés en deux grandes catégories selon le comportement de la viscosité en fonction de la température [50, 51]. Les systèmes présentant la plus forte augmentation de l'énergie d'activation sont appelés liquides fragiles : il s'agit en particulier de l'eau, le toluène, des liquides moléculaires, des polymères et certains liquides ioniques. Les systèmes ayant une énergie d'activation constante sont appelés liquides forts. En d'autres termes : les liquides pour lesquels les temps de relaxation augmentent de manière exponentielle en fonction de l'inverse de la température sont appelés liquides forts comme c'est le cas de la silice SiO_2 , ZnCl_2 et BeF_2 . Les liquides pour lesquels l'augmentation des temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température est plus rapide qu'une simple exponentielle, sont dits liquides fragiles, comme les matériaux organiques (Ortho-Terphenyl) et les verres ioniques (CaKNO_3).

Pour les liquides forts, la dépendance de la viscosité en fonction de l'inverse de la température, suit une loi d'Arrhenius :

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{I.2}$$

où E_a est une énergie d'activation. Une étude a montré un bon accord entre les données expérimentales de la viscosité et celle obtenues à l'aide d'une relation analytique proposée par Ojovan et al. [52]

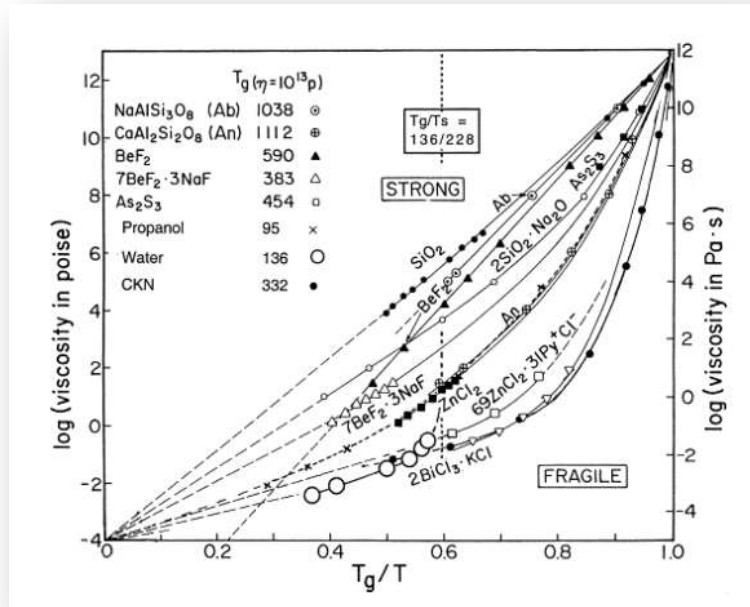


Figure I.7. Résultats expérimentaux pour la viscosité, en échelle logarithmique, de différents liquides possédant un comportement vitreux, en fonction de la température réduite T_g/T , extrait de [49].

Pour ces matériaux, appelés « verres forts », la divergence de la viscosité est située à température nulle, et l'équation I.2 suggère de les considérer comme des « liquides lents », ayant des barrières d'énergie libre de hauteur d'ordre E_a qui deviennent de plus en plus difficiles à passer à mesure que l'énergie thermique disponible dans le système diminue.

Dans le cas des liquides fragiles, la dépendance de la viscosité en fonction de l'inverse de la température est mieux décrite par la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VFT) : [53-55]

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \tag{I.3}$$

avec η_0 et B sont des constantes qui dépendent de la température. La température $T_0 < T_g$ est une température caractéristique. La relaxation dans ce type de liquides est dite super-Arrhénienne.

Les liquides forts présentent en général des interactions interatomiques très fortes et structurantes (comme dans la silice).

La fragilité d'un système traduit la résistance de la structure à sa dégradation par la température [50, 56]. D'après le diagramme montré sur la *Figure I.7*, on peut constater une relation qualitative entre la stéréochimie des systèmes et leur fragilité : les liquides forts ont des liaisons essentiellement covalentes, donc orientées (ce sont souvent des structures tétraédriques), tandis que les liquides fragiles ont en général des liaisons moins fortes et peu directionnelles. Les liaisons covalentes sont plus fortes, ce qui entraîne une plus grande résistance de la structure à se modifier par l'effet de la température.

Le caractère fort ou fragile d'un système peut être quantifié par un indice de fragilité m , donné par la formule suivante :

$$m = \left(\frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g} \quad (\text{I.4})$$

qui est simplement la pente de la viscosité à $T = T_g$ dans la figure d'Angell. Les liquides fragiles sont ainsi caractérisés par un indice m important comme le salol ($m = 66$ [57]) ou l'Ortho-Terphenyl ($m = 82$ [57]) et les liquides forts par un faible indice m . La silice est par exemple l'un des verres présentant la fragilité la plus faible avec $m = 25$ [57].

1.6. Théorie de la rigidité

Compte tenu de leur nature désordonnée, la caractérisation structurale des verres n'a rien de simple et leur description microscopique n'est pas encore aboutie puisque la modélisation dépend très fortement du système considéré, de sa structure locale et de la manière dont cette dernière se connecte pour former un réseau.

La théorie de la rigidité a pour objectif de prédire des tendances quant à l'évolution des grandeurs macroscopiques en fonction de la composition. Elle ne repose que sur des arguments de topologie et de connectivité.

La théorie de la rigidité, développée par Phillips en 1979 [58, 59], était originellement dédiée aux verres covalents. Cette théorie proposait une interprétation microscopique de la facilité de formation des verres. Cette théorie repose uniquement sur la topologie du réseau.

Mattieux Bauchy a utilisé dans sa thèse [60] un modèle macroscopique illustrant cette théorie basé sur les treillis mécaniques.

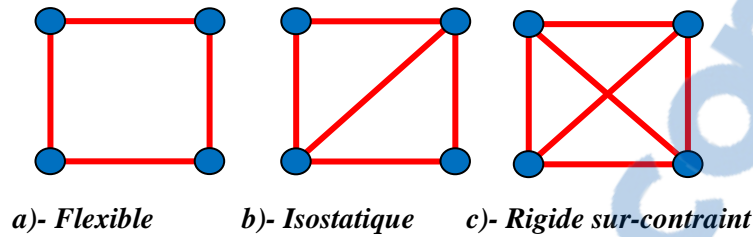


Figure 1.8. Schéma représentant les trois états de rigidité possibles d'un treillis mécanique

D'après le formalisme Lagrangien, un tel système peut présenter différents états de flexibilité en fonction du nombre de degrés de liberté des N nœuds et du nombre de contraintes auxquelles ces derniers sont soumis (c'est-à-dire les barres du treillis). L'objectif est de déterminer combien de déformations indépendantes du système sont possibles sans avoir besoin de fournir de l'énergie. Ces modes, de fréquence nulle, ont été nommés « *floppy modes* » par Thorpe [61], le nombre de ces modes f étant égal à la différence entre le nombre de degrés de liberté du système ($N_d = 2N$ en 2D, $3N$ en 3D) et le nombre de contraintes N_c .

$$f = 2N - N_c - 3 : \text{en 2D}$$

$$f = 3N - N_c - 6 : \text{en 3D}$$

Le dernier terme correspond aux degrés de liberté macroscopiques du système, qui doit être soustrait pour ne conserver que le nombre de déformations internes. Enfin, le critère de Maxwell permet de distinguer trois classes de systèmes:

- Si $f > 0$, le système est flexible et présente des modes de déformations internes. Le carré présenté sur la *Figure 1.8.a* peut ainsi être cisailé pour devenir un losange.
- Si $f < 0$, le système est rigide sur-contraint et toutes les contraintes ne sont plus indépendantes les unes des autres (c'est le critère que l'on impose généralement aux treillis mécaniques) (*Figure 1.8.c*).
- Si $f = 0$, le système est isostatique. Il suffit par exemple d'enlever une barre au réseau représenté sur la *Figure 1.8.b* pour qu'il redevienne flexible.

1.6.1. Contraintes dans les verres

Phillips [58, 59] propose d'appliquer la théorie de Maxwell aux réseaux vitreux en arguant du fait que l'aptitude à former un verre est maximale lorsque ce dernier est isostatique.

1. Dans l'analogie proposée par Phillips, initialement développée pour les systèmes non oxydes covalents comme les chalcogénures, les nœuds du treillis sont équivalents aux atomes du réseau et les barres mécaniques aux contraintes microscopiques auxquelles les atomes sont soumis. On considère généralement que les atomes d'un réseau sont soumis à deux types de contraintes à courte distance (*Figure I.9*) :

- Les contraintes radiales à 2 corps (α_{ij}) qui régissent l'étirement des liaisons chimiques entre les atomes (Bond Stretching ou BS),
- Les contraintes angulaires à 3 corps (β_{ijk}) qui caractérisent le balancement entre ces liaisons (Bond Bending ou BB).

Selon Phillips et Thorpe, les compositions optimales pour la formation de verre sont celles qui se rapprochent des réseaux isostatiques. En effet, d'après eux, dans le cas des compositions flexibles, les atomes peuvent facilement se réarranger pour relaxer vers l'état cristallin, dont l'énergie de configuration est inférieure. Au contraire, dans le cas des compositions sur-contraintes, les structures rigides peuvent facilement percoler au sein du réseau, ce qui peut également entraîner une cristallisation.

La suite du problème se résume donc à énumérer les contraintes auxquelles sont soumis les atomes, et à les comparer au nombre de degrés de liberté de ces derniers. A l'instar des treillis mécaniques, le réseau est respectivement qualifié de flexible, isostatique ou rigide sur-contraint si le nombre de contraintes est respectivement inférieur, égal ou supérieur au nombre de degrés de liberté. Cette théorie, la théorie des contraintes topologiques ou théorie de la rigidité, étant en tout point similaire à celle qui peut s'appliquer dans le cas des treillis mécaniques, nous qualifierons par la suite le dénombrement des contraintes à l'échelle moléculaire comme étant réalisé "à la Maxwell".

1.6.2. Le modèle des contraintes

Par ce modèle ou théorie, Phillips interprète les propriétés dynamiques des verres chalcogénures en termes de nombre moyen de coordination Z . Le modèle appelé aussi modèle de seuil mécanique, met en examen les contraintes qui gouvernent la structure aléatoire du réseau des verres chalcogénures qui présentent des liaisons covalentes. Ce modèle tente de relier la tendance de formation du verre avec les contraintes agissant sur le réseau. La structure du verre est optimisée au maximum lorsque le nombre de degrés de liberté (N_d) disponibles pour les atomes, est égale au nombre de contraintes (N_c) dans le réseau, i.e. $N_d = N_c$.

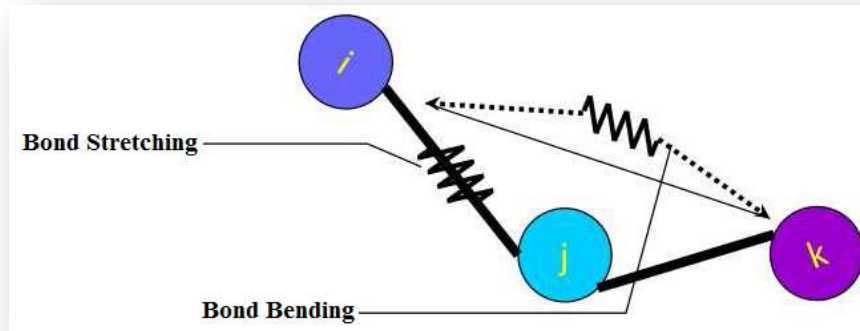


Figure I.9. Schéma représentant les contraintes radiales à 2 corps (Bond Stretching) et les contraintes angulaires à 3 corps (Bond Bending) s'appliquant dans les verres.

I.6.3. Dénombrement des contraintes

L'algorithme de dénombrement des contraintes a été introduit par Phillips [58, 59] puis étendu par Thorpe [62], Boolchand [62, 63] et Zhang [63, 64]. Il s'agit d'un modèle de type champ moyen, les fluctuations de coordinence étant par exemple négligées. En effet, dans le cadre de ce modèle, l'objectif est d'évaluer le nombre moyen de contraintes auxquelles sont soumis les atomes du réseau et de le comparer au nombre de degrés de liberté par atome (3 en 3D). Par la suite, seuls les réseaux 3D seront pris en compte.

Le nombre total de contraintes agissant sur le système est la somme des contraintes radiales (d'étirement de liaisons) et de celles angulaires (de leur flexion) (Figure I.9). En considérant un verre dont le réseau présente N atomes parmi lesquels N_z atomes ont Z liaisons par atome, le nombre total de contraintes qui agissent sur le système peut être écrit sous la forme :

$$N_{c,i} = \left(\frac{r_i}{2} \right) + (2r_i - 3) \quad (\text{I.5})$$

Le premier terme $N_{\alpha,i} = \frac{r_i}{2}$ dénote les contraintes d'étirement des liaisons en considérant qu'une liaison est partagée entre deux atomes voisins. Le deuxième terme (on ne considérant que les atomes de coordinence supérieure ou égale à 2) $N_{\beta,i} = 1 + 2(r_i - 2) = 2r_i - 3$ représente les contraintes de flexion des liaisons ou contraintes à 3 corps et correspondent aux angles formés par un atome central et ses plus proches voisins. Un atome de coordinence 2 présente une unique contrainte de balancement. Chaque liaison supplémentaire ajoutée à cet atome central nécessite

d'imposer 2 angles supplémentaires pour fixer son orientation, ce qui implique l'apparition de 2 nouvelles contraintes.

Le nombre de degrés de liberté N_d peut avoir la valeur de 1, 2 ou 3 pour l'espace 1D, 2D ou 3D respectivement.

1.6.4. Coordinance moyenne

Au final, si le réseau ne comporte que des atomes dont la coordinance est supérieure à 2, le nombre total de contraintes auxquelles est soumis un atome a pour expression :

$$N_{c,i} = \left(\frac{r_i}{2}\right) + (2r_i - 3) = \frac{5}{2}r_i - 3 \quad (\text{I.6})$$

Le nombre moyen de contraintes par atome s'exprime alors sous la forme :

$$n_c = \sum_i c_i N_{c,i} = \sum_i c_i \left(\frac{5}{2}r_i - 3\right) \quad (\text{I.7})$$

où $c_i = N_i/N$ est la fraction des atomes de type i . Par ailleurs, la coordinance moyenne \bar{r} des atomes au sein du réseau a pour expression :

$$\bar{r} = \sum_i c_i r_i \quad (\text{I.8})$$

Il est donc possible d'exprimer le nombre moyen de contraintes par atome en fonction de la coordinance moyenne :

$$n_c = \frac{5}{2}\bar{r} - 3 \quad (\text{I.9})$$

La fraction des *floppy modes* f par atome, modes de déformation du réseau à basse énergie, correspond alors à la différence entre le nombre de degrés de liberté (3 par atome en 3D) et le nombre de contraintes par atome n_c . On a donc :

$$f = \frac{3 - n_c}{3} = 2 - \frac{5}{6}\bar{r} \quad (\text{I.10})$$

Il apparaît donc que la coordinance moyenne au sein du réseau est un paramètre clé pour caractériser sa rigidité puisque que le nombre de contraintes et f ne dépendent que de ce

paramètre, ce résultat étant valable dans les réseaux ne contenant pas d'atomes de coordinence I et lorsque toutes les contraintes α (BS) et β (BB) sont intactes.

1.6.5. Seuil de rigidité

Il est possible d'estimer le seuil de rigidité du réseau, c'est-à-dire la coordinence moyenne \bar{r}_{iso} pour laquelle ce dernier sera isostatique. Ceci est vérifié lorsque le nombre de contraintes par atome est égal au nombre de degrés de liberté par atome (3 en 3D), ce qui se traduit par :

$$\frac{5}{2}\bar{r}_{iso} - 3 = 3 \text{ soit : } \bar{r}_{iso} = 2.4$$

Le réseau est donc respectivement flexible, isostatique ou sur-contraint lorsque sa coordinence moyenne est respectivement inférieure, égale ou supérieure à ce nombre magique de 2.4.

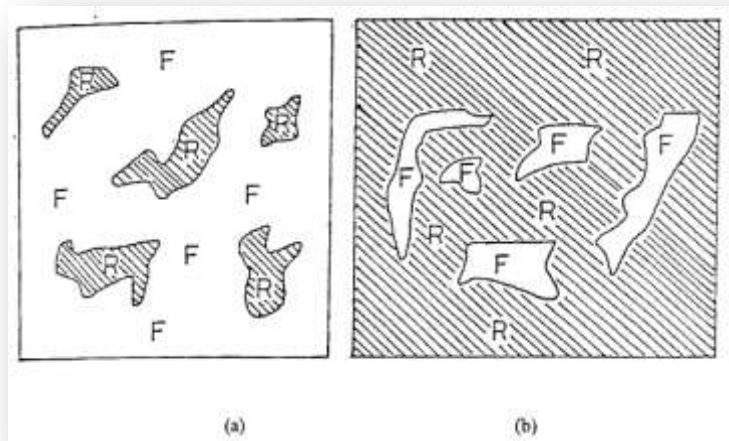


Figure I.10 Zones rigide (R) et souple (F) dans le réseau d'un : a) verre polymère, b) solide amorphe

La transition d'un réseau, d'un état moins contraint vers un état sur-contraint a été interprétée par Thorpe [65, 66] comme étant la percolation (pénétration) de rigidité dans un milieu non homogène contenant les deux régions (zones) rigides et souples à la fois. Selon Thorpe, il y a des zones vitreuses (ou îles), rigides réparties dans une région souple, comme montré sur la *Figure I.10*. Avec l'augmentation du nombre moyen de coordination, ces régions grossissent et s'interconnectent.

En d'autres termes, la région rigide commence la percolation et à $\bar{r} = 2.4$, le système se transforme en un solide amorphe mécaniquement rigide (*Figure I.10.b*).

Tanaka a modifié le concept de Phillips et Thorpe, en argumentant que l'ordre à moyenne portée doit aussi être considéré dans les conditions de contraintes d'équilibrage [67]. Il a assumé un matériau hypothétique ayant une maille plane établie dans un espace 3D. De par cette modification proposée, le terme de flexion de liaisons $(2r_i - 3)$ se réduit à $(r_i - 1)$. L'équation donnant le nombre de contraintes s'écrit alors sous la forme :

$$N_{c,i} = \left(\frac{r_i}{2}\right) + (r_i - 1) \quad (\text{I.11})$$

Ce qui donne une valeur du nombre moyen de coordination de $\bar{r} = 2.67$ pour les verres ayant une structure de couche. Ceci veut dire qu'un verre 2D possédant une structure en couches semble être fixé de manière stable dans un espace 3D si le nombre de coordination moyen du réseau vitreux est $\bar{r} = 2.67$.

1.6.5.a. Cas des atomes de coordinence 1

La précédente énumération n'est valable que pour les réseaux ne comportant pas d'atomes de coordinence **I** et ne peut donc pas être utilisée pour les systèmes présentant des atomes terminaux comme les halogènes [62]. Or, l'ajout d'alcalins au sein d'un réseau a tendance à entraîner sa dépolymérisation. Il est donc nécessaire de raffiner l'algorithme de comptage des contraintes pour tenir compte de ces atomes terminaux.

Les atomes de coordinence **I** ne partagent qu'une seule liaison avec leur plus proche voisin et subissent donc 1/2 contrainte α (BS) et 0 contraintes β (BB). Notons N_I le nombre d'atomes de coordinence **I**. Les équations **I.6** et **I.11** deviennent alors :

$$N_{c,i} = \frac{5}{2} r_i - 3 + \frac{N_I}{N} \quad (\text{I.12})$$

et donc :

$$\bar{r}_{iso} = 2.4 - 0.4 \frac{N_I}{N} \quad (\text{I.13})$$

Ainsi, la présence d'atomes de coordinence **I** entraîne un déplacement du seuil de rigidité, la coordinence moyenne du verre isostatique étant abaissée.

Exemples d'énumération des contraintes

GeSe : Le réseau du verre Ge_xSe_{1-x} comme tous les iso-structuraux (Si_xSe_{1-x} , Ge_xS_{1-x} ou Si_xS_{1-x}) est d'un point de vue topologique relativement semblable à celui de la silice dans le sens où il est

constitué de Ge tétraédriques (à 4 voisins) reliés par des Se à deux voisins. Le dénombrement des contraintes au sein de ce réseau est résumé dans le *Tableau I.4*.

Tableau I.4. Estimation du nombre de contraintes agissant sur les atomes du système Ge_xSe_{1-x}

Atome	Nombre	Coordinance	N_α	N_β	$N_c = N_\alpha + N_\beta$	Contraintes
Ge	x	4	2	5	7	$7x$
Se	$1-x$	2	1	1	2	$2-2x$
Total	1					$2+5x$

Le seuil de rigidité est obtenu lorsque le nombre de contraintes par atome est égal au nombre de degrés de liberté :

$$2 + 5x_{iso} = 3 \quad \text{soit } x_{iso} = 0.2$$

Le système Ge_xSe_{1-x} va donc présenter une transition de rigidité flexible-rigide pour un ajout de 20% d'atomes Ge.

AsSe : Contrairement à celle du système Ge-Se, la topologie des verres As_xSe_{1-x} ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique. Pour cette première énumération des contraintes dans ce système, prenons pour base le modèle structural suivant : les chaînes d'atomes Se sont reliées les unes aux autres par des unités pyramidales $AsSe_{3/2}$. Le dénombrement des contraintes découlant de ce modèle est résumé dans le *Tableau I.5*.

Tableau I.5. Estimation du nombre de contraintes agissant sur les atomes du système As_xSe_{1-x}

Atome	Nombre	Coordinance	N_α	N_β	$N_c = N_\alpha + N_\beta$	Contraintes
As	x	3	$3/2$	3	$9/2$	$9x/2$
Se	$1-x$	2	1	1	2	$2-2x$
Total	1					$2+5x/2$

Le seuil de rigidité est obtenu pour :

$$2 + \frac{5}{2}x_{iso} = 3 \quad \text{soit } x_{iso} = 0.4$$

Remarque : La transition de rigidité dans ce système est expérimentalement observée à $x = 0.23$, ce qui semble impliquer que le modèle structural ayant servi de base au dénombrement ci-dessus n'est pas complet.

SiO_2 : La silice étant l'analogue en composition de $GeSe_2$, il semble à première vue possible d'utiliser directement le nombre de contraintes obtenu dans le système Ge_xSe_{1-x} pour $x = \frac{1}{3} = 0.33 > x_{iso} (x_{iso} = 0.20)$. Selon un tel dénombrement, le réseau de la silice serait donc rigide sur-contraint, ce qui entre en compétition avec le fait expérimental selon lequel la silice peut facilement être vitrifiée. Cette apparente contradiction a été levée par Zhang et al. [63] en affirmant que la contrainte BB associée à l'angle inter-tétraédrique Si-O-Si devait être considérée comme étant brisée.

En effet, si les distributions angulaires sont très piquées dans les chalcogénures [68], l'ionicité des liaisons Si-O dans la silice en réduit le caractère directionnel [69]. De plus, la température de transition vitreuse de la silice étant beaucoup plus élevée que celles des chalcogénures (entre 300 et 500 K pour les chalcogénures contre 1450 K pour la silice), il est légitime de penser que la contrainte BB inter-tétraédrique est thermiquement brisée à cette température. L'énumération des contraintes tenant compte de cette modification de l'algorithme général est résumée dans le *Tableau I.6*.

Tableau I.6. Estimation du nombre de contraintes agissant sur les atomes du système SiO_2

Atome	Nombre	Coordinance	N_α	N_β	$N_c = N_\alpha + N_\beta$	Contraintes
Si	1	4	2	5	7	7
O	3	2	1	0	1	2
Total	3					9

La contrainte BB associée aux atomes O est supposée brisée. Le nombre de contraintes par atome est donc égal à $N_c = 9/3 = 3$. Le réseau de la silice est donc isostatique, ce qui est en accord avec sa facilité à vitrifier. Nous voyons ainsi que, pour certains systèmes, l'algorithme général de dénombrement des contraintes doit être raffiné.

Na_2O , SiO_2 : L'ajout d'atomes de sodium (ou d'un autre alcalin $M = Li, K$) dans le réseau entraîne l'apparition d'atomes d'oxygène non-pontant (NBOs), ce qui induit une dépolymérisation

du réseau et donc une baisse de sa coordinence moyenne, rendant ainsi le réseau plus flexible. Le réseau de silice étant initialement isostatique, aucune transition de rigidité ne semblerait être possible dans le système $(Na_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$. Cependant, ce système montre une transition de rigidité à $x = 0.20$. Une telle transition n'est possible que si la contrainte BB de l'angle inter-tétraédrique initialement brisée à $x = 0$ (dans la silice) est restaurée dans le silicate de sodium. Une première justification est proposée comme suit [63] : dans la gamme de compositions où ce système peut être facilement vitrifié, la température de transition vitreuse est bien inférieure à celle de la silice (1450 K pour la silice contre environ 800 K pour le silicate de sodium). A cette température, la contrainte angulaire BB associée aux atomes d'oxygène pontant ne peut donc plus être considérée comme brisée. Le dénombrement des contraintes qui en découlent sont résumés dans le *Tableau I.7*.

Contrairement au cas de la silice, les atomes d'oxygène doivent être divisés en une population d'atomes d'oxygène pontant (BOs) et d'atomes d'oxygène non-pontant (NBOs) car ces deux espèces ne subissent pas les mêmes contraintes.

Tableau I.7. Estimation du nombre de contraintes agissant sur les atomes du système silicate de sodium

<i>Atome</i>	<i>Nombre</i>	<i>Coordinence</i>	N_α	N_β	$N_c = N_\alpha + N_\beta$	<i>Contraintes</i>
<i>Si</i>	$1-x$	4	2	5	7	7
<i>O</i>	$2-x$	2				
<i>Na</i>	$2x$	1	1/2	0	1/2	x
<i>BO</i>	$2-3x$	2	1	1	2	$4-6x$
<i>NBO</i>	$2x$	2	1	0	1	$2x$
<i>Total</i>	3					$11-10x$

Le seuil de rigidité théorique est donc estimé pour :

$$11 - 10x_{iso} = 3 \times 3 = 9 \quad \text{soit } x_{iso} = 0.20$$

Ce qui correspond au seuil de rigidité observé expérimentalement (en tenant en compte la température).

Tableau I.8. Preuves expérimentales de transitions de rigidité dans les verres

Propriété	Méthode	Résultat	Auteur et Réf.
Élasticité acoustique	Module ultrasonique	Faible preuve d'une anomalie pour C_{11} et C_{44} dans GeSeSb	Sreeram et al. [70]
Élasticité acoustique	Diffusion Brillouin	Grande variation de ω_{LA} avec \bar{r} à faible P. Grande baisse de ω_{LA} avec P près de $\bar{r} = 2.46$ dans GeSe	Sooryakumar [71]
Élasticité optique	Diffusion Raman	Seuil vibrationnel à $\bar{r} = 2.40 - 2.46$ dans GeSe	Feng [72] et Boolchand [73]
Flux de chaleur cinétique	MDSC	Seuil dans le flux de chaleur non réversible à $\bar{r} = 2.40 - 2.46$ dans GeSe	Feng [72]
Énergie d'activation de la relaxation des contraintes	DMA	Large minimum près de $\bar{r} = 2.40$ dans GeSeAs	Bohmer et al. [74]
Énergie d'activation de la viscosité	DMA	Minimum près de $\bar{r} = 2.40$ dans AsSe	Tatsumisago et al. [75]
Expansion thermique	DMA	Minimum près de $\bar{r} = 2.40$	Senapati et al. [76]
Volume molaire	DMA	Minimum près de $\bar{r} = 2.40$ dans GeSe	Feltz et al. [77] et Feng et al. [72]
Modes floppy	Diffusion neutron	Rupture de pente de l'inertie du mode à 5 meV dans g-Se	Kamitakahara et al. [78]
Premier et second moment inverse du VDOS	Spectroscopie Lamb-Mossbauer	Seuil de $\langle \omega^{-1} \rangle$ à $\bar{r} = 2.40$ dans GeSe, dans $(Na_2O)_x (TeO_2)_{1-x}$ à $x = 0.18$ et seuil de $\langle \omega^{-1} \rangle$ et $\langle \omega^{-2} \rangle$ à $\bar{r} = 2.42$ dans GeTe.	Boolchand et al. [79] et Zhang et al. [63]
Dimensionnalité du réseau	Exposant fractionnel Kohlraush	Saturation de β à $\bar{r} > 2.40$ dans GeAsSe	Bohmer et al. [74]
Transition métal-isolant	Résistivité avec la pression	Rupture de pente de P_T à $\bar{r} > 2.40$ dans GeSe	Asokan et al. [80]
Morphologie réseau	Spectroscopie Mossbauer	Maximum local des intensités des sites à $\bar{r} = 2.46$ dans GeSe	Bresser et al. [81]

Les manifestations expérimentales du seuil de rigidité à $\bar{r}_{iso} = 2.40$ sont nombreuses, tant par la diversité des grandeurs présentant un changement de comportement au voisinage de ce seuil que par la variété des systèmes abordés. En effet, la théorie des contraintes a connu ses premiers succès en s'intéressant aux chalcogénures, où l'interaction covalente contraint les atomes essentiellement via des liaisons et des angles. Elle a ensuite été étendue aux oxydes [64, 82], aux verres métalliques [83] et aux protéines [84, 85]. Le *Tableau 1.8* regroupe un certain nombre de grandeurs physiques dont le comportement montre une anomalie au voisinage de la coordinence moyenne de $\bar{r} = 2.40$.

1.6.6. Mouvements segmentaires [86]

Bien que ces modèles puissent prédire les seuils stœchiométriques pour les propriétés élastiques et structurales des verres comme le volume molaire ou la tendance à former un verre pour une description quantitative de la dépendance de la température de transition vitreuse d'un matériau sur sa composition, d'autres approches sont nécessaires. Une approche assez basique donnée par Tanaka [87] débute par une équation Arrhenius de la viscosité d'un liquide :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (\text{I.14})$$

En assumant que la fluidité des liquides est due aux mouvements segmentaires de polymère ou de chaînes de chalcogène ou alors des mouvements de glissement de couches déformées, il identifie la température de transition vitreuse avec l'événement de gel des liaisons de Van-Der-Waals de congélation dans le matériau. Il écrit donc l'énergie d'activation E de l'équation précédente sous la forme:

$$E \cong E_0 \cdot n^{\bar{r}-1} \quad (\text{I.15})$$

E_0 décrit la force des liaisons de Van-De-Waals par atome et $n^{\bar{r}-1}$ le nombre des atomes liés appartenant à chaque unité. A la température de transition vitreuse T_g avec une viscosité η_g , les équations donnent :

$$\ln\left[\frac{k_B T_g}{E_0} \cdot \ln \frac{\eta_g}{\eta_0}\right] \cong (\bar{r} - 1) \cdot \ln(n) \quad (\text{I.16})$$

c.-à-d. une proportionnalité entre $\ln(T_g)$ et le nombre moyen de coordination \bar{r} . Dans son travail, Tanaka ajuste linéairement les températures T_g expérimentales obtenues pour un nombre de composés chalcogénures et organiques pour aboutir à l'équation :

$$\ln(T_g) \cong 1.6\bar{r} + 2.3 \quad (\text{I.17})$$

1.6.7. L'équation de Gibbs-DiMarzio

Gibbs et DiMarzio ont trouvé une formule pour décrire la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la composition du matériau [86, 88]. Leur théorie était basée sur la mécanique statistique au lieu de l'approche cinétique. Ils ont décrit la transition vitreuse de certains polymères par la réticulation des longues chaînes d'une certaine longueur et la rigidité. Le mécanisme de relaxation des contraintes a été identifié par le déplacement d'une chaîne au-dessus d'une autre. Ce qui nécessite une certaine énergie thermique pour les liaisons des chaînes et un volume libre suffisant offrant des sites libres pour les atomes des chaînes. Le résultat de ce modèle donne une température de transition vitreuse de la forme :

$$T_g = \frac{T_0}{1 - \kappa X} \quad (\text{I.18})$$

où T_0 représente la température de transition vitreuse de la chaîne parent non-réticulée, κ une constante et X la densité des chaînes réticulées dans le matériau. Ce modèle marche bien pour les longues chaînes alors que pour les verres ayant un haut degré de réticulation il n'était pas applicable.

1.6.8. L'équation modifiée de Gibbs-DiMarzio

Plus tard, Varshneya [89] modifia la loi de Gibbs-DiMarzio dans le but d'inclure la réticulation en termes de nombre de coordination moyen pour les verres chalcogénures. Pour cela, la densité X est redéfinie comme étant la coordination du chalcogène, c.-à-d. **2** :

$$T_g = \frac{T_0}{1 - \beta(\bar{r} - 2)} \quad (\text{I.19})$$

avec β un paramètre relatif au système considéré. Avec cette équation, il est bien possible d'ajustement de l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'augmentation du nombre de coordination moyen est bien pour plusieurs composés riches en chalcogène, comme GeSbSe, GeSbSeAsTe ... Ainsi, ayant la valeur du paramètre β pour un verre, on peut facilement être capable de prédire sa température de transition vitreuse T_g en fonction du nombre \bar{r} .

1.6.9. Théorie d'agglomération statistique

La relation empirique de Gibbs-DiMarzio était bien adaptée aux verres covalents, et pour la fonder théoriquement, Kerner et Micoulaut [90, 91] ont développé la théorie dite d'agglomération statistique, démontrant ainsi que la température de transition vitreuse T_g peut être déterminée par une loi simple (pente d'équation) et ceci pour des systèmes amorphes binaires peu modifiés comme le Ge_xSe_{1-x} avec $x \ll 0.1$:

$$\left[\frac{dT_g}{dx} \right]_{x=0, T_g=T_0} = \frac{T_0}{\ln \left[\frac{r_B}{2} \right]} \quad (\text{I.20})$$

Dans cette théorie, et pour un système chalcogène binaire $A_{1-x}C_x$ la variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction du nombre de coordination moyen est décrite par l'équation:

$$\left[\frac{dT_g}{d\bar{r}} \right]_{\bar{r}=r_C} = \frac{T_0}{(r_A - r_C) \ln \left[\frac{W_{AC}}{2W_{CC}} \right]} \quad (\text{I.21})$$

Cette variation est entièrement contrôlée par la connectivité du système (les coordinances du chalcogène et du modificateur r_C et r_A respectivement). Pas de contributions thermique ni cinétique ni même les énergies des liaisons. Au lieu de tout cela, l'entropie du réseau ΔS_{AC} qui est basée sur les nombres de façons équivalentes dont les atomes A et C peuvent être liés pour former les liaisons $A-C$ et $C-C$, fait partie du dénominateur de l'équation **I.21**.

$$\Delta S_{AC} = \ln \left(\frac{W_{AC}}{2W_{CC}} \right) = \ln \left(\frac{2r_A r_C}{2r_C^2} \right) = \ln \left(\frac{r_A}{r_C} \right) \quad (\text{I.22})$$

En substituant dans l'équation **I.21** on obtient :

$$\left[\frac{dT_g}{d\bar{r}} \right]_{\bar{r}=r_C} = \frac{T_0}{(r_A - r_C) \ln \left(\frac{r_A}{r_C} \right)} \quad (\text{I.23})$$

Le développement de Taylor de l'équation de Gibbs-DiMarzio au premier ordre pour un chalcogène pur ($\bar{r} = r_C$) donne une dépendance linéaire du nombre de coordination moyen \bar{r} :

$$T_g \cong T_0 \left[1 + \beta (\bar{r} - 2) \right] \quad (\text{I.24})$$



En comparant la pente de cette droite avec l'équation **I.23**, on peut identifier le paramètre β comme étant:

$$\beta \cong \frac{1}{(r_A - r_C) \cdot \ln\left(\frac{r_A}{r_C}\right)} \quad (\text{I.25})$$

La dernière équation s'exprime plus facilement connaissant $r_C = 2$:

$$\beta \cong \frac{1}{(r_A - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_A}{2}\right)} \quad (\text{I.26})$$

ce qui donne :

$$\frac{1}{\beta} = (r_A - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_A}{2}\right) \quad (\text{I.27})$$

Une comparaison de la pente calculée par cette théorie avec les résultats expérimentaux pour les systèmes Si_xTe_{1-x} , Ge_xTe_{1-x} , Ga_xTe_{1-x} , As_xS_{1-x} , Ge_xSe_{1-x} , Si_xSe_{1-x} , As_xSe_{1-x} et P_xSe_{1-x} pour x proche de zéro, a été faite et les résultats étaient très proches [91, 92].

La détermination du paramètre β par l'équation **I.25** n'est pas seulement applicable pour les systèmes binaires seulement mais elle peut être étendue pour des systèmes ternaires ou quaternaires ... [92]

Prenons comme exemple un système ternaire ABC (par exemple $A_{1-x-y}B_xC_y$, avec A étant le chalcogène). Les coordinances étant $r_A=2$, r_B et r_C , on peut écrire le nombre de coordination moyen : $\bar{r} = x.r_B + y.r_C + 2(1 - x - y)$.

On peut calculer la dérivée par rapport à la température de transition vitreuse :

$$\frac{d\bar{r}}{dT_g} = (r_B - 2) \cdot \frac{dx}{dT_g} + (r_C - 2) \cdot \frac{dy}{dT_g} \quad (\text{I.28})$$

et voir la limite quand $\bar{r} \approx 2$ (c.-à-d. quand $T_g \approx T_0$, $x = 0$ et $y = 0$). On pourra toujours identifier la dérivée du développement de Taylor au premier ordre de la loi de Gibbs-DiMarzio avec le second membre de l'équation **I.28** où les quantités $\frac{dx}{dT_g}$ et $\frac{dy}{dT_g}$ ont la forme présentée dans

l'équation **I.20**. On obtient alors l'expression analytique du paramètre β pour un système amorphe ternaire :

$$\frac{1}{\beta} = (r_B - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_B}{2}\right) + (r_C - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_C}{2}\right) \quad (\text{I.29})$$

Pour un système contenant N différentes espèces d'atomes ayant les coordinances r_i on aura la somme des $N-1$ contributions $(r_i - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_i}{2}\right)$ pour obtenir la valeur théorique de β .

$$\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^{N-1} (r_i - 2) \cdot \ln\left(\frac{r_i}{2}\right) \quad (\text{I.30})$$

Exemples :

- Pour le système binaire GeSe, la coordinance de Ge est 4, ainsi :

$$\frac{1}{\beta} = (4 - 2) \cdot \ln \frac{4}{2} = 2 \ln 2 = 1.39 \text{ et donc: } \beta = 0.72$$

- Pour le ternaire GeTeSb, les coordinances sont 4 pour Ge et 3 pour Sb, ainsi:

$$\frac{1}{\beta} = (4 - 2) \cdot \ln \frac{4}{2} + (3 - 2) \cdot \ln \frac{3}{2} = 2 \ln 2 + \ln \frac{3}{2} = 2.42 \text{ et donc: } \beta = 0.41$$

- Pour le quaternaire SiAsGeTe, les coordinances sont 4, 3 et 4 respectivement, ainsi:

$$\frac{1}{\beta} = 3 \ln 2 + \ln 3 \text{ et donc: } \beta = 0.31$$

Les valeurs trouvées ainsi sont en parfaite corrélation avec les valeurs expérimentales. Le *Tableau I.9* regroupe d'autres exemples comparés aux résultats expérimentaux.

Tableau I.9. Comparaison entre les valeurs prédites β_{pr} et les valeurs expérimentales β_{exp} pour certains systèmes vitreux

Système	β_{pr}	β_{exp}	Référence
<i>Ge-Se</i>	0.72	0.72	[90]
<i>Ge-S</i>	0.72	0.73	[90]
<i>SI-Se</i>	0.72	0.81	[90]
<i>Ge-Sb-Se</i>	0.56	.66	[93]
<i>Ga-Ge-Se</i>	0.56	0.55	[94]
<i>Ga-Ge-S</i>	0.56	0.59	[95]
<i>As-Sb-Se</i>	1.23	1.17	[95]
<i>Al-P-Se</i>	0.32	0.21	[26]
<i>Ge-Sb-Te-Se</i>	0.56	0.55	[93]
<i>Si-As-Ge-Te</i>	0.31	0.30	[27]
<i>Ge-Sb-As-Te-Se</i>	0.45	0.55	[93]

1.6.10. Transition vitreuse et énergie de liaison

Dans la prédiction de la température de transition vitreuse, les modèles précédents ne font pas la distinction entre les éléments du même groupe (par exemple Te de Se) à l'exception de l'équation de Gibbs-DiMarzio valable pour les composés riches en chalcogène qui relie cette température T_g à différentes T_0 selon le chalcogène parent. Cette limite a été contournée par Tichy et Ticha [96, 97]. Ils ont débuté par le concept que partant de basses températures pour atteindre la transition vitreuse, une barrière énergétique doit être dépassée et qui représente deux étapes de ramollissement : la première étant la création d'entités mobiles en brisant le réseau, et la seconde étant la réorientation de ces entités pour les mouvoir. En supposant que la première étape est dominante, la barrière d'activation est assumée être proportionnelle à l'énergie moyenne des liaisons \bar{E} , qui dépend du nombre de coordination moyen, du type des liaisons, du degré de réticulation et des énergies des liaisons.

Pour déterminer la nature ou le type des liaisons chimiques présentes dans le matériau étudié, on peut, conformément à Tichy et Ticha utiliser un paramètre r , défini comme étant le rapport

entre le nombre de liaisons covalentes possibles pour les atomes chalcogènes et le nombre de liaisons possibles pour les atomes non chalcogènes. Ainsi, trois possibilités se présentent :

Pour $r = 1$; le système est à composition stœchiométrique et seules des liaisons hétéropolaires sont présentes.

Pour $r > 1$; le système est enrichi en élément chalcogène : des liaisons hétéropolaires, mais aussi chalcogène-chalcogène sont présentes.

Pour $r < 1$; le système est appauvri en chalcogène, et seules des liaisons hétéropolaires et métal-métal sont présentes.

Par exemple, dans le cas du système (*GeSbTe*) :

$$r = \frac{2z(Te)}{4x(Ge) + 3y(Sb)} \quad (I.31)$$

où x , y et z sont les fractions atomiques et 4, 2 et 2 les coordinances du Ge, Sb et Te respectivement, le paramètre r prend des valeurs supérieures à 1, étant riche en tellure Te.

En considérant un système binaire A_xB_{1-x} , où A et B sont des atomes appartenant par exemple aux colonnes a et b du tableau périodique respectivement, et x représente une variable de concentration normalisée. On doit estimer les fractions des liaisons présentes $A-A$, $B-B$ et $A-B$. Le modèle "*Random Covalent Network : RCN*" estime ces fractions de manière purement statistique i.e., différents types de liaisons sont considérés comme étant également probables et aussi néglige les énergies relatives des liaisons. La distribution des liaisons est déterminée par les coordinations locales des atomes A et B ainsi que par leur concentration x . Ainsi, les liaisons $A-A$, $B-B$ et $A-B$ sont également préférées pour toutes les compositions sauf pour $x=0$ et $x=1$. Dans le modèle de réseau covalent ordonné chimiquement (*Chemically Ordered Covalent Network : COCN*) les énergies des liaisons sont prises en compte. Thermodynamiquement, les liaisons $A-B$ sont préférées par rapport aux liaisons $A-A$ et $B-B$. Alors, pour toutes les compositions, les liaisons $A-B$ sont maximisées en premier et ensuite les liaisons $A-A$ et $B-B$ sont favorisées en dépend des concentrations de A et B.

Les énergies de chacune des liaisons présentes dans les verres chalcogénures peuvent être calculées à partir de la relation de Pauling [98]:

$$E_{A-B} = (E_{A-A} + E_{B-B})^{0.5} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (I.32)$$

où E_{A-A} et E_{B-B} sont les énergies des liaisons homopolaires et χ_A et χ_B sont les électronégativités des atomes A et B .

Selon le modèle *COCN*, il existe une composition critique définie par $x_c = \frac{r_B}{r_A + r_B}$ où r_A et r_B sont les coordinations respectives des atomes A et B .

Par exemple, pour le système Ge_xSe_{1-x} , la composition critique est $GeSe_2$, alors que pour le système As_xSe_{1-x} , la composition critique est As_2Se_3 . A ces compositions, des variations anormales de plusieurs propriétés physiques sont reportées. Les statistiques des liaisons obtenues en se basant sur les modèles de réseaux continu aléatoire (*Continuous Random Network Model RCN [23]*) et *COCN* pour les alliages V-VI et IV-VI sont représentées sur la *Figure I.11*.

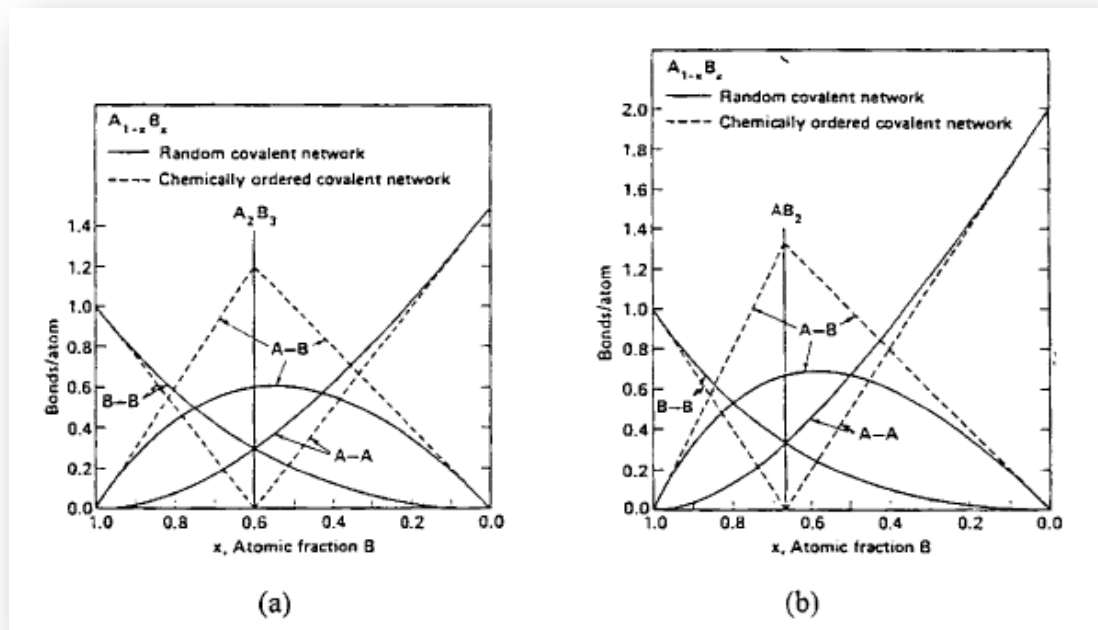


Figure I.11. Comptage statistique des liaisons pour : a) alliage 3-2, b) alliage 4-2

L'énergie moyenne peut être calculée par la relation proposée par Tichy et al. :

$$\bar{E} = E_{cl} + E_{rm} \tag{I.33}$$

où E_{cl} représente la contribution des liaisons fortes et donnée par la relation :

$$E_{cl} = P_r \cdot D_{hb} \tag{I.34}$$

Dans cette relation P_r est le degré de réticulation, avec :

$$P_r = \frac{xr_A + yr_B}{x + y + z} \quad (\text{II.35})$$

Alors que D_{hb} représente l'énergie de liaisons hétéropolaires proposée comme étant :

$$D_{hb} = \frac{xr_A E_{A-C} + yr_B E_{B-C}}{xr_A + yr_B} \quad (\text{I.36})$$

Le terme E_{rm} désigne la contribution des liaisons faibles se formant après la maximisation des liaisons fortes, et donné par :

$$E_{rm} = \frac{2(0.5\bar{r} - P_r)}{\bar{r}} E_{C-C} \quad (\text{I.37})$$

La comparaison de la température de transition vitreuse T_g avec cette énergie moyenne de plusieurs verres chalcogénures, binaires et ternaires a conduit à une relation empirique linéaire entre les deux grandeurs de la forme :

$$T_g \cong 311 \frac{K}{eV} \cdot (\bar{E} - 0.9eV) \quad (\text{I.38})$$

Il faut noter aussi que Lonkhorst [99] proposa un autre modèle pour prédire la température de transition vitreuse mais plutôt basé sur l'enthalpie moyenne d'atomisation H des matériaux et qui a donné de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux.

L'enthalpie moyenne d'atomisation $H(A-B)$ à température et pression normales pour un système binaire (AB) a été proposée par Pauling comme étant la somme de l'enthalpie de formation ΔH et les chaleurs d'atomisation H_S^A et H_S^B correspondant aux énergies moyennes de liaisons homopolaires des deux atomes A et B , respectivement :

$$H(A-B) = \Delta H + \frac{1}{2}(H^A + H^B) \quad (\text{I.39})$$

Le premier terme de l'équation est proportionnel au carré de la différence des électronégativités des deux atomes :

$$\Delta H \propto (\chi_A + \chi_B)^2 \quad (\text{I.40})$$

Pour les systèmes ternaires et plus, l'enthalpie moyenne d'atomisation H_s est définie pour un composé $A_xB_yC_z$ comme une mesure directe de l'énergie de cohésion et par conséquent de la force de liaison, et donnée par :

$$H = \frac{xH^A + yH^B + zH^C}{x + y + z} \quad (\text{I.41})$$

La comparaison des températures de transition vitreuses expérimentales de certains matériaux avec leurs enthalpies d'atomisation calculées a révélé une proportionnalité ajustée par l'équation suivante :

$$T_g = 3.44 \frac{\frac{K}{kJ}}{\frac{mol}{}} \cdot H - 480K \quad (\text{I.42})$$

qui peut s'écrire sous la forme:

$$T_g = 332 \frac{\frac{K}{eV}}{\frac{atom}}{} \cdot H - 480K \quad (\text{I.43})$$

ou alors:

$$T_g = 332 \frac{\frac{K}{eV}}{\frac{atom}}{} \cdot \left(H - 1.45 \frac{eV}{atom} \right) \quad (\text{I.44})$$

Le *Tableau I.10* regroupe les valeurs calculées par ce modèle.

Tableau I.10. Températures de transition vitreuses et enthalpies totales d'atomisation de trois compositions du système *GeSbTe* calculées par le modèle de Lankhorst.

<i>Matériau</i>	T_g (K)	H (kJ/mol)
$Ge_1Sb_2Te_4$	350	241
$Ge_2Sb_2Te_5$	384	251
$Ge_4Sb_1Te_5$	464	274

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE

- [1] D.A.T. D. C. Boyd, Glass, 3rd Edition Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1980.
- [2] R.W. Douglas, S. Frank, A history of glass smaking, GT Foulis & co., 1972.
- [3] C. Zerwick, A Short History of Glass, H. N. Abrams Inc., New York, 1990.
- [4] C. Bray, Dictionary of glass: materials and techniques, University of Pennsylvania Press, 2001.
- [5] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, 114, Masson, Paris, 1982.
- [6] A. Bellemare, Progress in Quantum Electronics, 27 (2003) 211-266.
- [7] J. Canning, Optics and lasers in engineering, 44 (2006) 647-676.
- [8] E. Chillice, E. Rodriguez, A. Neves, W. Moreira, C. César, L. Barbosa, Optical Fiber Technology, 12 (2006) 185-195.
- [9] K. Grattan, T. Sun, Sensors and Actuators A: Physical, 82 (2000) 40-61.
- [10] W.-P. Lin, H.H. Chien, in: Transparent Optical Networks, 2007. ICTON'07. 9th International Conference on, IEEE, 2007, pp. 12-15.
- [11] P.J. Moore, Z.J. Chaboyer, G. Das, Optical Fiber Technology, 15 (2009) 377-379.
- [12] P. Nandi, G. Jose, Optical Fiber Technology, 14 (2008) 275-280.
- [13] K. Oh, S. Yoo, U.-C. Ryu, S. Kim, U.-C. Paek, D.B. Soh, J.K. Sahu, J. Nilsson, Optical Fiber Technology, 12 (2006) 297-304.
- [14] Z. Xiong, T. Chen, Optical Fiber Technology, 13 (2007) 81-84.
- [15] R. Haase, Thermodynamics of irreversible processes, Addison-Wesley, 1968.
- [16] H. Scholze, Le verre: nature, structure et propriétés, Institut du verre, 1980.
- [17] F.J.e. al., Springer Science + Business Media, LLC (2008).
- [18] C.B. Carter, M.G. Norton, Ceramic materials: science and engineering, Springer Science & Business Media, 2007.
- [19] Z. Lu, Y. Liu, C.T. Liu, Evaluation of Glass-Forming Ability, in: Bulk Metallic Glasses, Springer, 2008, pp. 87-115.
- [20] B. Dubois, in, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 1984.
- [21] H. Rawson, Inorganic glass-forming systems, Academic press London, 1967.
- [22] V. Goldschmidt, Oslo I, Mat-Naturvidensk Kl, 8 (1926).
- [23] W.H. Zachariasen, Journal of the American Chemical Society, 54 (1932) 3841-3851.
- [24] W. Vogel, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2 24-25.
- [25] Z.K. B. E. Warren, Mineral. Petrogr., 86 (1933) 349.
- [26] C. Hudalla, B. Weber, H. Eckert, Journal of Non-Crystalline Solids, 224 (1998) 69-79.
- [27] M. El-Fouly, A. Maged, H. Amer, M. Morsy, Journal of materials science, 25 (1990) 2264-2266.
- [28] A.G. Smekal, Journal of the Society of Glass Technology, 35 (1951) 392-395.

- [29] J. Stanworth, *J. Soc. Glass Technol*, 32 (1948) 154-172.
- [30] J. Stanworth, (1952).
- [31] J. Stanworth, *Nature*, 169 (1952) 581.
- [32] K.H. Sun, *Journal of the American Ceramic Society*, 30 (1947) 277-281.
- [33] H. Rawson, *Inorganique glass forming systems*, Academic Press, 1967.
- [34] J. PHALIPPOU, *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, 7 (2001) AF3600. 3601-AF3602. 3615.
- [35] S.R. Elliott, *Nature*, 354 (1991) 445-452.
- [36] A. Zakery, S. Elliott, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 1-12.
- [37] G. Dewulf, *Revue d'Optique Théorique et Instrumentale*, 33 (1954) 513-518.
- [38] W.A. Fraser, *Journal of Optical Society of America*, 48 (1953) 823.
- [39] F. Fredrich, *Physical Review* 78 (1950) 643.
- [40] F. Fredrich, *Journal of Optical Society of America*, 48 (1953) 1153.
- [41] A.R. Hilton, C.E. Jones, M. Brau, *Infrared Physics*, 4 (1964) 213-221.
- [42] B. Kolomiets, *physica status solidi (b)*, 7 (1964) 359-372.
- [43] A. Savage, *Comptes Rendus, VII Int. Congress on Glass, Brussels*, 1965.
- [44] A. Savage, S. Nielsen, *Phys. Chem. Glasses*, 5 (1964) 82-86.
- [45] J. Savage, S. Nielsen, *Infrared Physics*, 5 (1965) 195-204.
- [46] J. Savage, *Infrared optical materials and their antireflection coatings Bristol: Hilger*, 1 (1985).
- [47] V.F. Kokorina, *Glasses for infrared optics*, CRC press, 1996.
- [48] J. Gonzalez-Hernandez, B. Chao, D. Strand, S. Ovshinsky, D. Pawlik, P. Gasiorowski, *Applied physics communications*, 11 (1992) 557-581.
- [49] C.A. Angell, *Science*, 267 (1995) 1924-1935.
- [50] C. Angell, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49 (1988) 863-871.
- [51] C. Angell, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131 (1991) 13-31.
- [52] M.I. Ojovan, W.E. Lee, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 3803-3810.
- [53] G.S. Fulcher, *Journal of the American Ceramic Society*, 8 (1925) 339-355.
- [54] G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156 (1926) 245-257.
- [55] H. Vogel, *Phys. Z.*, 22 (1921) 645-646.
- [56] C. Angell, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102 (1988) 205-221.
- [57] K.U.H.e.V.N.N. E. Rossler, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223 (1998) 207-222.
- [58] J.C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979) 153-181.
- [59] J. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 43 (1981) 37-77.
- [60] M. Bauchy, M. Micoulaut, *These, Contraintes topologiques et rigidité dans les verres*, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [61] F. Galeener, M. Thorpe, *Physical Review B*, 28 (1983) 5802.

- [62] P. Boolchand, M. Thorpe, *Physical Review B*, 50 (1994) 10366.
- [63] M. Zhang, P. Boolchand, *Science*, 266 (1994) 1355-1357.
- [64] R. Kerner, J. Phillips, *Solid State Communications*, 117 (2000) 47-51.
- [65] M. Thorpe, *J Non-Cryst*, 1983.
- [66] J.C. Phillips, M. Thorpe, *Solid State Communications*, 53 (1985) 699-702.
- [67] K. Tanaka, *Physical Review B*, 39 (1989) 1270.
- [68] P. Vashishta, R.K. Kalia, I. Ebbsjö, *Physical Review B*, 39 (1989) 6034.
- [69] J. Neufeind, K. Liss, *Bond angle distribution in amorphous germania and silica* (1996).
- [70] A. Sreeram, A. Varshneya, D. Swiler, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 128 (1991) 294-309.
- [71] J. Gump, I. Finkler, H. Xia, R. Sooryakumar, W. Bresser, P. Boolchand, *Physical Review Letters*, 92 (2004) 245501.
- [72] X. Feng, W. Bresser, P. Boolchand, *Physical Review Letters*, 78 (1997) 4422.
- [73] P. Boolchand, in, *World Scientific, Singapore; River Edge, NJ, 2000*.
- [74] R. Böhmer, C.A. Angell, *Physical Review B*, 45 (1992) 10091.
- [75] M. Tatsumisago, B. Halfpap, J. Green, S. Lindsay, C. Angell, *Physical Review Letters*, 64 (1990) 1549.
- [76] U. Senapati, A.K. Varshneya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185 (1995) 289-296.
- [77] A. Feltz, H. Aust, A. Blayer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 55 (1983) 179-190.
- [78] W. Kamitakahara, R. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halfpap, F. Gompf, D. Neumann, H. Mutka, *Physical Review B*, 44 (1991) 94.
- [79] P. Boolchand, W. Bresser, M. Zhang, Y. Wu, J. Wells, R. Enzweiler, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 182 (1995) 143-154.
- [80] S. Asokan, M. Prasad, G. Parthasarathy, E. Gopal, *Physical Review Letters*, 62 (1989) 808.
- [81] P. Boolchand, M. Zhang, B. Goodman, *Physical Review B*, 53 (1996) 11488.
- [82] J.C. Phillips, R. Kerner, *The Journal of chemical physics*, 128 (2008) 174506.
- [83] P.K. Gupta, D.B. Miracle, *Acta materialia*, 55 (2007) 4507-4515.
- [84] J. Phillips, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) S5065.
- [85] J. Phillips, *Physical review E*, 80 (2009) 051916.
- [86] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *The Journal of chemical physics*, 28 (1958) 373-383.
- [87] K. Tanaka, *Solid State Communications*, 54 (1985) 867-869.
- [88] E. DiMarzio, J. Gibbs, *J. Research National Bureau Standards*, 68 (1964) 611.
- [89] A. Varshneya, A. Sreeram, D. Swiler, *Physics and chemistry of glasses*, 34 (1993) 179-193.
- [90] R. Kerner, M. Micoulaut, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210 (1997) 298-305.
- [91] M. Micoulaut, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 1 (1998) 277-294.
- [92] M. Micoulaut, G.G. Naumis, *arXiv preprint cond-mat/9806232*, (1998).
- [93] A. Sreeram, D. Swiler, A. Varshneya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 (1991) 287-297.

- [94] A. Giridhar, S. Mahadevan, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 151 (1992) 245-252.
- [95] G. Saffarini, *Solid State Communications*, 91 (1994) 577-580.
- [96] L. Tichý, H. Ticha, *Materials Letters*, 22 (1995) 319.
- [97] L. Tichý, H. Ticha, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189 (1995) 141-146.
- [98] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell university press Ithaca, NY, 1960.
- [99] M. Lankhorst, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 297 (2002) 210-219.

CHAPITRE II

VITRIFICATION DES COMPOSÉS

CHALCOGÉNURES

Table des Matières

II.1. Les composés chalcogénures	48
II.2. Vitrification des composés chalcogénures binaires	49
II.3.1. Les composés Ch-Ch	49
II.3.2. Les chalcogènes pnictogènes	51
II.3.3. Les chalcogénures d'arsenic	53
II.3.4. Les chalcogénures d'antimoine	55
II.3.5. Les chalcogénures de Silicium	55
II.3.6. Les chalcogénures de germanium	56
II.3.7. Les chalcogénures d'étain	59
II.3.8. Les chalcogénures basés sur des éléments lourds	60
II.3.9. Chalcogénures alcalins	62
II.3.10. Les chalcogénures halogénés	63
II.3. Vitrification des chalcogénures ternaires	64
II.3.11. Les systèmes chalcogénures à base d'antimoine, de germanium et d'étain	64
II.3.12. Les chalcogénures avec silicium	74
II.3.13. Les systèmes chalcogénures avec métaux	78
II.3.14. Les systèmes avec les métaux du sous-groupe I-B (Cu, Ag)	79
II.3.15. Les chalcogénures avec les métaux (Al, Ga, In, Bi)	86
II.4. Phénomène de SWITCHING et mémoires PCRAM	92
II.4.1. Cristallisation	94
II.4.2. Modèles théoriques de la cinétique de cristallisation	94

La vitrification, appelée aussi amorphisation, est un processus permettant la transformation d'un matériau en solide amorphe, dépourvu de toute structure cristalline. Habituellement, elle est réalisée par un refroidissement rapide d'un liquide via sa transition vitreuse. Le refroidissement ultrarapide empêche les atomes de se ranger selon une organisation ordonnée. Le phénomène inverse est appelé cristallisation.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue les différents processus de vitrification appliqués à un certain nombre de systèmes des composés chalcogénures binaires et ternaires et par la suite décrire les modèles théoriques interprétant le phénomène de *Switching* dans ces composés.

II.1. Les composés chalcogénures

Les éléments chalcogènes appartiennent au sous-groupe VI-A du tableau périodique. Ces éléments sont : le Soufre, le Sélénium et le Tellure. En plus de ces éléments, le sous-groupe VI-A contient aussi l'Oxygène et le Polonium (*Figure II.1*). Les composés chalcogénures sont principalement à base de chalcogènes et d'autres éléments électropositifs ou de radicaux organiques.

Tableau périodique des éléments

1	H																	2	He																
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn		
87	Fr	88	Ra	89-103	Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	Mt	109	Ds	110	Rg	111	Uub	112	Uut	113	Uuq	114	Uup	115	Uuh	116	Uus	117	Uuo		
57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Chalcogènes

Figure II.1. Les chalcogènes dans le tableau périodique

II.2. Vitrification des composés chalcogénures binaires

II.3.1. Les composés Ch-Ch

Le système Se-S

La composition équi-atomique Se-S a été évaporée à 200 °C sous vide (10^{-5} Torr) sur substrat chauffé à 55 °C. Il a été trouvé des films amorphes de couleur rouge [1] riches en sélénium (36 et 30 % at. S).

Shilo [2] a montré que ces verres peuvent être obtenus sur tout l'intervalle de concentration si le mélange est chauffé à ~ 400-500 °C et puis trempé dans de l'eau froide (10-15 °C).

Jecu et al. [3] ont préparé plusieurs compositions de Se-S sous forme de films épais non-cristallins (d'épaisseur 0.1 mm) par refroidissement rapide (trempe) du liquide fondu sur block métallique : $Se_{0.8}S_{0.2}$, $Se_{0.6}S_{0.4}$, $Se_{0.2}S_{0.8}$ et la composition eutectique $Se_{0.42}S_{0.58}$.

Les mesures de diffraction de rayons-X et les mesures EXAFS ont montré que la structure des composés Se-S peut être décrite comme le résultat de la rupture des chaînes polymériques de Se par les atomes de soufre et la formation d'anneaux cycliques avec alternance entre Se et S [4]. Pour des concentrations élevées de soufre, une séparation partielle de soufre a lieu avec production d'anneaux de S. Si cette concentration est encore plus élevée les compositions présentent des configurations structurales SeS_2 avec des liaisons ioniques.

Le système Se-Te

Le sélénium et le tellure forment une solution solide qui consiste en une chaîne polymérique contenant les deux types d'atomes [5]. Les verres peuvent être synthétisés dans des ampoules sous vide à ~ 500 °C et trempés dans de l'eau dans la gamme de composition 0-10 at. % [2]. En pulvérisant le liquide fondu, Sarrach et al. [4] ont réussi à obtenir des verres avec jusqu'à 50 % at. de Te.

Le système S-Te

Trois types de composés ont été décrits : TeS , TeS_2 et TeS_3 et il a été établi qu'ils sont stables au-dessous de -20 °C le moins stable étant TeS_3 . Berzelius [6] a montré que Te et S peuvent former un mélange homogène dans toute la gamme de concentration. Il a été montré que dans le système S-Te il n'existe pas un composé bien défini et souvent un mélange de cristaux est

obtenu. Quelques-uns de ces cristaux sont isomorphes avec le soufre orthorhombique. Hawes [7] a tenté de démontrer que dans les séries $\text{Te}_8\text{S}_{8-n}$ la seule phase homogène est TeS_7 . Néanmoins, cette phase semble être plus instable pour être isolée par recristallisation à partir des produits fondus et se décompose en S_8 et Te . Dans cette phase instable les atomes de tellure pénètrent dans les anneaux de soufre ($\text{Te}+7\text{S}$).

Une solution solide amorphe S-Te insoluble dans CS_2 a été obtenue. Le S_β dissout ~ 10 at.% Te et le S_γ dissout ~ 20 at.% Te [8].

Dans le système S-Te, il existe un eutectique de composition TeS_{98} [9]. Geller [10] a montré que la fusion du mélange ($\text{Te} + \text{S}$) sans recuit thermique préliminaire conduit à la séparation des éléments. Cependant, la procédure de préparation doit tenir en compte la réaction à l'état solide ce qui requiert le maintien durable du mélange à haute pression et à une température au-dessous de du point de fusion des deux éléments. Ainsi, il a été possible de prouver [10] la formation de la phase cristalline Te_7S_{10} .

Il est possible d'obtenir des phases homogènes non-cristallines dans le système S-Te. Les compositions non-cristallines Te_2S , TeS , TeS_2 , TeS_3 et TeS_4 ont été préparées par trempe du liquide fondu entre deux plaques métalliques épaisses (technique « *splat-cooling* »). La température de ramollissement est de +5 °C pour TeS_4 et ~ 10 °C pour TeS_2 . Les échantillons vitreux ne sont pas stables, la cristallisation a lieu à la température ambiante après quelques jours de la préparation.

Le système S-Se-Te

Les composés vitreux des trois chalcogènes ont été obtenus par synthèse à partir des éléments à 500 °C et trempe dans de l'eau froide [11]. Les frontières du domaine vitreux dépendent du régime de la trempe [12, 13]. La stratification (la répartition verticale) dans le liquide fondu a lieu pour la composition $\text{S}_{0,2}\text{SeTe}_{0,8}$. La *Figure II.2* montre le domaine vitreux de ce système.

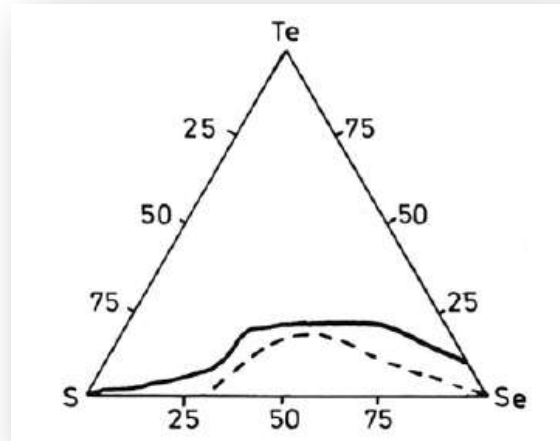


Figure II.2. Domaine de vitrification dans le système S-Se-Te. Trait plein : refroidissement lent [12], pointillé : trempe.

II.3.2. Les chalcogènes pnictogènes

Le system P-S

Le domaine de composition pour la formation de verre dans ce système n'est pas très bien établi. Specker [14] a reporté un domaine de vitrification allant jusqu'à 40 at. % de P. Heyder et Linke [12] ont obtenus des verres avec 5-25 at. % de P. la température maximale pour la synthèse était de 400-450 °C et la température de transition vitreuse T_g augmente avec la concentration de phosphore de 25 °C à 110 °C. Krebs [13] a montré que certaines compositions, par exemple P_2S_3 ne peut être obtenue à l'état vitreux à cause de la formation des molécules P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} et les composés cristallins correspondants.

Pearson [15] a indiqué le domaine de composition capable de former des verres dans l'intervalle 70-100 at. % de S, et Gutenev [16] a pu préparer des verres de compositions P_xS_{1-x} ($0.05 \leq x \leq 0.24$).

Le système P-Se

La formation de verres dans ce système a été étudiée par Robinson et Scott [17]. Pour la synthèse, le liquide doit être fondu à 700 °C et les verres sont obtenus par trempe dans l'air. Les compositions P_xSe_{1-x} avec $x \leq 0.52$ forment facilement des verres. Au-dessus de $x = 0.52$ la formation de verre est apparemment inhibée par la croissance des cristaux moléculaires. Néanmoins, des verres peuvent aussi être obtenus pour $x > 0.63$ [18]. Zigheli et Orlova [19] ont

de leur part préparé des verres contenant 10-40 % de phosphore (PSe_9 - $PSe_{1,5}$). Les verres ayant jusqu'à 70 % de P (i.e. jusqu'à P_2Se) ont été étudiés par résonance magnétique nucléaire [20].

Le système P-Te

Bien que plusieurs auteurs [15] attestent que le phosphore réagit avec le tellure et forme la phase P_2Te_3 , il n'a pas été possible d'affirmer l'existence de ce composé. Il a été suggéré la formation d'un composé instable de formule P_4Te . Il n'y a pas de données connues dans le domaine de formation de verre.

Dans le système P-S-Se, il n'y a pas de composés ternaires observés. Le domaine vitreux est très large comme le montre la *Figure II.3.a* d'après [21].

Dans le système P-Se-Te les verres contenant jusqu'à 40 at.% de phosphore sont stables dans l'air, mais au-dessus de cette concentration ils deviennent hygroscopiques¹.

La température de transition vitreuse T_g augmente avec la concentration de tellure jusqu'à une valeur maximale située autour de 100 °C. Durant la cristallisation, la solution solide Se-Te est séparée. Le domaine de vitrification est montré sur la *Figure II.3.b* [22].

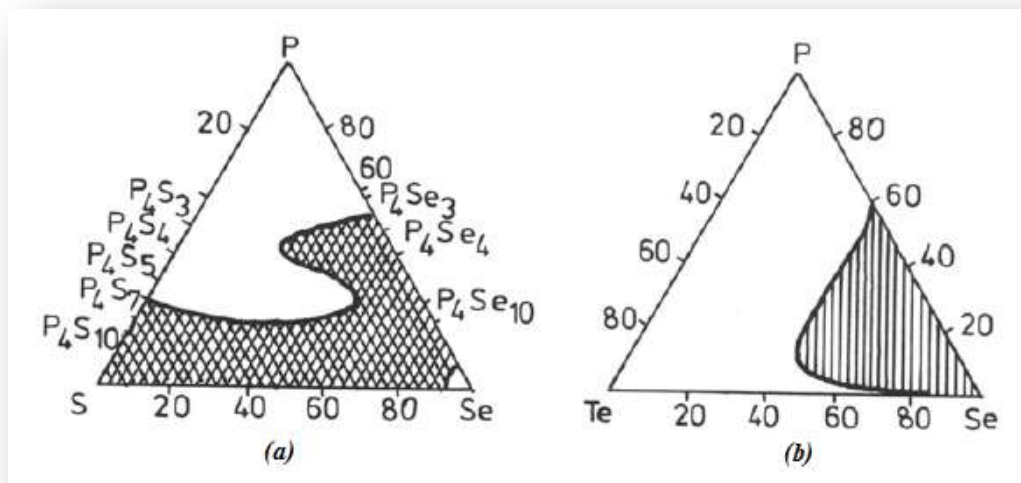


Figure II.3. Le domaine de vitrification pour (a)- le système P-S-Se et (b)- le système P-Se-Te.

¹ Une substance hygroscopique est une substance qui a tendance à absorber l'humidité de l'air, par absorption ou par adsorption

II.3.3. Les chalcogénures d'arsenic

Les systèmes As-S et As-Se

Les composés le mieux étudiés sont As_2Ch_3 . A l'état cristallin, As_2S_3 et As_2Se_3 ont des structures monocliques avec le groupe d'espace $C_{2h}^5-P_{21/b}$. le cristal As_2Se_3 est moins covalent que As_2S_3 et ce fait conduit à la formation de couches de plus en plus décalés denses que dans As_2S_3 . Les paramètres de mailles de As_2Se_3 sont : $a = 12.053 \text{ \AA}$, $b = 9.890 \text{ \AA}$, $c = 4.277 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ 28'$ [23]. Il est connu de As_2S_3 qu'il appartient au type de composés difficiles à obtenir à l'état cristallin. Les tri-chalcogénures d'arsenic As_2Ch_3 peut être obtenus à l'état amorphe par dépôt sur substrat solides à partir de la pulvérisation cathodique ou évaporation de As_2Ch_3 massif. La tendance de As_2S_3 à vitrifier est supérieure à celle de As_2Se_3 .

D'autres parts, il a été remarqué que le composé As_4Se_4 est plus stable à l'état vitreux alors que As_4S_4 ne peut être obtenu à l'état vitreux même par trempe rapide sauf s'il est soumis à une haute pression. Les domaines vitreux des systèmes As- Ch_1 - Ch_2 sont montrés sur la *Figure II.5*.

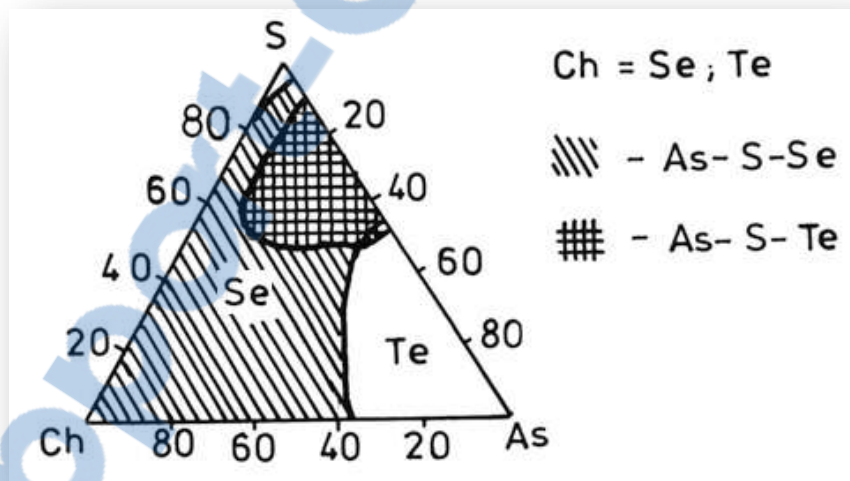


Figure II.4. Domaines de vitrification des composés As-S-Se(Te)

Le système mixte As-S-Se est caractérisé par un domaine de vitrification important limité par les composés chimiques Se_2S_3 (As_2Se_3) et As_4S_4 (As_4Se_4) comme le montre la *Figure II.5* [24]. Dans la région proche de la section S-Se, il existe un domaine de formation de verres qui ne peuvent cristalliser. Pour les autres régions, au cours de la cristallisation l'arsenic se sépare puis la solution solide AsS-AsSe ensuite As_2S_3 - As_2 - Se_2 et des solutions solides basées sur différentes formes de soufre et de sélénium.

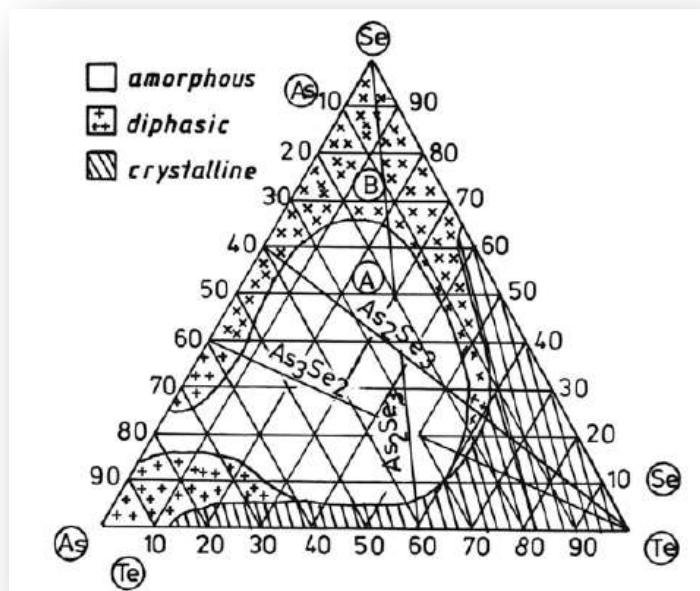


Figure II.5. Domaines de vitrification des composés $As-Ch_1-Ch_2$

Le large domaine de vitrification du système As-S-Se peut encore être élargi si, avant la trempe, les échantillons sont soumis à une haute pression (30-90 kbar), puis chauffés à plus de 200 °C et finalement trempés.

Dans le système As-S-Te les verres sont obtenus facilement par refroidissement à l'air du liquide fondu c.-à-d. prendre les échantillons hors du four à température ambiante.

Les échantillons avec un rapport en masse $S/As = 6.85 - 3.50$ forment des verres jusqu'à une concentration de Te de 40 at. %. Pour un rapport $S/As \sim 2.53$ on obtient des verres jusqu'à 2 at.% de Te.

Pour le rapport $S/As \gg 1.5$ le tellure forme premièrement des liaisons Te-S puis les liaisons Te-Te, alors que les liaisons S-S existent encore. Pour $S/As \geq 1.5$ le tellure préfère les liaisons directes Te-Te et pour $S/As < 1.5$ le tellure brise les liaisons As-As pour former As-Te.

Pour le système As-Se-Te les verres les plus stables sont $As_{0.8}Te_x$ et $AsSeTe_x$. Durant la cristallisation il y a séparation des phases Te, As_2Te_3 et les solutions solides Se_xTe_y . Dans d'autres parties du domaine de vitrification il y a séparation des phases As, As_2Se_3 et des solutions solides à base de As_2Se_3 et As_2Te_3 .

Dans le système pseudo-binaire $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3$ des verres ont été obtenus avec une composition étendue jusqu'à $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-4As}_2\text{Te}_3$ par trempe à une vitesse de 200 °/s (*Figure II.5*) [25].

II.3.4. Les chalcogénures d'antimoine

Les systèmes Sb-S et Sb-Se

Seul le verre avec la composition Sb_2Te_3 a été préparé dans le système Sb-S. Meleh et al. [26] ont reporté l'état amorphe d'échantillons (1.5-2 g) par refroidissement à partir du point de fusion (599.5 °C) jusqu'à moins de 0 °C dans un mélange (eau + glace). Le matériau cristallise partiellement lors du stockage pendant 8 h à 375 °C.

Dans le système Sb-Se il n'a pas été obtenu de verres massifs. Néanmoins, l'état non-cristallin de quelques compositions a été préparé facilement sous forme de couches minces solides par dépôt à partir de vapeur sous vide sur substrats maintenus à température ambiante.

Le système Sb-Te

Le composé Sb_2Te_3 ne peut pas être obtenu à l'état amorphe mais forme aisément des films par dépôt sous vide sur substrats froids. Plusieurs compositions non-stœchiométriques amorphes ont été préparées et étudiées.

Les chalcogénures d'antimoine appartiennent à la catégorie de composés qui ne forment ou qui forment difficilement des verres par solidification du liquide fondu. Cette caractéristique est due à la tendance de l'antimoine à former des liaisons à caractère plus métallique que dans le cas de l'arsenic.

II.3.5. Les chalcogénures de silicium

Les systèmes Si-S et Si-Se

Dans le système Si-S les verres sont difficilement préparés. Le verre SiS_2 est difficile à obtenir parce que l'intervalle de température de fusion est très étroit (1090-1130 °C). Des verres ont été fabriqués avec une composition comprise entre SiS et $\text{SiS}_{2.2}$ lorsque les échantillons ont été fondus sous pression (25-80 kbar) et rapidement refroidis [27]. Les chalcogénures de silicium amorphes sont plus stables dans un environnement humide comparés aux composés cristallins.

Dans le système Si-Se, des verres ont été préparés dans un domaine de concentration de 60-100 at. % de Se. La structure de ces verres a été expliquée par Johnson et al. [28] par un modèle avec des clusters de composition $\text{Si}_{0.23}\text{Se}_{0.77}$ dans la matrice de sélénium. La nature de la structure change à la composition $\text{Si}_{0.23}\text{Se}_{0.77}$ puis à la composition $\text{Si}_{0.33}\text{Se}_{0.66}$.

Le système Si-Te

Le système Si-Te forme un eutectique à 85 at. % de Te. Le domaine vitreux correspond à 15-25 at. % Si et 85-75 at. % de Te et dans cet intervalle on distingue deux domaines de composition ayant différentes propriétés électriques [29]. Durant la cristallisation du verre l'un forme l'eutectique Te- Si_2Te_3 les cristaux Si_2Te_3 . Bartsch et Just [30] ont préparé des compositions non-cristallines $\text{Si}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) et ont montré que leur structure à l'échelle atomique est caractérisée par un voisinage de silicium avec Te et Te^{2+} .

II.3.6. Les chalcogénures de germanium

Les systèmes Ge-S et Ge-Se

Dans le système Ge-S, les verres ont été obtenus dans un large domaine de compositions, mais les limites n'étaient pas clairement établies. Hilton et al. [31] ont montré que les verres peuvent être obtenus pour les concentrations 0-45 at. % de Ge. D'autres domaines de formation de verres ont également été reportés comme 29-38 at. % de Ge [32] et 15-30 at. % Ge [33]. Kawamoto et Tsuchihashi [34] ont de leur part établi deux domaines de vitrification : 11-34 at. % Ge et 40-44 at. % Ge. Cervinka et Hruby [35] ont reporté trois domaines de vitrification dans le rang GeS- $\text{GeS}_{2.1}$. Dans les régions intermédiaires, au cours de la trempe on obtient un solide qui consiste en une matrice vitreuse dans laquelle les cristaux GeS_2 sont dispersés [34]. Pour les couches minces déposées par évaporation le domaine de vitrification n'est pas limité.

Pour le système Ge-Se, les chercheurs ont établi l'existence d'un domaine de formation de verre suffisamment large : 4-25 at. % Ge [36]. Il a été montré que l'application d'un régime de trempe rapide (dans un mélange d'eau et de glace) et pour de petites quantités d'alliages fondus, a permis d'obtenir des verres jusqu'à la composition Ge_2Se_3 [37]. Néanmoins, il n'a pas été possible de préparer des alliages stœchiométriques amorphes (GeSe_2). Plus tard, il a été montré que le domaine de vitrification du système Ge-Se est situé entre Ge_2Se_3 et GeSe_6 [38].

Senapati et Varshneya [39] ont publié un diagramme de phase ternaire pour le système Ge-Sb-Se qui montre que la région de formation de verre dans le système Ge-Se est interrompue dans l'intervalle $\text{GeSe}_{1.3}$ - $\text{GeSe}_{1.4}$.

Dans les systèmes Ge-Ch les compositions amorphes sont plus étendues pour la préparation de couches minces comme le cas du Ge-Se [40].

En ce qui concerne les chalcogénures mixtes, les chimistes ont essayé de préparer des verres du système pseudo-binaires Ge_2S_3 - Ge_2Se_3 [41]. Ils ont remarqué une tendance de cristallisation profonde au voisinage de la composition Ge_2Se_3 . En analysant les caractéristiques structurales, ils ont conclu que les compositions de ce système sont plus proches de Sb_2Se_3 que de As_2Se_3 . Et comme dans le cas des verres dans le système Sb_2S_3 - Sb_2Se_3 , durant la cristallisation des verres du système Ge_2S_3 - Ge_2Se_3 , une nette diminution de la résistivité électrique est remarquée [42].

Le système Ge-Te

Dans les années 70, il a été montré que les matériaux à base de tellure présentaient des propriétés de transition de phase réversibles et des temps de cristallisation courts [43]. S.R. Ovshinsky a donc proposé en 1973, le système Ge:Te pour utilisation dans les applications mémoires pour l'optique et l'électronique [44]. Ces résultats ont été confirmés ultérieurement lorsque Chen et al., ont mesuré une température de cristallisation de 170 °C et une vitesse de cristallisation de 30 ns pour le matériau $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ [45].

Le diagramme de phase de ce système est illustré sur la *Figure II.6*. Il a été établi l'existence de deux formes cristallines : une forme à haute température (au-dessus de 400 °C) β -GeTe ayant une structure NaCl, et une forme à basse température (à température ambiante) α -GeTe présentant une symétrie rhomboédrique et qui correspond à une structure NaCl distordue. Dans l'intervalle 50.6-51.5 at. % de Te, une autre forme cristalline a été observée à basse température appelée γ -GeTe [46].

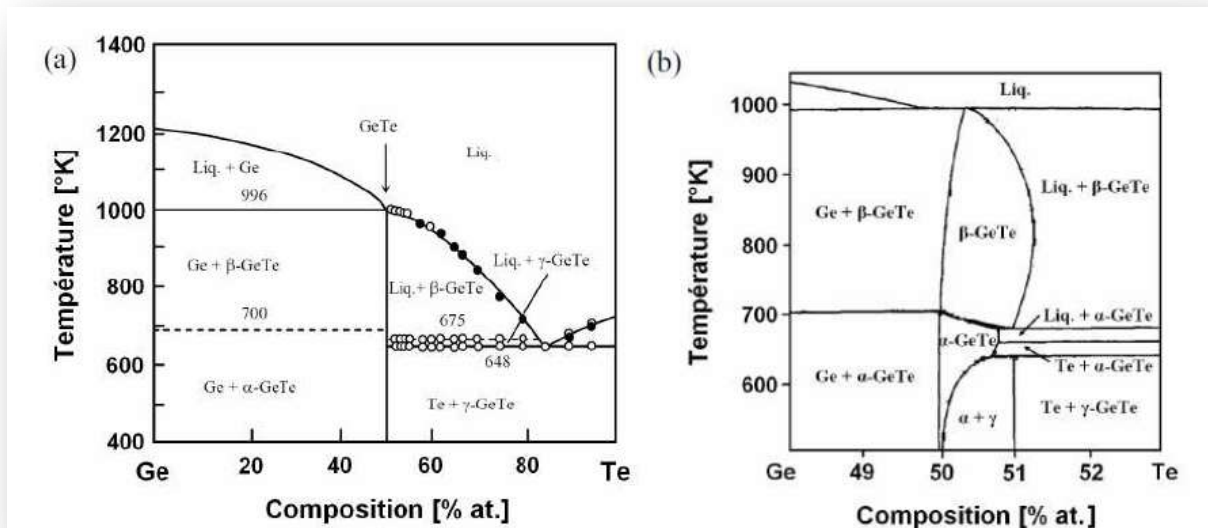


Figure II.6 (a) Diagramme de phase su système Ge-Te, (b) zoom sur la partie 48-53 at. % Te

En ce qui concerne l'état non-cristallin, des chercheurs ont montré que le système Ge-Te présente un domaine de composition principal dans lequel les verres peuvent être facilement préparés [47]. Ce domaine est situé autour de la composition eutectique $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$. Dans les autres gammes de concentrations la formation de verre est beaucoup plus « gênée ».

Piarristeguy et al. [48] ont de leur part confirmé que le domaine de vitrification dépend fortement de la technique de la trempe. Plus la vitesse de refroidissement est élevée pour l'élaboration des composés, plus le domaine vitreux est large.

Dans les verres Ge-Te, les liaisons covalentes sont prédominantes à l'opposé de l'état cristallin où les liaisons covalo-ioniques sont formées. Une situation similaire a été rencontrée dans GeS (GeSe).

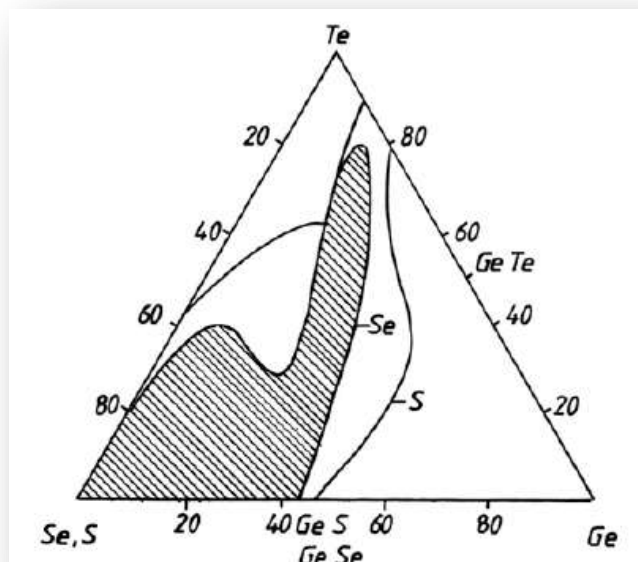


Figure II.7. Domaine de vitrification dans les systèmes Ge-Te-Ch

Dans les systèmes mixtes de chalcogènes, de nombreuses préparations de verres ont été réalisées. Dans le système Ge-S-Te il a été trouvé une large région de vitrification comme montré sur la *Figure II.7*. Pour le Ge-Te il s'étend de GeTe_4 à $\text{Ge}_3\text{Te}_{17}$ [49]. Dans le système Ge-Se-Te le domaine de vitrification est limité à la composition contenant plus de 5 at. % de Se et une région additionnelle qui s'étend de Ge_2Se_3 jusqu'à $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{83}$ [50].

II.3.7. Les chalcogénures d'étain

Les systèmes Sn-S et SnSe

De nombreux travaux ont été réalisés pour produire des verres dans ces systèmes. Il est bien connu que la tendance à former des verres dans les matériaux moins covalents. Ce qui est prouvé par GeCh dans lequel la formation de verre est controversée.

Les composés non-cristallins Sn-Ch sont aisément obtenus sous forme de couches minces par dépôt à partir de la phase vapeur sur divers substrats [51].

Le système Sn-Te

Il a été reporté une seule phase cristalline SnTe de structure NaCl. L'analyse de la transformation structurale à hautes pressions a révélé que la structure cubique de SnTe (de même que les composés SnTe-GeTe) se transforme à 18 kbar en une structure orthorhombique de type

GeS [52]. Il faut remarquer qu'à cause des propriétés métalliques de SnTe, l'absence de formation de verre est simple à expliquer.

II.3.8. Les chalcogénures basés sur des éléments lourds

Les systèmes Tl-Ch

Dans le système thallium-soufre (Tl-S), le diagramme de phase suggère l'existence les composés Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS et TlS_2 . Le composé Tl_2S cristallise dans le système hexagonal, Tl_4S_3 présente une structure monoclinique et se caractérise par des chaînes polymériques de tétraèdres TlS_4 liés par les ions Tl^+ . TlS et TlS_2 ont une symétrie tétragonale.

Dans ce système, le domaine de formation de verre est situé entre TlS et $TlS_{2.5}$ (Figure II.8) [53].

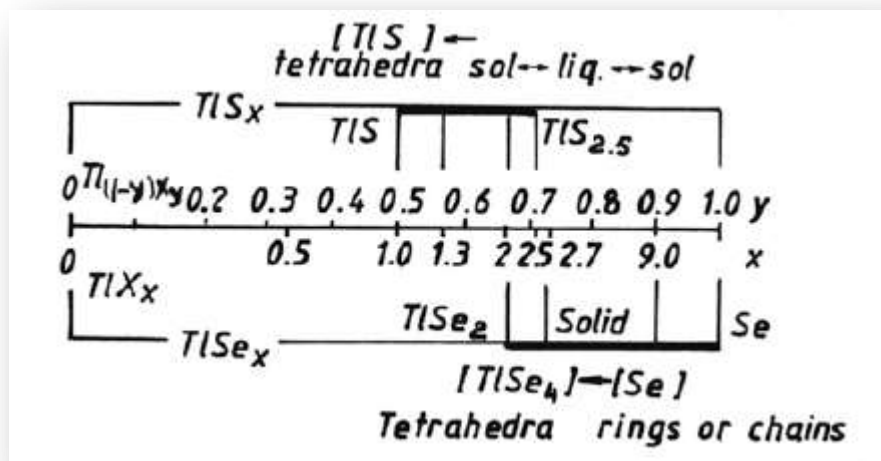


Figure II.8. Domaine de vitrification dans les systèmes Tl-S et Tl-Se.

Dans le système Tl-Se, deux composés ont été décrits Tl_2Se et TlSe qui sont iso-structuraux avec Tl_2S et TlS. Le domaine de vitrification est situé dans la gamme TlSe – $TlSe_2$. En comparant les deux domaines de vitrifications des deux systèmes sur la base des données structurales, on remarque une caractéristique commune qui est le développement des chaînes polymériques des tétraèdres $TlCh_4$ pour les compositions riches en chalcogène. Le domaine dans le système Tl-Se est plus large à cause de l'existence et de la stabilité des chaînes polymériques et des anneaux cycliques de sélénium. Il y a une interaction entre les chaînes polymériques de sélénium et les tétraèdres $TlSe_4$, alors que dans le système Tl-S il y a des anneaux de soufre qui, à cause de leur basse stabilité dans la configuration non-cristalline, mènent en présence des atomes de thallium,

a des structures liquides autour de la composition TlS_2 (ne présentant pas de liaisons covalentes Tl-S courtes).

Dans le système Tl-Te il a été trouvé les compositions Tl_5Te_3 , $TlTe$ et Tl_2Te . Les compositions amorphes Tl_2Te_3 [54] ont été obtenues par synthèse sous vide à partir des éléments (de quantité 4g) à 900 °C, refroidissement dans l'air jusqu'à l'état d'écoulement visqueux et finalement trempé dans de l'eau. De tels verres cristallisent rapidement à 20 °C.

Le système Ag-Ch

Dans le système Ag-S, seul le composé Ag_2S est connu. Aucun verre n'a été obtenu. Dans le système Ag-Se le composé Ag_2Se a été obtenu et qui cristallise dans deux formes stables : la structure rhombique $\alpha-Ag_2Se$ à basse température et la structure cubique $\beta-Ag_2Se$ à haute température. Des verres ont été préparés par synthèse à 1000 °C pendant 2 h, refroidis à 500 °C puis trempés dans de l'eau salée glacée. Ainsi, il a été possible d'introduire jusqu'à 10 at. % d'Ag. Aux quantités maximales d'argent, la température de transition vitreuse est seulement de 105 °C [55]. Aucun verre n'a été obtenu dans le système Ag-Te.

Le système Re-Ch

Les chalcogénures de rhénium ReS_2 et $ReSe_2$ sont iso-structuraux. Ils cristallisent dans le système triclinique. La cristallisation se fait dans la structure de type CdI_2 déformé [56].

A l'état non-cristallin, il a été obtenu les compositions Re_2S_7 et Re_2Se_7 par des procédés chimiques sous forme de poudre [57]. Il a été montré que dans cet état aussi, les composés avec le soufre et le sélénium présentent des structures similaires.

Les systèmes B-Ch

Les composés B_2S_3 [137] et $B_{12}S$ [58] sont connus mais leur préparation est rude parce que le bore cristallin réagit moins avec le soufre (on peut obtenir de meilleurs résultats avec le bore amorphe) [59], le B_2S_3 fond à 567 °C. ce composé a été obtenu à l'état amorphe par refroidissement du liquide fondu à partir de 700-800 °C en éteignant tout simplement le four [60].

Dans le système B-Se, le composé B_2Se_3 a été préparé et étudié. Le domaine de vitrification s'étend de Se à B_2Se_3 [61]. Les verres ont été obtenus en refroidissant lentement les liquides fondus, cependant ils sont instables hydrolysent facilement dans l'air.

Aucun verre B-Te n'a été reporté.

Le système Te-O

Des verres de composition stœchiométrique ont été préparés. Le tellurate TeO_2 consiste en un réseau dans lequel Te est de coordinence 4 et O est de coordinence 2. Les réseaux cristallins et amorphes sont principalement construits à partir d'unités trigonales bipyramidales Te $(\text{O}_{1/2})_4$ avec une paire d'électrons non-liante dans le plan équatorial.

II.3.9. Chalcogénures alcalins

Les premières données concernant la formation de verres dans les chalcogénures à base d'éléments alcalins ont été publiées en 1982 pour le cas du système binaire Cs-Se [62].

Minaev [63] a calculé l'aptitude à former des verres dans les systèmes métal alcalin-chalcogène en se basant sur une théorie originale appelée « *energo-structural theory* ». Cette théorie comprend un modèle structural des verres et permet d'émettre des conclusions sur la relation entre diverses forces de liaisons chimiques agissant sur le réseau. Les calculs nécessitent l'utilisation des diagrammes de phases qui fournissent des informations sur les énergies du système à la transition liquide-solide.

Il a été considéré que la relation entre l'énergie de liaison chimique des atomes et l'énergie liée à la fusion à la température *liquidus* est un paramètre pratique pour la caractérisation de l'aptitude à former un verre dans le système métal-chalcogène.

Le domaine de vitrification dans le système contenant le soufre décroît avec le numéro atomique du métal alcalin.

Dans le système contenant le sélénium, le domaine de formation des verres est décalé vers les grandes concentrations du chalcogène.

Dans les systèmes contenant le tellure et pour des vitesses de refroidissement excédant 180 K/s, les verres sont obtenus pour tous les métaux alcalins. Dans Cs-Te le verre Cs_2Te_3 est obtenu avec difficulté.

Tableau II.1. Domaines de vitrification dans les systèmes métal alcalin-chalcogène.

<i>Système</i>	<i>Domaine de formation de verres (at. % de Ch)</i>
<i>Na – S</i>	48 – 72
<i>K – S</i>	43 – 76
<i>Rb – S</i>	33.4 – 77
<i>Cs – S</i>	33.4 – 76
<i>Na – Se</i>	50 – 100
<i>K – Se</i>	48 – 77
<i>Rb – Se</i>	52 – 100
<i>Na – Te</i>	52 – 59
<i>K – Te</i>	-
<i>Rb – Te</i>	54 – 88
<i>Cs - Te</i>	73 - 86

II.3.10. Les chalcogénures halogénés

Le système Br-Se

Les verres sont formés pour des concentrations de plus de 75 at. % de Se. La température de transition vitreuse est située entre 70 et 90 °C [64].

Le système Br-Te

Les verres sont obtenus dans la gamme de concentration de 58 à 68 at. % de Te [64].

II.3. Vitrification des chalcogénures ternaires

II.3.11. Les systèmes chalcogénures à base d'antimoine, de germanium et d'étain

Les systèmes As-Sb-Ch

Le système pseudo-binaire $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$ a été préparé et étudié à l'état amorphe le système présente une tendance à séparer les composants dans l'état liquide.

En fondant le mélange à 900 °C puis en le trempant dans de l'eau froide, il a été obtenu des verres avec des compositions dans le domaine $0.15 \leq x \leq 1.0$ [65]. Le domaine de vitrification de ce système, présenté dans la *Figure II.9*, a été entièrement établi par Kawamoto et Tsuchihashi [66].

Dans le système pseudo-binaire $(As_2Se_3)_x(Sb_2Se_3)_{1-x}$ la phase amorphe a été obtenue en chauffant les composants à 1000-1100 K pendant 4-5 h puis trempe à l'air. Les compositions amorphes ainsi obtenues sont situées dans la gamme $0.6 \leq x \leq 1.0$ [67].

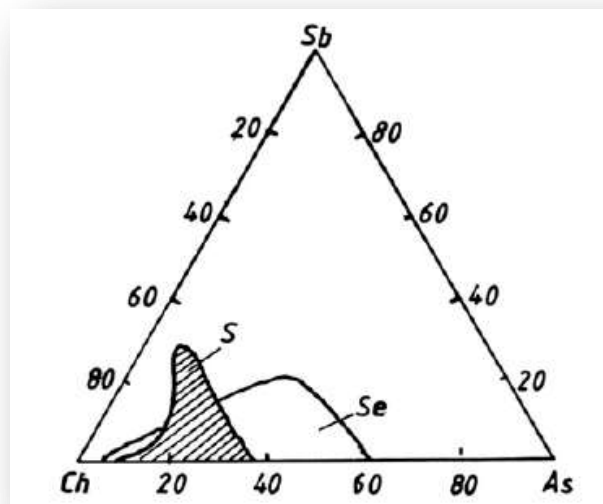


Figure II.9. Domaines de vitrification des systèmes As-Sb-Ch (Ch = S, Se)

Au cours de la cristallisation des compositions $As_2Se_3Sb_x$, il a été observé la formation du composé Sb_2Se_3 .

Les systèmes Ge-As-Ch

Le domaine de formation de verres dans ce système est illustré par la *Figure II.10*. Le diagramme de phase des systèmes avec S et Se pour le domaine vitreux a révélé la formation des composés ternaires GeAsS et GeAsSe [68]. Dans ces composés, il a été établi que les atomes d'arsenic sont entourés par des atomes de germanium qui sont liés seulement aux atomes du chalcogène.

Le domaine de vitrification du système Ge-As-S a été reporté par Myuller et al. [69].

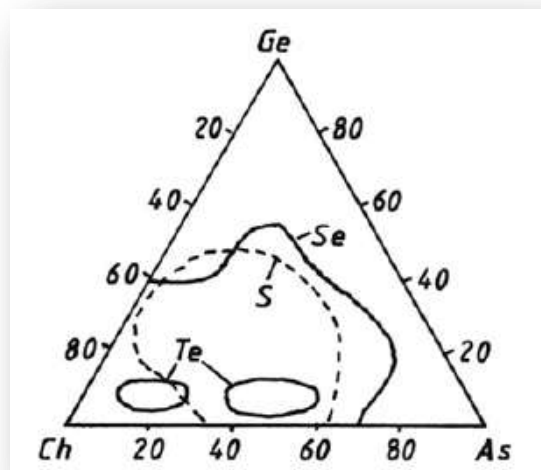


Figure II.10. Domaines de vitrification dans le système Ge-As-Ch

Dans le système Ge-As-S, et pour les petites concentrations de soufre, le mélange présente une forte tendance contre la cristallisation. On peut facilement obtenir des verres avec de petites quantités de soufre est d'arsenic, pratiquement dans n'importe quel régime de synthèse. Ces verres sont transparents dans le domaine visible et présentent une couleur rouge-orange. La différence entre les valeurs des énergies de liaisons Ge-S et As-S est de 7 kcal/mol, qui est plus grande que celle de Ge-Se et As-Se dans les verres de sélénium (~ 4 kcal/mol) et, par suite, pour de petites quantités de soufre, on peut prévoir la formation des unités structurales GeS₄ et GeS₂ en premier ensuite apparaitront les unités AsS₃ et ASs₄ ayant de faibles liaisons. Les verres à base de soufre sont plus difficiles à préparer que les verres de sélénium.

Le domaine de vitrification du système Ge-As-Te est très différent des deux premiers [70], c'est le plus petit. Les verres dans ce système appartiennent au groupe des « *Phase Change Memory* » (PCM) (verres d'Ovinsky) utilisés en électronique. Dans ce système, une large gamme de solutions solides basées sur GeTe est formée. Le domaine de vitrification de ce

système est composé de deux domaines étroits. De tels alliages cristallisent facilement par l'effet de la chaleur ou d'une intense illumination et deux phases sont ensuite séparées le tellure et le GeTe.

Le domaine de vitrification du système Ge-As-Se diffère des deux premiers, il est le plus large.

Les systèmes Ge-Sb-Ch

Dans le système Ge-Sb-S, comme le montre la *Figure II.11*, la région de formation des verres n'est pas très large. Pour des vitesses de refroidissement élevées le domaine de vitrification est significativement élargi comparé au cas du refroidissement lent [71].

La composition de verre $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{20}\text{S}_{55}$ située sur la frontière du domaine de vitrification pour les basses vitesses de refroidissement a été utilisée dans l'expérience « Crystal » placé dans le complexe spatial « Soyuz-Salyut 6 ». Il a été démontré que le verre préparé à gravitation zéro est plus résistant à la cristallisation que celui préparé à gravitation normale, et que le domaine de vitrification peut être plus élargi [72].

Dans le système Ge-Sb-Se la région de formation de verre est située au voisinage des compositions riches en sélénium. Le domaine de vitrification est plus large que celui du système Ge-Sb-S. Borizova et Pazin [73] ont étudié la variation du domaine de vitrification en fonction de la vitesse de refroidissement à partir de la phase fondue [74] (*Figure II.11*).

La région de formation de verre dans le système Ge-Sb-Se (*Figure II.12*) a été également étudiée par Afifi et al. [75]. L'aptitude de ce système à former des verres a été discutée topologiquement en terme de liaisons chimiques prévues dans ces matériaux par Fouad [76]. En utilisant de simples considérations basées sur les nombres de coordination et les énergies de liaisons, il a été possible d'estimer le nombre moyen de proches voisins de chaque type prévus à entourer un atome. Le nombre moyen de liaisons a été utilisé pour estimer les énergies de cohésion de ces verres par loi additive des énergies de liaisons.

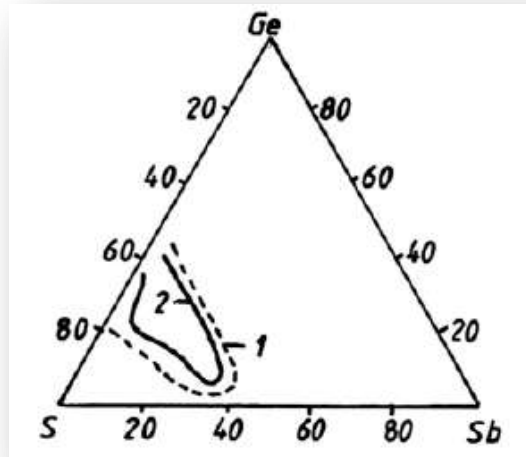


Figure II.11. Domaine de vitrification du système Ge-Sb-S : -1- refroidissement rapide, -2- refroidissement lent.

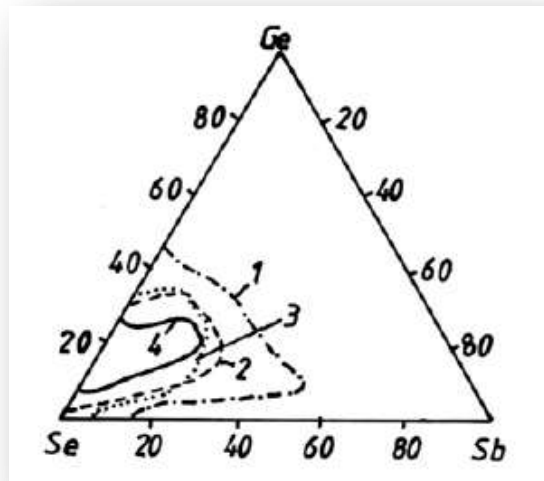


Figure II.12. Domaine de vitrification du système Ge-Sb-Se : -1- refroidissement lent [169], -2-3- trempe à l'air, -4- trempe à l'eau [170]

Selon Thorpe [77], dans la gamme de composition de formation de verre, le système devrait contenir des régions rigides et des régions souples. La composition $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{75}$ correspond à un nombre de coordination moyen de valeur 2.4. Cela représente un seuil de percolation auquel correspond une transition d'un verre souple à un solide amorphe rigide. Ce qui veut dire que la stabilité chimique du système est optimale dans le voisinage du seuil de percolation mécanique.

Pour le système Ge-Sb-Te, le domaine de vitrification est très étroit [78]. Le verre $\text{Ge}_{16.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{82}$ a une température de transition vitreuse $T_g = 145 \text{ °C}$ et une température de cristallisation $T_c = 229 \text{ °C}$ [79].

Dans ce système, il faut citer le matériau de référence appelé aussi le « *roi* » des matériaux à changement de phase (PCM) qui est le plus cité dans la littérature : le composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Il a été développé dans les années 90 pour les applications optiques de type CD-RW, DVD-RW et Blue-ray.

Il est issu du diagramme de phase ternaire du système Ge-Sb-Te et appartient à la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃ (Figure II.13). Les composés $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ et $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ appartenant à cette ligne ont aussi été largement étudiés [80, 81]. Ils cristallisent tous suivant une structure cubique métastable, puis aux plus hautes températures en une structure hexagonale stable.

Le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente la température de cristallisation la plus élevée [82]. Il permet ainsi d'obtenir une meilleure stabilité de la phase amorphe et donc une rétention de données plus importante.

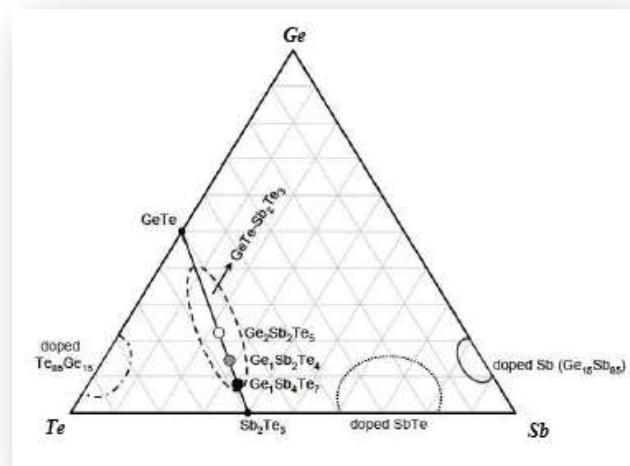


Figure II.13. Diagramme de phase du système Ge-Sb-Te

Il présente de nombreux avantages pour les applications mémoires :

- ✓ Une phase amorphe stable d'une durée de vie d'environ 200 ans,
- ✓ Une cristallisation rapide (environ 50 ns),
- ✓ Un contraste électrique amorphe/cristal d'environ deux décades et,

✓ Une endurance atteignant 10^6 cycles.

La température de cristallisation de ce matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ se situe autour de $140 - 150^\circ\text{C}$ mais peut être augmentée jusqu'à 175°C pour des films fins de 40 nm d'épaisseur [83]. Cependant, la cristallisation de ces films est de 4 à 8 fois plus lente que la programmation (ou cristallisation) des films plus épais [84].

Il faut noter également que les membres de notre équipe ont effectué des travaux sur ce système (Ge-Te-Sb) : le Professeur M. Belhadji [85] dans sa thèse de Doctorat a déterminé et caractérisé les zones vitreuses dans ce système; il a étudié les caractéristiques du verre GeTeSb par plusieurs techniques à savoir l'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X, étude par EXAFS, étude par diffusion anormale. De sa part, Dr. L. Heireche [86] s'est intéressée à la transition verre-cristal du verre GeTeSb, l'étude a été faite par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X. il a été relevé que cette transformation débute par une précipitation du tellure et plus tard par une cristallisation du GeTe. Ce phénomène est responsable de l'effet d'écriture et d'effacement dans le matériau. Il a été également mis en évidence les applications du modèle de JMA modifié par Heireche et al. [87].

Une comparaison entre les domaines vitreux des trois systèmes est représentée sur la *Figure II.14*. Il est considéré que les verres Ge-Sb-Ch sont formés par des chaînes polymériques basées sur les atomes du chalcogène interconnectés avec les atomes Ge et/ou Sb. On confirme également que dans ces systèmes, avec l'augmentation du numéro atomique du chalcogène, l'aptitude à former des verres diminue.

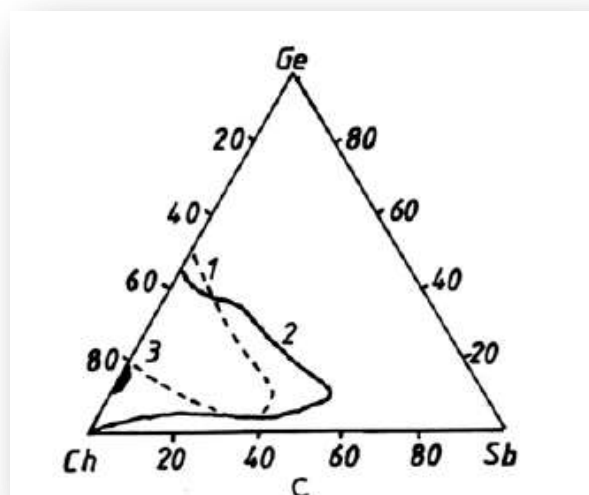


Figure II.14. Domaine de vitrification des systèmes Ge-Sb-Ch : -1- Ge-Sb-S, -2- Ge-Sb-Se, -3- Ge-Sb-Te

Les systèmes Sn-As-Ch

La formation de verres dans les systèmes Sn-As-S a été étudiée par Goryunova et al. [88, 89]. Les verres ont été obtenus par synthèse sous vide. La température maximale du mélange des éléments chimiques était de 900 °C et les liquides fondus ont été refroidis dans de l'eau à une vitesse de ≈ 200 °/s. Par cette procédure, il a été possible d'utiliser jusqu'à ≈ 2.5 at. % de S.

Dans le système Sn-As-Se, l'étain a été introduit dans mélange vitreux avec une concentration allant jusqu'à ≈ 5 at. % [88, 89]. Shkolnikov [90] a pu y introduire ≈ 10 at. %, et Borizova [91] a montré que l'aptitude maximal à former un verre est présentée par l'alliage $AsSe_{2.5}$ ou il est possible d'introduire jusqu'à 11 at. % de Sn. Shutov [92] a introduit 0.1 – 3.5 at. % de Sn dans As_2Se_3 et 1 – 10 at. % dans AsSe. La synthèse a été réalisée dans des ampoules de quartz sous vide à une température de 1100 °C suivi par un refroidissement lent au four. Seifert et Frischat [93] ont montré que les verres de ce système sont inhomogènes à l'échelle microscopique même s'ils sont préparés à des vitesses de refroidissement élevées (plus de 100 K/s)

Pour le système Sn-As-Te, comme illustré sur la *Figure II.15*, la zone de vitrification est très étroite et correspond à une petite quantité d'étain dans le mélange [94].

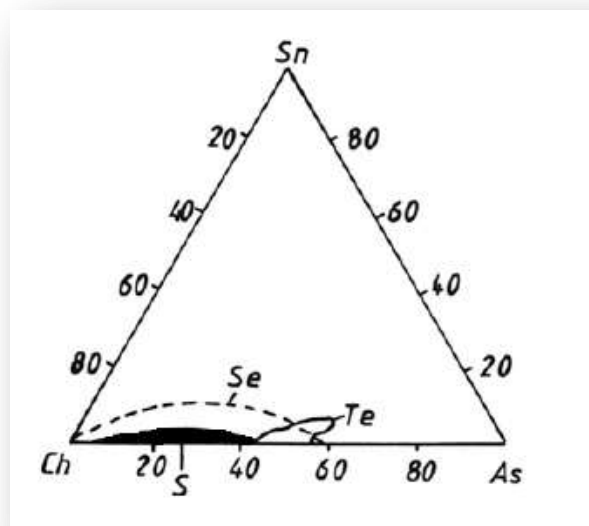


Figure II.15. Domaine de vitrification des systèmes Sn-As-Ch

Les systèmes Ge-Sn-Ch

Le domaine de formation de verre dans ces systèmes est représenté par la *Figure II.16*.

Dans le système Ge-Sn-S, Rowland et al. [95] ont pu préparer et étudier les compositions amorphes contenant 14-17 at. % de Sn et des concentrations de soufre situées à côté de la composition eutectique (58 at. % de S).

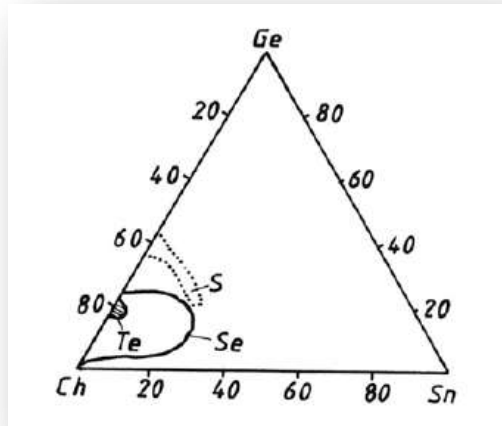


Figure II.16. Domaine de vitrification des systèmes Sn-Ge-Ch

Dans le verre il est possible d'introduire jusqu'à 20 at. % de Sn. Au cours de la cristallisation, les cristaux SnGeS_3 et GeS sont formés. Dans le cas des verres situés dans la zone riche en GeS_2 , il se forme, durant la cristallisation, le composé GeS_2 qui représente la modification à haute température.

Pour le système Ge-Sn-Se, la zone de vitrification est située aux basses concentrations d'étain [96]. En appliquant la trempe aux liquides fondus à partir de 950 °C dans l'air, il est possible d'obtenir des verres avec une concentration maximale de Sn de 13 at. %. Les verres les plus stables sont ceux ayant une concentration de sélénium de 70-80 at. %.

Dans le système Ge-Sn-Te, Minaev [97] a montré que la région de vitrification est située dans la zone : 0-13 at. % de Sn, 13-20 at. % de Ge et 80-85 at. % de Te.

Les systèmes P-As-Ch

Le domaine de vitrification du système P-As-S a été déterminé par Blachnik et Hoppe [98] par refroidissement du liquide fondu dans l'air. Ce domaine correspond à une concentration en soufre de 0 – 36 at. % pour la composition ternaire $\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}\text{S}$ avec une température T_g maximale atteignant 191 °C. Dans ce système, les verres hydrolysent dans l'atmosphère humide.

Pour le système P-As-Se, le domaine de formation de verre a été déterminé par Goryunova et al. [65]. Comme le montre la *Figure II.17*, les compositions vitreuses s'étendent dans la gamme 0 – 57 at. % de P pour la section $P_{0.5}As_{0.5} - P$ où la température T_g atteint 184 °C. Dans la section $As_2Se_3 - P_2Se_3$ les verres sont formés dans toute la gamme de composition, même avec des vitesses de refroidissements lentes.

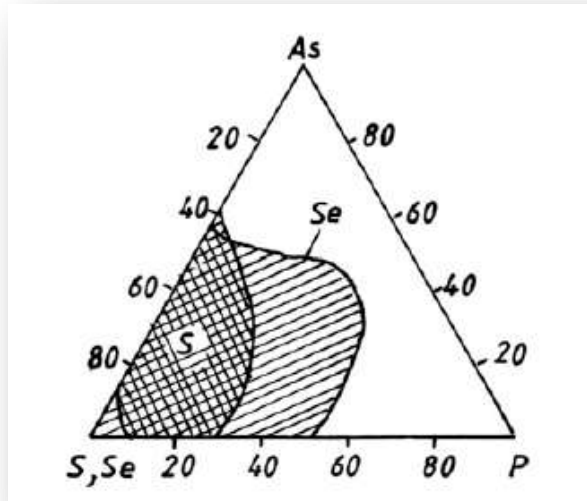


Figure II.17. Domaine de vitrification des systèmes P-As-Ch

Les systèmes P-Sb-Ch

La *Figure II.18* représente le domaine de vitrification du système P-Sb-Se et a été déterminé par Linke et al. [99]. La synthèse a été faite à 700 – 800 °C pendant 6 – 10 h et la trempe du liquide fondu effectuée dans l'air ou dans l'eau pour les verres situés aux frontières du domaine. Les verres avec jusqu'à 10 at. % de P sont stables dans l'air. Au-delà de 25 at. % P, les verres hydrolysent à l'air. La cristallisation de ces verres aboutit aux composés : Se, Sb_2Se_3 , $\beta-P_4Se_4$ et deux autres n'ayant pas encore confirmés : P_4Se_{10} et P_4Se_5 .

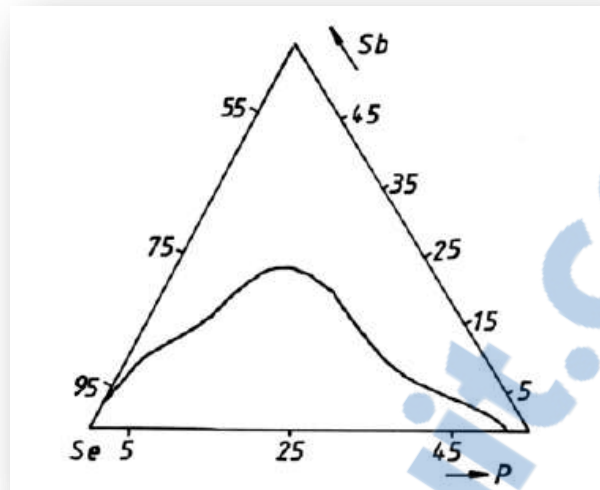


Figure II.18. Domaine de vitrification des systèmes P-As-Se

Les systèmes P-Ge-Ch

La formation des verres dans ces systèmes a été étudiée par Hilton et al. [31] et Vinogradova et al. [100]. Les domaines de vitrification correspondent à un refroidissement du liquide fondu à l'air à partir de 900 °C et pour différentes masses du matériau (10 g [27], 3-5 g [94]). De grandes différences ont été observées entre les résultats des différents auteurs. Quelques-uns (eg. Hilton et al. [31]), n'ont pas pris en compte le changement de la composition du mélange causé par la dissipation du phosphore blanc de l'ampoule après son ouverture. C'est pour cela que Hilton et al. ont reporté une grande quantité de phosphore (jusqu'à 30 at. %) dans la composition vitreuse alors que Vinogradova et al. [101] ont montré que le phosphore ne participe dans le verre qu'avec 1-2 at. %. Cette estimation est plus précise car, en analysant le gaz échappé de l'ampoule, ils ont trouvé qu'il s'agit du phosphore pur et sa quantité a été rigoureusement déterminée [102].

Dans les compositions P-Ge-Ch, comme montré sur la Figure II.19, le large domaine vitreux a été trouvé dans le système P-Ge-S et le plus petit celui de P-Ge-Te.

Les domaines vitreux dans les systèmes contenant le phosphore sont plus étroits que ceux de systèmes contenant l'arsenic ou l'antimoine à cause de la préférence du germanium (voir aussi le silicium) à se lier avec As qu'avec P ou Sb. Le Ge et Si préfèrent se lier aux chalcogènes. Les verres P-Ge-Se sont plus stables contre les acides et les solutions aqueuses alcalines [103].

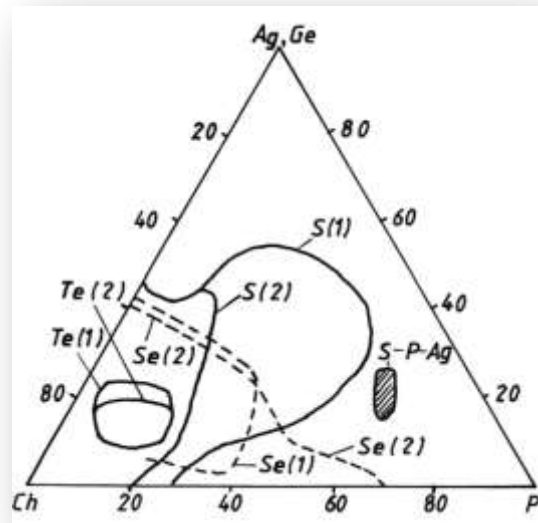


Figure II.19. Domaine de vitrification des systèmes P-(Ag, Ge)-Se

Les systèmes P-Sn-Ch

La formation des verres dans le système P-Sn-S a été démontrée par Seriohgin et al. [104]. Ils ont réussi à obtenir les composés $\text{PSn}_{0.75}\text{S}_9$ et $\text{PSn}_{0.5}\text{S}_4$ à l'état vitreux.

Dans le système P-Sn-Se, les mêmes auteurs ont obtenu un seul composé vitreux : $\text{PSn}_{0.75}\text{Se}_9$.

II.3.12. Les chalcogénures avec silicium

Dans le cas général, la tendance d'un système à former un verre décroît avec l'augmentation de la masse atomique des éléments. Donc les systèmes contenant le silicium devront présenter une forte tendance à produire des verres comparés à ceux contenant le germanium. Souvent les verres contenant le silicium sont obtenus par refroidissement des liquides fondus dans l'atmosphère.

Les systèmes Si-P-Ch

Hilton et al. [31, 105] ont étudié les domaines de vitrification de ces systèmes. Les verres ont été obtenus par synthèse sous vide (avec une masse de 10 g) à 1000 °C pendant 16-40 h, suivi par une trempe à l'air. Cependant l'analyse du phosphore n'a pas été faite et du fait de sa variabilité, le diagramme vitreux est moins précis. La Figure II.20 représente le diagramme ternaire approximatif du système Si-P-Te.

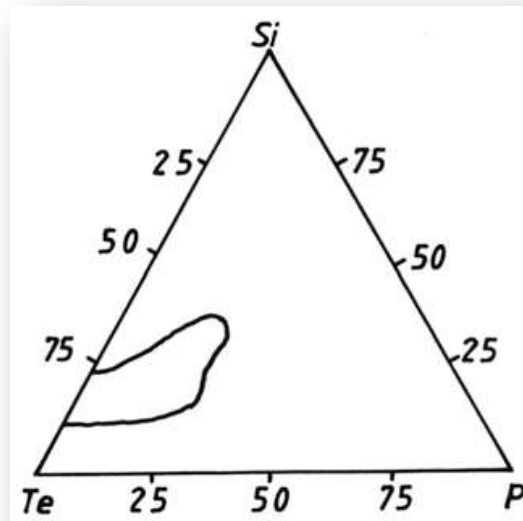


Figure II.20. Domaine de vitrification des systèmes Si-P-Te

Les systèmes Si-As-Ch

Shkolnikov [106] a reporté que la composition vitreuse As_2Se_3 on peut introduire jusqu'à 20 at. % de silicium. Le matériau a été synthétisé à 1000 °C pendant 100 heures. Le liquide fondu a été lentement refroidi jusqu'à 700 °C ensuite le matériau a été trempé à l'air.

La formation de verre dans le système Si-As-Te est représentée dans la *Figure II.21* [107]. Dans ce diagramme, on observe un large domaine de vitrification du a l'apparition de quelques composés dans les trois sections binaires fondamentales [108].

La température de transition vitreuse T_g des verres décroît avec l'augmentation de la concentration de tellure. Cette température est la même pour les systèmes Si-As-Te et Ge-As-Te pour des compositions ayant des rapports atomiques identiques. Les plus grandes valeurs de T_g sont situées autour de la composition $\text{Si}_{40}\text{As}_{20}\text{Te}_{40}$ sur la ligne SiTe-As.

De Neufville [109] a proposé pour ces verres un modèle structural où chaque groupement atomique possède une moyenne de cinq électrons (comme dans le cas de l'arsenic) et les liaisons directes Si-As sont formées.

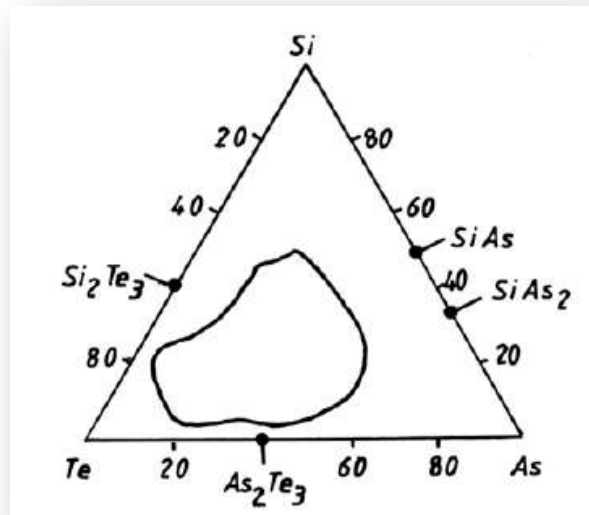


Figure II.21. Domaine de vitrification des systèmes Si-As-Te

Les systèmes Si-Sb-Ch

Le domaine de vitrification dans ces systèmes, comme illustré dans la Figure II.22, est très étroit par rapport à celui dans les systèmes contenant l'arsenic, et il diminue significativement dans la série soufre → sélénium → tellure.

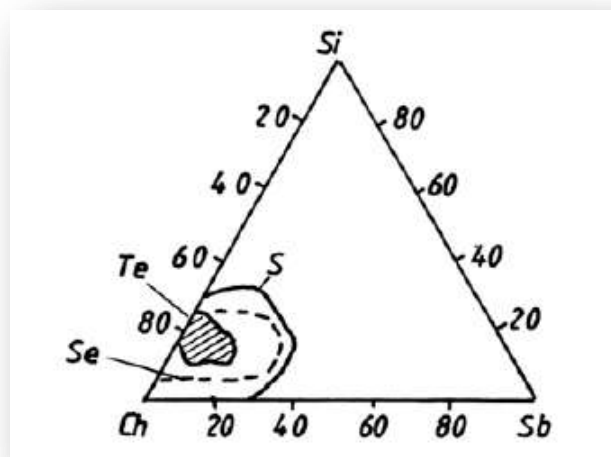


Figure II.22. Domaine de vitrification des systèmes Si-Sb-Ch

Les verres Si-Sb-S ont été reportés par Hilton et al. [31, 105] ainsi que Pearson [15] par synthèse à 1000 °C (pendant 16-40 h et pour une masse de 10 g) et par trempe à l'air. Les verres

sont instables et hydrolysent facilement dans l'air humide avec élimination de H_2S . La température T_g maximale est de 280 °C.

Les mêmes auteurs ont préparé des verres dans le système Si-Sb-Se dans des conditions similaires. Les sections Si – Sb_2Se_3 et Sb – $SiSe_2$ limitent le domaine de vitrification. Ces verres également sont instables à l'air et hydrolysent facilement.

Dans le système Si-Sb-Te le domaine de formation de verre, illustré sur la *Figure II.26*, est situé dans les limites : 11-25 at. % Si, 0-11 at.% Sb et 71-87 at. % Te [94].

Les systèmes Si-Ge-Ch

La préparation des verres dans le système Ge-Si-S est très difficile. Stepanek et Hruby [110] ont déterminé le domaine de vitrification dans ce système et qui est représenté dans la *Figure II.23*. Dans la région I, on ne peut y obtenir de verres. Dans la région II contenant jusqu'à 8 at. % de Si, les verres peuvent être obtenus seulement avec des vitesses de refroidissement élevées dans des ampoules de petits diamètres. Ces verres sont caractérisés par des contraintes internes très élevées. Dans la région III contenant jusqu'à 4 at. % Si, les verres sont aisément obtenus. En comparant les systèmes Si-Ge-S et Ge-S, on peut dire que le silicium ne facilite pas la formation du verre, mais au contraire, il réduit la stabilité mécanique et chimique du verre.

Dans le système Si-Ge-Te, deux domaines vitreux ont été trouvés [97] : 1- 7-25 at. % Si, 75-89 at. % Te et 0-9 at. % Ge; 2- 0-9 at. % Si, 75-85 at. % Te et 11-21 at. % Ge.

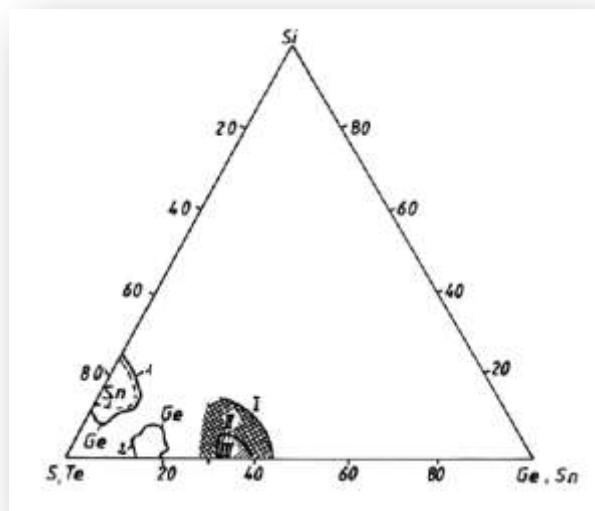


Figure II.23. Domaine de vitrification des systèmes Si-(Ge, Sn)-S, Te

Les systèmes Si-Sn-Ch

Dans le système Si-Sn-Te il n'existe qu'un seul domaine vitreux étendu entre les limites : Si (12-15 at. %), Sn (0-9 at. %), Te (75-88 at. %), (*Figure II.23*).

II.3.13. Les systèmes chalcogénures avec métaux

Dans les systèmes chalcogénures amorphes on peut introduire des métaux avec des concentrations de moins de 0.1 at. %. Ces impuretés n'influent pas significativement les propriétés des verres chalcogénures. Cette caractéristique a été expliquée par la saturation complète des liaisons de valence des éléments dopants et, comme conséquence, ces éléments dopants ne peuvent agir ni tant que donneurs ni tant qu'accepteurs d'électrons. L'addition de grandes quantités de métaux (0.1-5 at. %) confère des propriétés spécifiques aux verres.

Plusieurs métaux peuvent être introduits en concentration élevée dans la composition des verres chalcogénures (20-30 at. %) et par suite modifient fortement les propriétés de ces verres.

Pour tout élément métallique, il existe une concentration limite au-delà de laquelle est déclenchée la formation de composés chimiques du métal avec les composants du verre de chalcogénure. Les métaux, qui interagissent avec les deux composantes d'un verre binaire chalcogénure et forment ainsi des composés ternaires, peuvent être introduits avec une grande quantité dans la matrice vitreuse. Le rôle principal dans la formation de verre est joué par les formes structurales instables apparaissant lors de la trempe du liquide fondu, et qui sont détruits lorsque la composition est portée à l'état d'équilibre [111, 112]. Le problème de la modification des propriétés électriques des verres chalcogénures par dopage avec différents éléments a été reconsidéré, comme une conséquence de l'observation que dans des verres très purs et soigneusement préparés, l'effet des atomes dopants peut être mis en évidence [113].

Borizova [114] a montré que plusieurs métaux du groupe I du tableau périodique, comme le potassium, interagissent au cours de la synthèse avec les deux composants du verre chalcogénure d'arsenic As_2Ch_3 et forme des unités structurales complexes de formule $MeAs_2Ch_2$. Ces unités ternaires ayant un caractère covalent élevé, participent dans la composition structurale du verre chalcogénure et modifient essentiellement ses propriétés.

Dans le verre As_2Se_3 on peut introduire jusqu'à 10 at. % de Na, 20-30 at. % de K, 28 at. % de Rb et 17 at. % de Cs. Les verres avec les métaux alcalins sont synthétisés à 400-500 °C. Le domaine de formation de verres dans le système K-As-Ch est montré sur la *Figure II.24* [115].

Golovei et al. [116] ont synthétisé les phases vitreuses : KAsSe_2 , RbAsSe_2 , CsAsSe_2 ayant des T_g de 125, 78 et 210 °C respectivement.

Les systèmes chalcogénures ternaires alcalins avec Si ou Ge sont très intéressants à cause de leur utilisation possible dans les batteries électriques à électrolyte solide. A l'opposé des verres d'oxydes alcalins, dans les verres chalcogénures alcalins, les atomes chalcogènes présentent une forte tendance à former des liaisons covalente avec Ge ou Si para rapport à celle de l'oxygène. Ceci entraine de faibles interactions électrostatiques avec les cations alcalins.

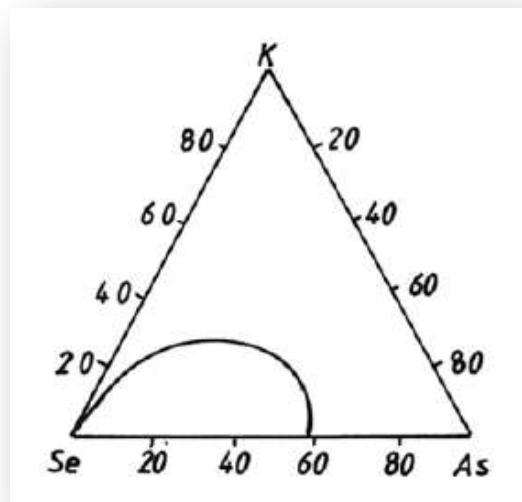


Figure II.24. Domaine de vitrification des systèmes K-As-Se

II.3.14. Les systèmes avec les métaux du sous-groupe I-B (Cu, Ag)

Dans les systèmes contenant le cuivre, les compositions Cu-As-Ch sont les plus étudiées.

Les systèmes Cu-As-S

Des verres de composition $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ ont été préparés par trempe à l'air de liquides fondus depuis 900 °C et contenant jusqu'à 20 mol. % de Cu_2S [117]. Dans les verres de composition $\text{As}_2\text{S}_3\text{Cu}_x$ il a été possible d'introduire une quantité maximale de cuivre de $x = 0.04$. Pour des concentrations élevées, il a été observé une inclusion cristalline de luzonite (Cu_3AsS_4).

Les systèmes Cu-As-Se

La région de formation de verre dans ces systèmes, montrée sur la *Figure II.25*, a été étudiée par Zhenhua [118]. La quantité maximale de cuivre dans ces verres est de 35 at. %. La cristallisation des verres contenant jusqu'à 3.8 at. % de cuivre le composé As_2Se_3 est séparée. Pour des concentrations plus élevées, mais moins de 16 at. % de cuivre, la phase cubique Cu_3AsSe_4 , dont la densité est de 5.512 g/cm^3 [119], est séparée.

De leur part, Hunter et al. [120] ont préparé des échantillons vitreux de composition $\text{Cu}_x(\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_{1-x}$ avec $x = 0.05$ et $x = 0.25$.

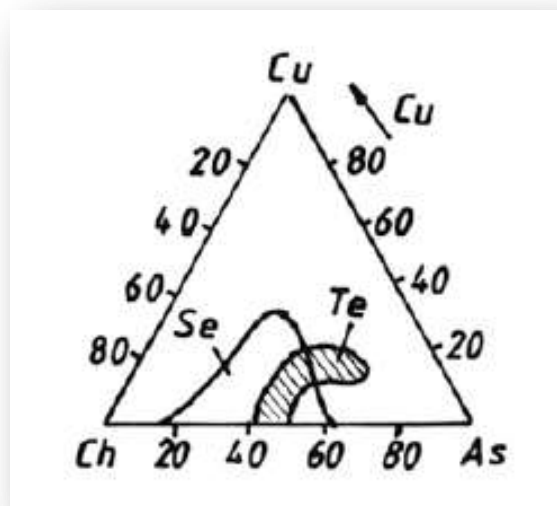


Figure II.25. Domaine de vitrification des systèmes Cu-As-Ch

Les systèmes Cu-As-Te

Les verres dans ces systèmes ont été préparés et étudiés par Borizova et al. [121]. La *Figure II.32* représente le domaine de formation de verres dans ces systèmes avec une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et une trempe dans de l'eau glacée. Le cuivre est introduit dans les verres avec une concentration maximale de 25 at. %. La température de transition vitreuse augmente de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ avec l'augmentation de la quantité de cuivre. Dans les compositions Cu_yAsTe_x le maximum de la température T_g est situé à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ les verres ont une grande tendance towards cristallisation. Au cours de la cristallisation, il y a séparation de cuivre, de tellure d'arsenic ainsi que des éléments As et Te.

Dans les verres chalcogénures contenant l'arsenic, le cuivre possède une valence de +1. Les études faites sur les verres du système Cu-As₂Se₃ [122] ont indiqué que les orbitales 4s, 4p et 4d de l'ion cuivre (Cu⁺) forment des liaisons hybridées sp³ avec les électrons des paires non liantes de l'atome « bridge » Se. Le tétraèdre CuSe₄ est défini par les quatre liaisons hybrides. Vue la relation qui existe entre le nombre de paires d'électrons non liantes et l'aptitude à former un verre, au-delà 35 at. % de cuivre ce nombre (par atome) est < 1, la composition ne peut donc être obtenue à l'état vitreux.

Les verres chalcogénures contenant les éléments Ge et Si avec le cuivre ont été obtenus seulement avec le tellure.

Les systèmes Cu-Si-Te

Dans ces systèmes le cuivre peut être introduit jusqu'à ~ 8 at. %. Le domaine de vitrification est illustré par la *Figure II.26* [123]. Le composé le plus connu dans ce système est Cu₂SiTe₃ qui existe dans deux structures cristallines : cubique et monoclinique.

Les systèmes Cu-Ge-Te

Les verres dans ces systèmes sont formés avec une quantité maximale de cuivre de 9 at. % avec 10-21 at. % Ge et 73-90 at. % Te [22]. Une seule forme cristalline est connue : le Cu₂GeTe₂ dans la structure cubique et tétragonale, cette dernière est située dans la zone vitreuse.

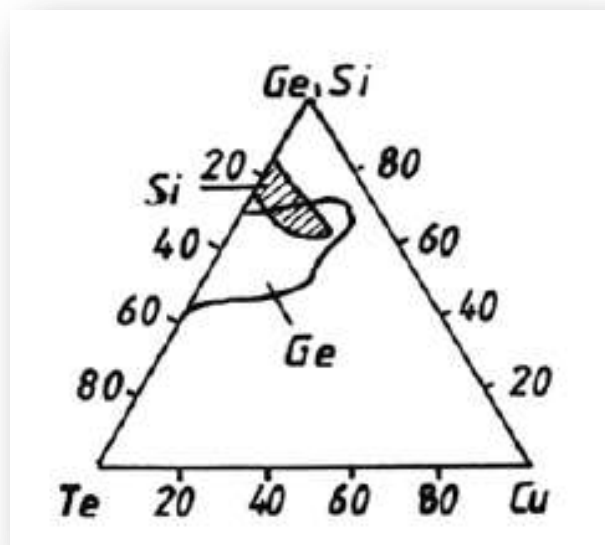


Figure II.26. Domaine de vitrification des systèmes Cu-(Si; Ge)-Ch

Les systèmes Cu-P-Se

Les verres de ce système ont été préparés et étudiés par Radaustan et al. [124]. Ces verres sont stables. Le verre de composition CuPSe_2 a été étudié en détail [125], sa température de fusion est de $640\text{ }^\circ\text{C}$ et cristallise dans la structure hexagonale de paramètres de maille : $a = 3.853\text{ \AA}$ et $c = 6.392\text{ \AA}$. Dans la section $\text{P}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}$, la concentration maximale de cuivre dans la phase vitreuse correspond à la composition $\text{Cu}_{0.4}\text{P}_2\text{Se}_3$.

Dans les systèmes chalcogénures avec l'argent, il a été étudié principalement la formation et les propriétés des verres à base d'arsenic.

Les systèmes Ag-As-S

Le domaine de vitrification dans ce système est controversial. Kawamoto et al. [126] ont mis l'évidence de deux domaines vitreux au cours de la trempe dans l'air ou dans de l'eau du liquide fondu à partir de $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure II.27). D'autres parts, un autre diagramme a été publié par Kazenkova [127]. Le composé AgAsS_2 est stable dans la phase vitreuse et peut être considéré comme un réseau formateur de verre. Dans les verres de chalcogène, une quantité atteignant 30-35 at. % d'argent peut être introduite par refroidissement rapide.

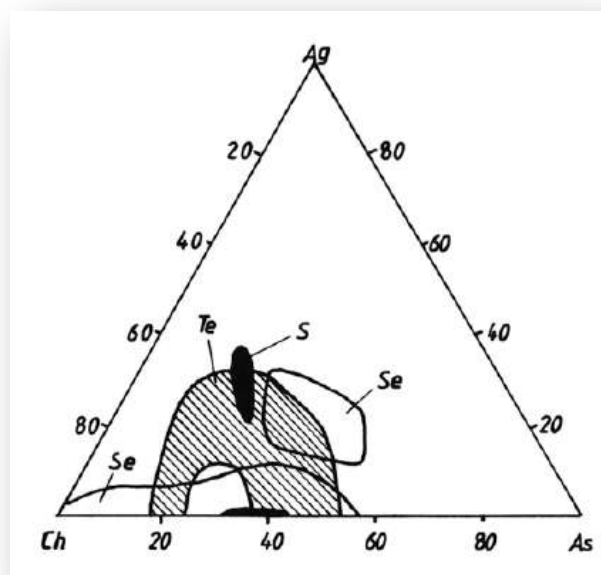


Figure II.27. Domaine de vitrification des systèmes Ag-As-Ch

Un fort dopage du verre As_2S_3 avec l'argent a été obtenu par diffusion d'Ag photo-réactif. La saturation a lieu $\sim 30\text{ at. \%}$ Ag et les mesures de diffraction des rayons-X ont montré la

présence des phases cristallines AgAsS_2 , Ag , As_2O_3 , As_2S_3 et Ag_2S [128]. L'ordre local dans les verres provient (probablement) des fragments moléculaires AgAsS_2 .

Tanaka [129] a étudié la dépendance en composition de le taux de photo-dopage en l'argent dans les verres Ag-As-S . il a montré qu'avec l'augmentation de la concentration d'argent, le photo-dopage, y (at. %), atteint un maximum à $y = 2$ puis diminue de façon significative pour $y \geq 25$. Dans des échantillons ayant $y = 30$ les couches d'Ag forment des clusters lors de l'illumination. Dans les échantillons avec $y = 35$, les effets photo-induits sont fortement observés.

Les systèmes Ag-As-Se

Le domaine vitreux de ce système (*Figure II.27*) est large et dans la section $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_2\text{Se}$ il est possible d'introduire jusqu'à 20 mol. % de Ag_2Se .

Les systèmes Ag-As-Te

Dans le verre ternaire avec le tellure, il peut être introduit jusqu'à 28 at. % d'Ag. Le domaine vitreux correspond à 15-50 at. % As et 50-75 at. % Te. La *Figure II.27* représente le domaine de vitrification d'après les données publiées par Borizova [130].

Les échantillons : Ag-Se-S et Ag-Se-Te , vitreux stables et homogènes dans ces systèmes ont été préparés avec 5 at. % S (Te) et 5-20 at. % Ag [131].

Les systèmes Ag-Sb-S

Dans ce système il a été décrit un domaine vitreux étroit, comme le montre la *Figure II.28*. La région vitreuse coupe la section $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{S}$ [132]. Le composé AgSbS_2 a été obtenu à l'état vitreux.

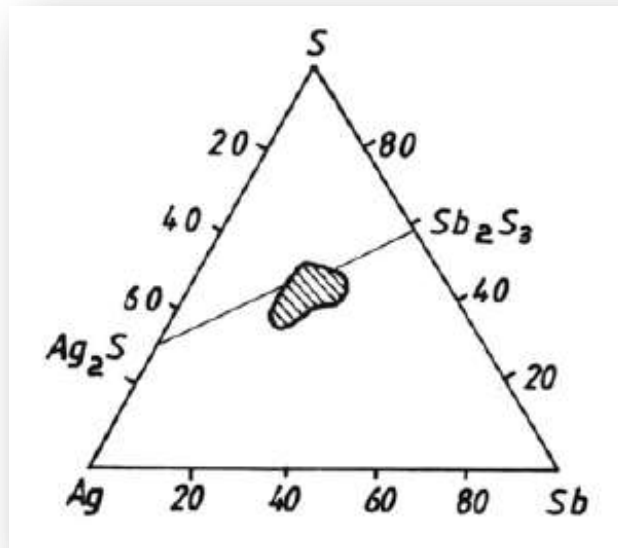


Figure II.28. Domaine de vitrification des systèmes Ag-Sb-S

Les systèmes Ag-P-S

Des verres ont été obtenus dans une gamme de compositions étroite [133] par synthèse d'une masse de 4.5 g du matériau à 600 °C et trempe dans de l'eau. La composition AgPS a été obtenue à l'état vitreux. La concentration d'Ag₂S dans les verres P₂S₃-Ag₂S est située entre 45 et 55 mol. %. La température T_g augmente de 162 °C (pour 45 mol. % Ag₂S) à 182 °C (pour 55 mol. % Ag₂S) (Figure II.29).

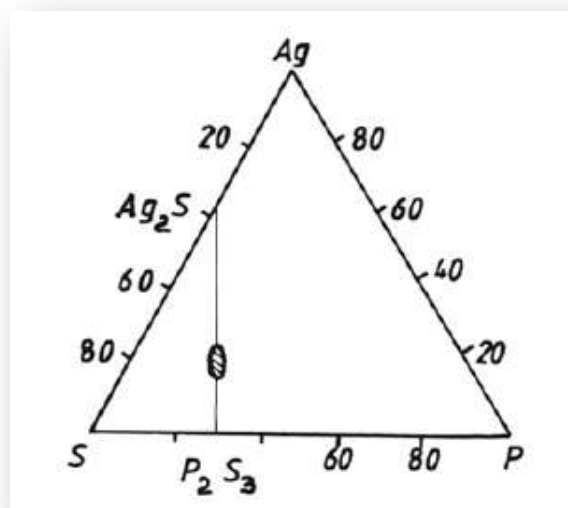


Figure II.29. Domaine de vitrification des systèmes Ag-P-S

Deux composés existent dans ce système : AgPS_2 et $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ et sont situés dans la région vitreuse.

Les systèmes Ag-P-Se

En ajoutant 5 at. % d'Ag dans P_2Se_3 , il a été possible d'obtenir des verres instables [124] dans ce système. Ces verres se décomposent dans l'air. D'autres auteurs [134] ont également obtenu des verres de composition AgPSe.

Les systèmes Ag-Ge-S

Le domaine de formation de verres dans ce système est montré sur la *Figure II.30*.

Les systèmes Ag-Ge-Se

Dans ce système, deux domaines vitreux ont été trouvés par Mitkova et al. [135]. La *Figure II.31* illustre ces domaines qui sont situés dans une région du domaine caractérisée par une faible concentration d'argent et par un rapport massique germanium/sélénium pas loin de l'unité.

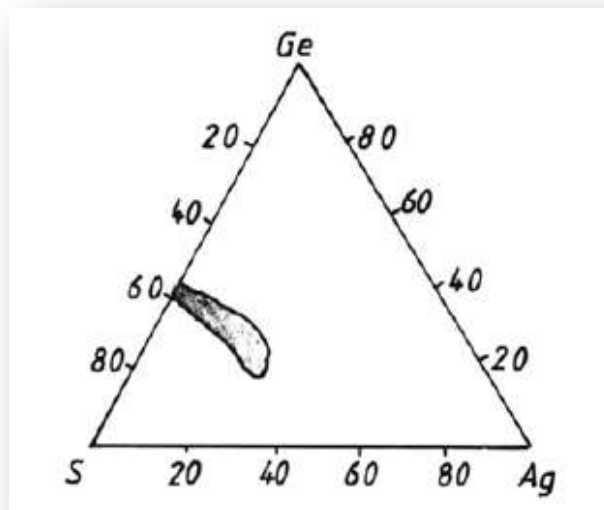


Figure II.30. Domaine de vitrification des systèmes Ag-Ge-S

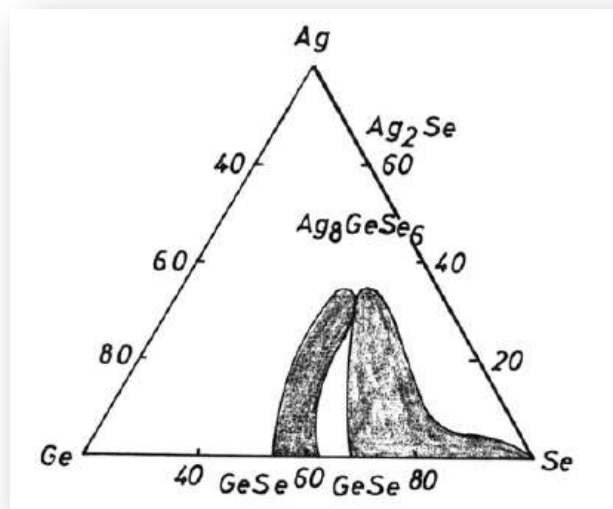


Figure II.31. Domaine de vitrification des systèmes Ag-Ge-Se

II.3.15. Les chalcogénures avec les métaux (Al, Ga, In, Bi)

Le système As-Se-Al

L'aptitude de ces systèmes à former des verres est très faible. Dans le système As_2Se_3 il est possible d'introduire jusqu'à 3 at. % d'aluminium.

Le système As-Te-Al

Des verres contenant l'aluminium ont été préparés par synthèse à 1050 °C dans des ampoules de quartz graphitées afin d'éviter l'interaction de l'Al avec le quartz. Il a été possible d'introduire jusqu'à 30 at. % d'Al. La température T_g croît de 78 °C pour le composé $As_{19.8}Te_{79.2}Al$ à 175 °C pour $As_{42.5}Te_{42.5}Al_{15}$. Les verres sont formés dans la région riche en tellure comme le montre la Figure II.32.a [136].

Le système Ge-Te-Al

Dans ce système l'état vitreux a été obtenu par fusion et trempe dans l'azote liquide pour un large intervalle de composition [79]. Les valeurs de la température T_g pour les verres contenant 15-30 mol. % d'Al sont constantes (~ 170 °C) (Figure II.32.b).

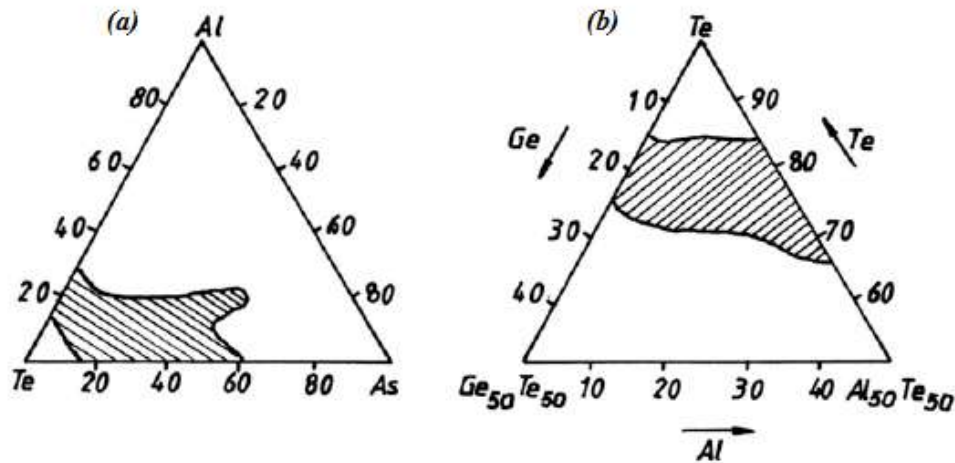


Figure II.32. Domaine de vitrification des systèmes (a) As-Te-Al et (b) Ge-Te-Al

Le système As-Ch-Ga

La composition AsSe_xGa_y est obtenue à l'état vitreux seulement dans la gamme de concentration $0 \leq y \leq 0.15$. des verres ont été obtenus avec un régime de refroidissement lent en éteignant le four (le refroidissement étant de $900\text{ }^\circ\text{C}$ à $700\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10-72 h) suivi par une trempe à l'air depuis $700\text{ }^\circ\text{C}$ en 10 min jusqu'à la température ambiante. Le domaine de formation de verres est illustré par la Figure II.33.

Les verres contenant jusqu'à 3.5 at. % de Ga ont été obtenus dans le système As-S-Ga par trempe du liquide fondu dans de l'eau à partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Dans le système As-Te-Ga, la préparation des verres a été faite par trempe du liquide fondu dans l'air jusqu'à l'état visqueux à la température $400\text{ }^\circ\text{C}$ puis jeté dans un flux d'eau fraîche. Dans ce régime de refroidissement, la quantité maximale de Ga dans les verres a été élevée jusqu'à 20 at. %. Les verres ainsi obtenus sont stables, et le plus stable est $\text{AsTe}_{7.5}\text{Ga}_{1.5}$. L'introduction du gallium dans les verres a pour effet de diminuer la cristallisation [137].

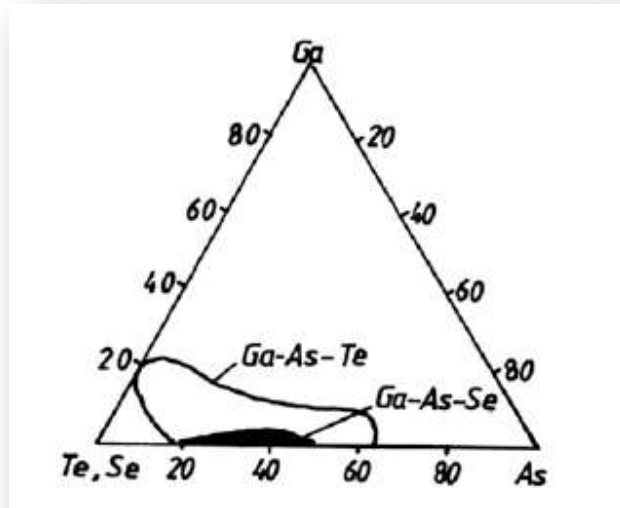


Figure II.33. Domaine de vitrification du système As-Se(Te)-Ga

Le système Ge-Ch-Ga

La synthèse des verres dans le système Ge-S-Ga est réalisée par mélanger les sulfures correspondants, suivi par une cuisson à 110 °C et finalement trempe dans de l'eau glacée. La température T_g varie entre 150 °C pour la composition $Ge_{39}S_{59}Ga_2$ [138] et 360 °C pour le composé $Ge_{43}S_{52}Ga_5$. Le domaine de vitrification est étroit comme le montre la Figure II.34.

Les verres du système Ge-Se-Ga sont chimiquement stables et cristallisent facilement. la température de transition vitreuse décroît avec l'augmentation de la quantité de Ga et/ou de Se. Pour la composition $Ge_{33}Se_{62}Ga_5$ elle est de 400 °C et pour $Ge_{20}Se_{60}Ga_{20}$ elle est de 140 °C.

Le domaine de vitrification du système Ge-Te-Ga est le plus étroit et est très similaire à celui du système Si-Te-Ga.

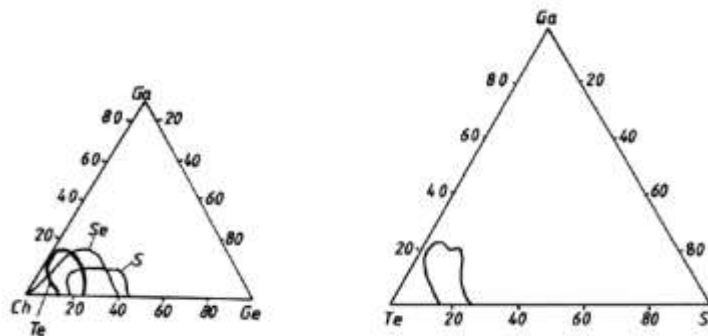


Figure II.34. Domaine de vitrification des systèmes Ge-Ch-Ga et Si-Te-Ga

Les systèmes As-Ch-In

Dans les verres As-S-In et As-Se-In obtenus par synthèse à 900 °C et trempe dans de l'eau la quantité de l'indium introduite atteint les 3 at. % [117]. Dans la section $As_2Se_3 - In$, Borizova et Babrov [91] ont pu introduire seulement 1.2 at. % d'In. Et durant la cristallisation le composé In_2Se_3 est formé en premier.

Dans le système As-Te-In, le maximum d'indium introduit était de 15 at. % sous une trempe dans de l'eau après synthèse du matériau à 1000 °C. La température T_g augmente avec la concentration d'indium de 84 °C pour le composé $As_{50}Te_{45}In_5$ jusqu'à 155 °C pour $As_{45}Te_{45}In_{10}$ [139]. Es verres les plus stables étant $AsTe_{0.8}In_{0.1}$ et $AsTeIn_{0.2}$. La région de formation des verres est représentée sur la *Figure II.35*.

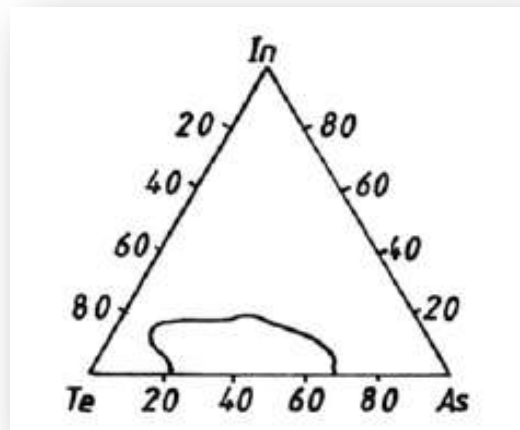


Figure II.35. Domaine de vitrification du système As-Ch-In

Les systèmes Sb-Ch-In et Sb-Ch-Zn

Le diagramme de phase du système $SbSeIn$ a été décrit en premier par J.C. Woolley, P.N. Keating [140] puis confirmé par Guliev [141]. Ce diagramme est illustré par la *Figure II.36* qui présente également celui du système $SbSeZn$.

Le domaine de vitrification est obtenu pour une concentration en In de 80 à 90 % pour le premier et de 70 à 90 % en In pour le deuxième.

Notre collègue Dr. M. A. M. Heireche, dans sa thèse de Doctorat [142-144], a effectué des études thermiques et électriques sur les compositions vitreuses de ces deux systèmes.

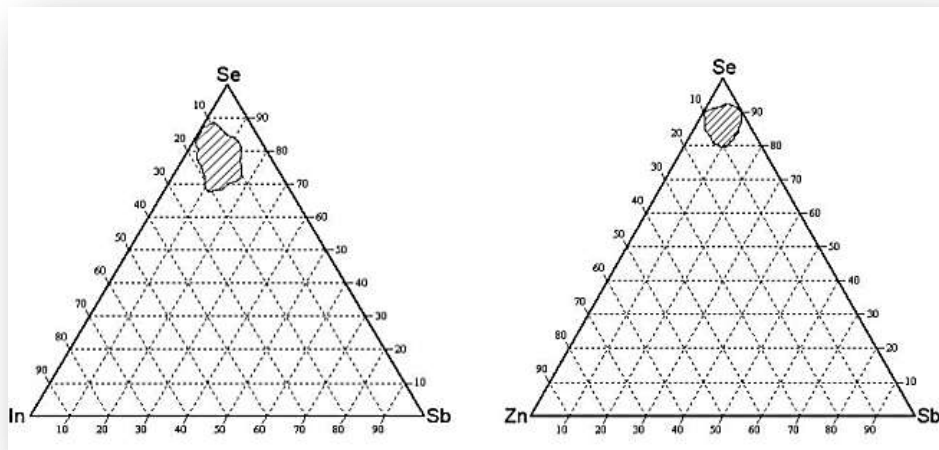


Figure II.36. Domaine de vitrification des systèmes Sb-Se-In(Zn)

Le système Ge-Ch-In

Dans le système Ge-S-In il a été possible d'introduire dans le réseau amorphe jusqu'à ~ 15 at. % d'In par trempe du liquide fondu avec une vitesse de 10 K/s [145]. La région de formation des verres est illustrée sur la Figure II.37. Dans les mêmes conditions, un domaine de vitrification similaire est obtenu pour le système Ge-Se-In. Les verres de ce système présentent d'assez large température T_g (200 °C pour $Ge_{14.5}Se_{73.5}In_{12}$ et 320 °C pour $Ge_{31.7}Se_{63.3}In_5$).

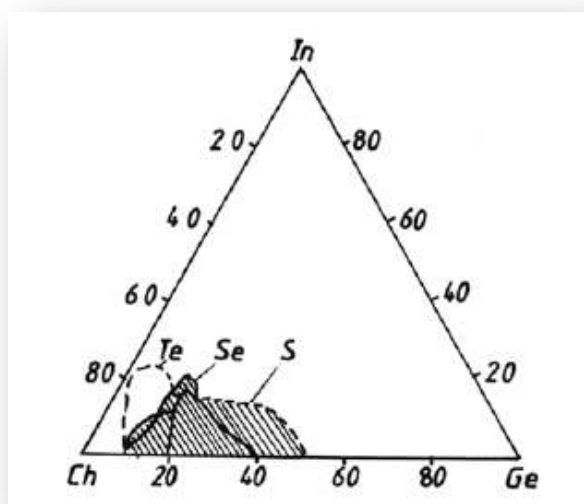


Figure II.37. Domaine de vitrification du système Ge-Ch-In

Matsushita et al. [146] ont montré que le domaine de vitrification est étroit. Ses limites ont été déterminées à l'aide d'échantillons préparés sous forme de couches minces par flash. Le dépôt a été réalisé sur des substrats en verre à 300 °C. Boncheva-Mladenova et Mitkova [147] ont préparés et étudié plusieurs compositions dans ce système : $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{75}\text{In}_{10}$, $\text{Ge}_{14.5}\text{Se}_{73.5}\text{In}_{12}$ et $\text{Ge}_{12.9}\text{Se}_{77.1}\text{In}_{10}$.

Dans le système Ge-Te-In la quantité maximale d'In introduite dans la phase amorphe était de 13 at. % d'après [123] et 22 at. % d'après [148].

Le système Ge-Ch-Bi

Des verres chalcogénures du système Ge-Ch-Bi ont été préparés et étudiés [149-152]. Le domaine de formation de verres dans ce système est illustré par la *Figure II.38*.

Tychy et al. [153] ont publié une étude détaillée sur le domaine de vitrification du système Ge-S-Bi. Ce domaine est situé autour de l'axe $\text{GeS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ avec un maximum de 25 at. % de Bi. La composition $\text{Ge}_{12.5}\text{S}_{62.5}\text{Bi}_{25}$ (contenant le maximum de Bi) présente une température maximale de 363 °C. Il a été revendiqué également que dans le système $(\text{G}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ les verres peuvent être formés jusqu'avec $x = 14$.

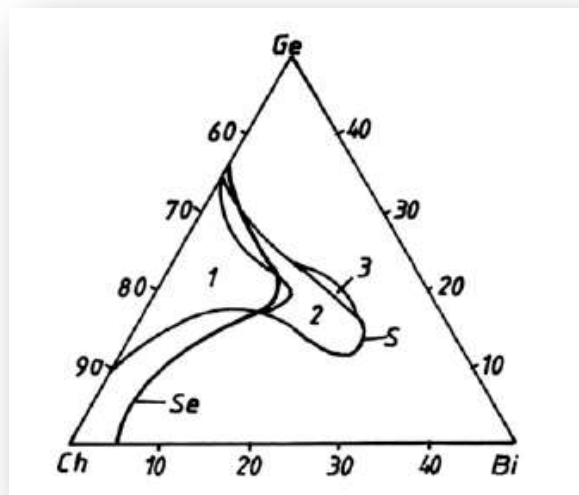


Figure II.38. Domaine de vitrification du système Ge-Ch-Bi

Le composé $\text{GeS}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ est de type eutectique et de ce fait apparait lorsque le regroupement ou l'association d'atomes ou molécules similaires est préféré à celle d'atomes ou de molécules de types différents. Le degré d'association des atomes ou des molécules ($A\text{-}A$ ou $B\text{-}B$) est limité,

et les deux espèces A et B interagissent à travers les liaisons entre les atomes situés sur la surface des groupements en contact, car le groupement total des atomes devrait conduire à la non-miscibilité (en négligeant les liaisons de Van der Waals entre clusters). Il a été supposé que dans ces verres il existe un cluster de tétraèdres GeS_4 et de pyramides Bi_2S_3 sous formes d'agglomérations microscopiques. Tichy et al. [153] ont suggéré que les liaisons interatomiques de type Ge-S-Bi inhibent la connexion des clusters GeS_2 et Bi_2S_3 .

II.4. Phénomène de SWITCHING et mémoires PCRAM

Les mémoires PCRAM reposent sur le principe de la modification de la résistance du matériau actif suite à un échauffement par effet Joule. Cette modification est due au changement rapide et réversible entre une phase amorphe hautement résistive et une phase cristalline peu résistive.

On entend ici par le phénomène de Switching le changement de phase réversible entre l'état amorphe (vitreux) et l'état cristallin; donc cristallisation puis amorphisation. Ce changement de phase est obtenu en chauffant le matériau. Dans les dispositifs de mémoire, le chauffage peut être fourni par impulsions électriques ou laser.

La cristallisation du matériau consiste à chauffer ce dernier au-dessus de sa température de cristallisation pendant un temps assez long pour obtenir la phase cristalline. L'amorphisation est réalisée en liquéfiant le matériau en le chauffant au-delà de sa température de fusion et en lui faisant subir une trempe thermique brutale permettant ainsi de le figer dans une structure amorphe désordonnée. La *Figure II.39* présente ces deux phénomènes.

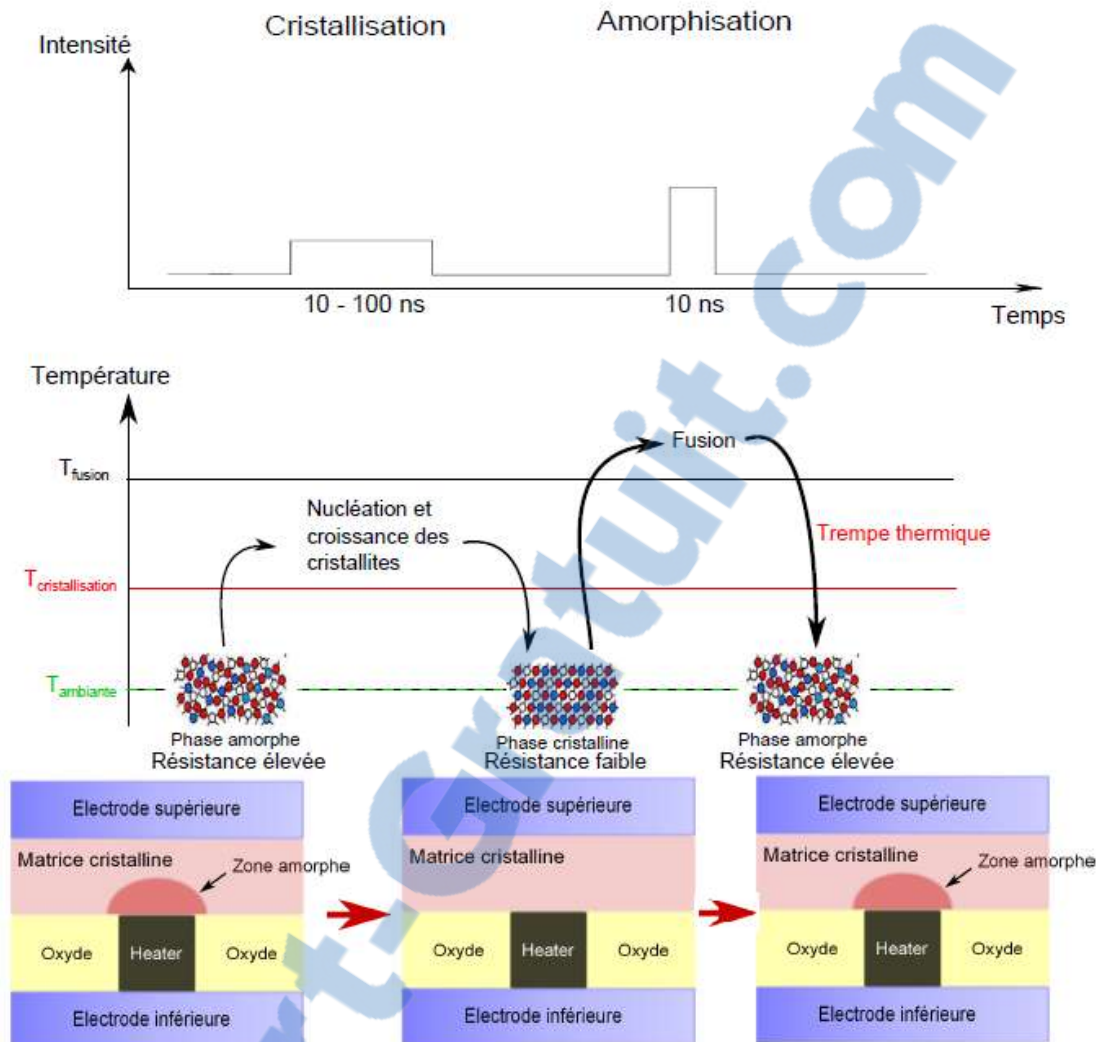


Figure II.39. Principe de fonctionnement d'une cellule PCRAM. La cristallisation est réalisée en chauffant le matériau à une température supérieure à sa température de cristallisation pendant un temps suffisamment long. L'amorphisation est réalisée en chauffant le matériau au-delà de sa température de fusion puis en effectuant une trempe thermique.

Quand le matériau à changement de phase (PCM) est chauffé au-dessus de sa température de fusion T_m puis refroidi rapidement il solidifie dans une structure vitreuse; c'est la phase amorphe. Le verre obtenu est dans un état métastable et tend ainsi à cristalliser à très long terme. Ceci pourra être de l'ordre de plusieurs années pour pouvoir maintenir l'information.

Quand le matériau amorphe est chauffé pendant un temps suffisamment long (généralement des dizaines de nanosecondes) au-dessous de T_m mais au-dessus de sa température de cristallisation T_x , il passe (switch) à la phase cristalline.

Les deux phases sont caractérisées par des paramètres optiques et électriques très différents, fournissant ainsi le contraste requis pour distinguer les états logiques. Par exemple, la phase

amorphe présente une résistivité très élevée et une réflectivité très basse, et vice-versa pour la phase cristalline.

Dans les cellules PCRAM, le phénomène de Switching permet de sauvegarder l'information en associant le niveau logique « 0 » et « 1 » aux deux différentes phases. Le niveau « 0 » (RESET) est attribué à la phase amorphe et le niveau « 1 » (SET) à la phase cristalline. La cristallisation est le processus le plus lent. Il doit se produire rapidement au cours de la programmation pour pouvoir atteindre une vitesse rapide de programmation, mais il faut aussi que la cristallisation spontanée de la phase amorphe ne devra pas se passer pendant plusieurs années à la température ambiante dans le but de garantir la rétention de l'information. Ce qui veut dire que la vitesse de cristallisation des matériaux à changement de phases doit augmenter par plusieurs ordres de grandeur avec le changement de température entre la température ambiante et T_x .

II.4.1. Cristallisation

Deux différents processus contribuent à la cristallisation d'un solide amorphe. Le premier est la germination ou nucléation, qui initie la cristallisation par la formation de petits germes ou nucléons cristallins. Le second est la croissance de ces germes à une taille macroscopique. La théorie classique de nucléation a été développée par Volmer et Weber [154], Becker et Doring [155], Turnbull et Fisher [156] pendant les premières décennies du 20^{ième} siècle, basée sur le travail pionnier de Gibbs.

II.4.2. Modèles théoriques de la cinétique de cristallisation

Les études cinétiques permettent la détermination de l'équation de vitesse, à savoir la description de l'avancement de la réaction en fonction du temps *via* le taux de conversion α du réactif ou le rendement en produit. Si les études cinétiques sont menées à température variable, elles permettent aussi l'évaluation de l'influence de la température sur la vitesse de réaction. Le taux d'avancement α de toute transformation s'exprime simplement en fonction de la masse initiale m_0 de réactif, de la masse de solide m_t à l'instant t et de la masse m_l de résidu non transformé restant éventuellement présent après transformation totale :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{II.1})$$

La vitesse de réaction, $\frac{d\alpha}{dt}$, dépend d'une constante de vitesse, k , qui varie avec la température et d'une fonction de conversion [157-159], $f(\alpha)$, dépendante du taux de conversion α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (\text{II.2})$$

La dépendance de la constante de vitesse de réaction k avec la température est donnée par la relation d'Arrhenius [160].

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II.3})$$

R ; constante des gaz parfaits $R=8,312 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et T ; température (K)

Les valeurs des paramètres de l'équation d'Arrhenius, E_a , l'énergie d'activation en J.mol^{-1} et A le facteur pré-exponentiel en min^{-1} , décrivent quantitativement la barrière d'énergie de la réaction et la fréquence d'apparition de l'événement conduisant à la formation de produit. La connaissance de ces données cinétiques permet donc d'évaluer la transformation et surtout de prévoir le comportement du processus à des températures différentes des mesures expérimentales effectuées.

La fonction de conversion $f(\alpha)$ dépend quant à elle du type de mécanisme du processus [157, 161]. Les modèles cinétiques en phase solide et leurs interprétations mécanistiques sont résumés dans la revue de Khawam et Flanagan [162]. Malgré le grand nombre de modèles de transformation, ils peuvent être décrits par trois principaux types décrivant le profil temporel caractéristique du taux de conversion (*Figure II.40*) : décéléré, accéléré ou sigmoïde.

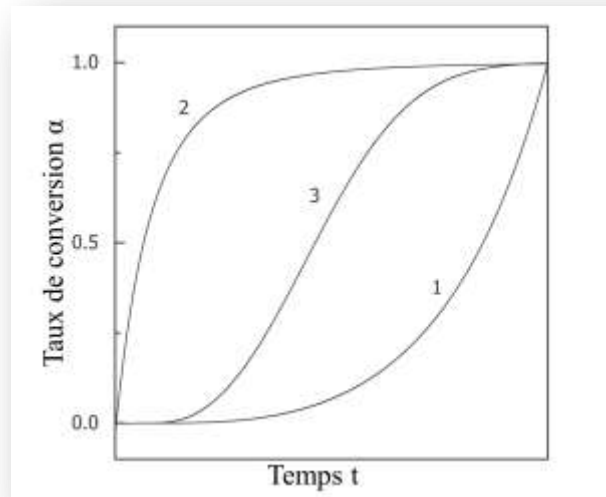


Figure II.40. Profil de réactions caractéristiques montrant le taux de conversion α en fonction du temps t pour des réactions : 1- accélérées, 2- décélérée, 3- sigmoïde [163].

Le modèle du type décéléré est observé lorsque le maximum de la vitesse de la transformation se produit au début. Il correspond par exemple à $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, où n est l'ordre de réaction. Le modèle du type accéléré se produit lorsque la vitesse de transformation augmente lorsque α augmente. Il est issu de modèles de « nucléation » où le démarrage de la réaction en un site du solide nécessite la formation d'un « noyau de croissance » formé en n étapes dont chacune survient de manière aléatoire. La loi la plus simple résultant d'un tel modèle est la loi « puissance » qui correspond à $f(\alpha) = n\alpha^{\left(\frac{1}{n}\right)}$.

Le modèle de réaction sigmoïdale ou auto-catalytique est caractérisé par un profil temporel de α en forme de sigmoïde : la vitesse du processus augmente lorsque α est proche de 0 et diminue lorsque α est proche de 1. Il correspond au modèle de Prout-Tompkins décrit par l'équation $f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m$.

Dans le cas où le processus correspond le plus souvent à une combinaison de ces différents modèles, le modèle empirique de ŠESTÁK et BERGGEN est le mieux adapté pour cela : $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p$ où les valeurs des exposants m , n et p correspondent à la contribution des différents modèles dans la réaction étudiée. On peut noter que, si $p = 0$, il s'agit du modèle de Prout-Tompkins.

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir les paramètres cinétiques A et E_a de la transformation. Elles sont pour la plupart présentées dans la revue de Vyazovkin et al. [157]. On peut citer les modèles de Kissinger [164], de Flynn, Wall, Ozawa et Matusita [165-168], et les méthodes isoconversionnelles.

Les différentes méthodes, isoconversionnelles ou non, reposent sur l'analyse de la transformation du matériau (par ATG ou DSC) dans différentes conditions isothermes ou non isothermes (par exemple avec une rampe de température $\beta = \frac{dT}{dt}$). Les données expérimentales $\alpha, \frac{d\alpha}{dt}, \beta, t$ et T sont recueillies pour chacune des expériences sous différentes conditions pour être analysées. Cette analyse a pour but de déterminer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel du processus étudié. Ces grandeurs sont indépendantes de la température et permettent des prévisions à température variable. Elles sont éventuellement dépendantes du taux d'avancement α .

Tableau II.2. Exemples de fonctions de conversion

Modèle	Abréviation : $f(\alpha)$	Modèle	Abréviation : $f(\alpha)$
Premier ordre	$F_1 : 1-\alpha$	Avrami-Erofeev	$A_{1,5} : 1.5(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Deuxième ordre	$F_2 : (1-\alpha)^2$	Avrami-Erofeev	$A_2 : 2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Troisième ordre	$F_3 : (1-\alpha)^3$	Avrami-Erofeev	$A_n : n(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$
Ordre n	$F_3 : (1-\alpha)^n$	Cylindrique	$R_2 : 2(1-\alpha)^{1/2}$
Loi puissance	$P_1 : \alpha^0$	Sphérique	$R_3 : 3(1-\alpha)^{1/3}$
Loi puissance	$P_2 : 2\alpha^{1/2}$		$R_n : n(1-\alpha)^{(1-1/n)}$
Loi puissance	$P_3 : 3\alpha^{2/3}$	Diffusion 1D	$D_1 : 1/(2\alpha)$
Loi puissance	$P_4 : 4\alpha^{3/4}$	Diffusion 2D	$D_2 : [-ln(1-\alpha)]^{-1}$
Loi puissance	$P_n : n\alpha^{(1-1/n)}$	Diffusion 3D	$D_3 : 1.5[1-(1-\alpha^{1/3})](1-\alpha)^{2/3}$
		Auto-catalytique	$(1-\alpha)^n\alpha^m$

Dans les méthodes non-isoconversionnelles, il faut d'abord fixer un modèle de réaction représenté par $f(\alpha)$. L'allure des courbes expérimentales $\alpha(t)$ aide à choisir entre modèles décéléré, accéléré ou auto catalytique, mais la forme exacte de $f(\alpha)$ reste difficile à sélectionner. Le principe est de maximiser le coefficient de corrélation entre données expérimentales et

modèle en prenant en compte différents modèles de réaction, par des méthodes itératives [167, 169, 170].

À partir de $f(\alpha)$ et des profils de dégradation expérimentaux, il est facile d'accéder aux différentes variables de réaction en utilisant la relation suivante déduite de l'équation **II.2**.

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = -\frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (\text{II.4})$$

En traçant $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-E/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A)$. L'inconvénient de ces méthodes réside dans le choix de la fonction $f(\alpha)$ (Tableau II.2), souvent fait de manière arbitraire.

a. Méthodes isoconversionnelles

Les méthodes isoconversionnelles ne nécessitent pas de faire une hypothèse sur la forme de la fonction de conversion $f(\alpha)$, c'est leur principal avantage. La vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$ est exprimée dans la relation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A(\alpha) e^{-\frac{E(\alpha)}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{II.5})$$

Le principe des méthodes isoconversionnelles consiste à se placer à des valeurs définies du taux de conversion α , indiquées par l'indice α dans les relations qui suivent. En effet, si α et donc $f(\alpha)$ sont fixés, $\frac{d\alpha}{dt}$ dépend exclusivement de la température :

Condition isothermes

La méthode isoconversionnelle différentielle utilise la relation suivante déduite de l'équation **II.5** :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln(f(\alpha)A_{\alpha}) - \frac{E(\alpha)}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{II.6})$$

où i correspond aux différentes expériences effectuées à différentes températures.

La valeur $\ln[f(\alpha)A_\alpha]$ est une constante pour α fixé. Donc, en traçant pour chaque α , $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de $1/RT$, on obtient une droite de pente $-E_\alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\ln[f(\alpha)A_\alpha]$. Alors que la méthode différentielle ci-dessus fait intervenir la fonction de conversion $\ln[f(\alpha)A_\alpha]$, la méthode isoconversionnelle intégrale utilise la fonction $g(\alpha)$ déduite de $f(\alpha)$ par intégration :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} = \int_0^\alpha k(T)dt = A(\alpha) \int_0^t e^{-\frac{E(\alpha)}{RT}} dt \quad (\text{II.7})$$

En conditions isothermes $T = T_i$, l'expression de $g(\alpha)$ est simple :

$$g(\alpha) = A(\alpha) e^{-\frac{E_\alpha}{RT_i} t} \quad (\text{II.8})$$

On en déduit l'équation permettant d'accéder aux paramètres cinétiques par la méthode isoconversionnelle intégrale en condition isotherme :

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (\text{II.9})$$

où $t_{\alpha,i}$ est la durée nécessaire pour atteindre le taux de conversion α à la température fixée T_i .

Condition non-isothermes

On se place dans le cas d'une rampe de température :

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{II.10})$$

Avec la vitesse de chauffe $\beta = \frac{dT}{dt}$ en $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Pour utiliser la méthode isoconversionnelle différentielle on exprime $\frac{d\alpha}{dt}$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} k(T) f(\alpha) \quad (\text{II.11})$$

L'indice i correspond à différentes expériences utilisant des vitesses de chauffe β_i . La température $T_{\alpha,i}$ est celle à laquelle est atteint le taux de conversion α , pour la vitesse de chauffe β_i .

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [f(\alpha) A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{II.12})$$

Pour chaque valeur de α , en traçant $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$ en fonction de $\frac{1}{RT_{\alpha,i}}$ on obtient une droite de coefficient directeur $-E_\alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\ln [f(\alpha) A_\alpha]$.

Comme en conditions isothermes, on utilise la fonction $g(\alpha)$. Pour une rampe de température β_i , cette fonction s'exprime sous forme d'intégrale sur la température :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_{\alpha=0}}^T k(T) dT = \frac{A(\alpha)}{\beta} \int_{T_{\alpha=0}}^T e^{\frac{E(\alpha)}{RT(t)}} dT \quad (\text{II.13})$$

Cette intégrale n'a pas de solution analytique mais diverses approximations ont été proposées et plus récemment des résolutions numériques [163].

b. Formalisme de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

Ce modèle [171-173] est utilisé pour calculer la fraction cristalline en fonction des vitesses de germination (ou nucléation) et croissance du cristal.

Le modèle est basé sur l'équation de JMAK qui donne la fraction du matériau transformé en fonction du temps ($\alpha(t)$) pendant les transformations isothermes :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{II.14})$$

k est une constante de la vitesse de réaction, et reflète à la fois la vitesse de fréquence de nucléation ainsi que la vitesse de croissance cristalline, n , l'exposant d'Avrami, représente un facteur numérique dépendant des processus de nucléation et de croissance. Généralement, la constante k est une fonction de la température ayant une forme Arrhenienne :

$$k = A \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{II.15})$$

où A est le facteur de fréquence et E_a représente l'énergie effective d'activation.

Le graphe donnant la variation de $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ en fonction de $\ln(t)$ est appelé graphe de JMAK. Dans la littérature, la théorie de JMAK est souvent utilisée pour interpréter les transformations isothermes des PCM. L'énergie d'activation E_a est généralement déterminée à partir de l'analyse de Kissinger.

La méthode de Kissinger [164] est basée sur la mesure de la variation de la température de cristallisation T_x pour différentes vitesses de chauffe $\beta = \frac{dT}{dt}$ qui sont reliées à l'énergie d'activation par la relation :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_x} + C^{ste} \quad (\text{II.16})$$

Ainsi l'énergie d'activation peut être déduite comme étant la pente de la variation linéaire de $\ln\left(\frac{1}{T_x^2} \cdot \frac{dT}{dt}\right)$ versus $\frac{1}{RT_x}$.

Cependant, bien que ce modèle soit très utilisé, il reste basé sur l'approximation de la dépendance de type Arrhenius de la température de cristallisation. Ce qui n'est pas le cas lorsque la cristallisation est contrôlée par la vitesse de nucléation, qui n'est pas de type Arrhenius.

c. Méthode d'Ozawa

Ce modèle [166] est également utilisé pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a au pique maximal T_p avec l'équation suivante :

$$\ln(\alpha) = -\frac{E_a}{kT_p} + C^{ste} \quad (\text{II.17})$$

Ainsi, la valeur de E_a est déduite de la valeur de la pente du graphe montrant la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$.

d. Méthode de Matusita

Matusita [168], considère dans son étude le cas d'un verre ne contenant aucun nucléon au départ. Le model est décrit par l'équation :

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = -n \ln \beta - 1.052m \frac{E_a}{RT} + C^{ste} \quad (\text{II.18})$$

Ce modèle est souvent utilisé pour calculer l'indice d'Avrami n et l'entier m . n dépend du processus de nucléation et m dépend de la dimensionnalité du cristal. Dans le cas où le verre ne contient aucun nucléon $n = m + 1$, et dans le cas où le nombre de nucléons est suffisamment grand on a $n = m$. Les valeurs de n et m pour les différents mécanismes de cristallisation sont illustrées dans le *Tableau II.3*.

Tableau II.3. Valeurs de n et m pour différents mécanismes de cristallisation

<i>Mécanisme de cristallisation</i>	<i>n</i>	<i>m</i>
<i>Croissance tridimensionnelle</i>	4	3
<i>Croissance bidimensionnelle</i>	3	2
<i>Croissance unidimensionnelle</i>	2	1
<i>Nucléation en surface</i>	1	1

REFERENCES DU CHAPITRE

- [1] W. Gill, G.B. Street, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 13 (1973) 120-130.
- [2] V.P. Shilo, *Theses: AN SSSR, I.O.N.H., Moskva*, 1967.
- [3] D. Jecu, *These, Bucharest*, 1986.
- [4] E.I. M. Popescu, N. Aldea, in: *Proc Intern. Conf. Amorph. Semicond. '82*, CIP Press, Bucharest, 1982, pp. 135.
- [5] E. Grison, *The Journal of chemical physics*, 19 (1951) 1109-1113.
- [6] J.J. Berzelius, *Schwiegger's Journal*, 6 (1812) 311.
- [7] L.L. Hawes, *Nature*, 198 (1963) 1267-1270.
- [8] J.W. Mellor, *Inorganic Chemistry*, V, XI (1959) 111.
- [9] C.J. Smithells, *Metals Reference Book*, 1978.
- [10] S. Geller, *Science*, 161 (1968) 290-291.
- [11] P. Boolchand, P. Suranyi, *Physical Review B*, 7 (1973) 57.
- [12] F. Heyder, D. Linke, *Zeitschrift für Chemie*, 13 (1973) 480-482.
- [13] H. Krebs, *Fundamentals of inorganic crystal chemistry* (1968).
- [14] H. Specker, *Angew. Chem*, 65 (1953) 299.
- [15] A.D. Pearson, *Lecture at NATO Summer Course on Amorph. Semic.*, University of Gent, Belgium, 1969.
- [16] M.S. Gutenev, in: *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '89"*, Uzhgorod, URSS, 1989, pp. 181.
- [17] P.L. Robinson, W.E. Scott, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 210 (1933) 57-66.
- [18] D. Price, M. Misawa, S. Susman, T. Morrison, G. Shenoy, M. Grimsditch, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 66 (1984) 443-465.
- [19] G.M.O. V.V. Zigheli, in: *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic '74"*, Reinhardtsbrunn, RDG, 1974, pp. 272.
- [20] C.K.N. L.A. Bajdakov, in: *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '74"*, Reinhardtsbrunn, RDG, 1974, pp. 156.
- [21] R. Blachnik, A. Hoppe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979) 191-201.
- [22] G. Vinogradova, *These, Glass formation and phase equilibrium in chalcogenide systems*, Nauka, Moskva, 1984.
- [23] D.W. Henderson, D.G. Ast, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 64 (1984) 43-70.
- [24] A.S. Hvorostenko, *Obzor*, Moskva, 1972.
- [25] T. Minami, M. Hattori, F. Nakamachi, M. Tanaka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3 (1970) 327-343.
- [26] Z.V.M. B.T. Meleh, M.S. Ablova et. al., *Fiz. Him. Stekla*, 2(2) (1976) 189.
- [27] M. Silverman, J. Soulen, *Inorganic Chemistry*, 4 (1965) 129-130.

- [28] R. Johnson, S. Susman, D. Price, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 75 (1985) 57-62.
- [29] V.S.M. S.A. Altunian, M.S. Minajdinov, B.K. Scaciov, *Fiz. Tehn. Poluprovod.*, 4 (2) (1970) 2214.
- [30] T.J. G.E. Bartsch, *Z. Metallkunde*, 63 (1972) 360.
- [31] A.R. Hilton, C.E. Jones, M. Brau, *Infrared Physics*, 4 (1964) 213-221.
- [32] M. Imaoka, *Kenkou Hokoku*, 13 (1967) 421.
- [33] S.N. J.A. Savage, in: *Proc. 7-th Intern. Congress on Glass*, Brussel, Belgium, 1965, pp. 105.
- [34] Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 (1969) 626-627.
- [35] A.H. L. Cervinka, in: *5-th Intern Conf. Amorf. Liq. Semic.*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1973, pp. Abstract B22.
- [36] A. Gmelin-Kraut, *Germanium*, 8-th edition ed., 1948.
- [37] Z. Borisova, in: *Leningrad Univ. Press, SSSR*, 1972.
- [38] D. Henderson, J. Ortenburger, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6 (1973) 631.
- [39] U. Senapati, A.K. Varshneya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185 (1995) 289-296.
- [40] R. Fawcett, C. Wagner, G. Cargill, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8 (1972) 369-375.
- [41] M. Robbins, in: *4-th Intern Conf. Amorf. Liq. Semic.*, Ann Arbor, USA, 1971.
- [42] B.T.K. G.H. Ivanov, V.T. Lyubin, V.P. Shilo, in: *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semicond. '72"*, Sofia, Bulgaria, 1972, pp. I, 88.
- [43] R. Von Gutfeld, P. Chaudhari, *Journal of Applied Physics*, 43 (1972) 4688-4693.
- [44] S.R. Ovshinsky, H. Fritzsche, *Electron Devices*, *IEEE Transactions on*, 20 (1973) 91-105.
- [45] M. Chen, K. Rubin, R. Barton, *Applied Physics Letters*, 49 (1986) 502-504.
- [46] S. Karbanov, V. Zlomanov, A. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, 5 (1969) 1171-1174.
- [47] J. Savage, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 11 (1972) 121-130.
- [48] A. Piarristeguy, E. Barthélémy, M. Krbal, J. Frayret, C. Vigreux, A. Pradel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2088-2091.
- [49] S. Manéglia-Lacordaire, P. Besançon, J. Rivet, J. Flahaut, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18 (1975) 439-454.
- [50] D. Sarach, J. De Neufville, W. Haworth, *J. Non-Cryst. Solids*, 22 (1976) 245-267.
- [51] M. Palatnik, V. Levitin, in: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1954, pp. 975-978.
- [52] S. Kabalkina, N. Serebryanaya, L. Vereshchagin, *Fiz. Tverd. Tela*, 10 (1968) 733.
- [53] L. Červinka, A. Hrubý, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1979) 275-295.
- [54] Z. Borisova, V. Panus, N. Apykhtin, *Fizika i Khimiya Stekla*, 5 (1979) 308-313.
- [55] Z.B.-M. K. Taneva, *Montagsh. Chem.*, 109 (1978) 911.
- [56] L.H. Slaugh, *Inorganic Chemistry*, 3 (1964) 920-921.
- [57] E. Diemann, *Z. anorg. Allg. Chemie*, 431 (1977) 273.

- [58] J. Economy, V. Matkovich, R. Giese, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 122 (1965) 248-258.
- [59] S.W. Martin, D.R. Bloyer, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 3481-3485.
- [60] I.H.G. Z.G. Jukov, *Izv. Akad. Nauk SSR., Ser. Neorg. Mat.*, 5 (1969) 1646.
- [61] I.H.G. V.A. Boriakova, Z.G. Jugov, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Neorg. Mat.*, 5 (1969) 477.
- [62] A.N.K. K.A. Chontonov, V.M. Fedorov, S.P. Iatsenko, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Neorg. Mat.*, 18 (1982) 1108.
- [63] V.S. Minaev, *Electron. Tehn. -Ser. Mat.*, 9 (1985) 44.
- [64] W. Bresser, J. Wells, M. Zhang, P. Boolchand, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 51 (1996) 373-380.
- [65] B.T.K. N.A. Goriunova, V.P. Shilo, *Jurn. Eksp. Teoret. Fiz.*, 28 (1958) 981.
- [66] S.T. Y. Kawamoto, *Yogyo Jyokai Shi*, 77 (890) (1969) 328.
- [67] G. Das, N. Platakis, M. Bever, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 15 (1974) 30-44.
- [68] S.A.D. G.Z. Vinogradova, *J. Neorg. Him.*, 16 (1971) 2036.
- [69] R. Myuller, G. Orlova, V. Timofeeva, G. Ternova, *Solid State Chemistry*, (1966) 232.
- [70] S.A.D. G.Z. Vinogradova, A N. Kopeikina, N.A. Lujnaia, *J. Neorg. Him.*, 20 (1975) 1367.
- [71] M. Frumar, H. Tichá, M. Bureš, L. Koudelka, *Z. Chem.*, 15 (1975) 199-200.
- [72] Č. Barta, L. Štourač, A. Třika, J. Kőcka, M. Závětová, A. Okhotin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36, Part 2 (1980) 1239-1244.
- [73] Z. Borisova, A. Pazin, *Solid State Chemistry*, (1966) 63.
- [74] R. Haisty, H. Krebs, *Angewandte Chemie*, 80 (1968) 999-1000.
- [75] M. Afifi, H. Labib, M. El-Fazary, M. Fadel, *Applied Physics A*, 55 (1992) 167-169.
- [76] S. Fouad, *Physica B: Condensed Matter*, 215 (1995) 213-216.
- [77] M.F. Thorpe, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57 (1983) 355-370.
- [78] I.N.K. V. S. Minaev, V.Z. Petrova, A.N. Boguslavski, in: *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semicond. '78"*, Pardubice, Czechoslovakia, 1978, pp. 79.
- [79] T. Katsuyama, H. Matsumura, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 139 (1992) 177-178.
- [80] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 2849-2856.
- [81] E. Morales-Sanchez, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez, A. Mendoza-Galvan, *Thin Solid Films*, 471 (2005) 243-247.
- [82] N.K. Abrikosov, D. DANILOVA, *IZV AKAD NAUK SSSR NEORGAN MATERIALY*, 1 (1965) 204-207.
- [83] Z. Ting, L. Bo, X. Ji-Lin, S. Zhi-Tang, F. Song-Lin, C. Bomy, *Chinese Physics Letters*, 21 (2004) 741.
- [84] Y. Chen, C. Chen, J. Yu, C. Lee, C. Chen, S. Lung, R. Liu, in: *Custom Integrated Circuits Conference, 2003. Proceedings of the IEEE 2003*, IEEE, 2003, pp. 395-398.

- [85] M. Belhadji, These, Détermination et Caractérisation des Zones Vitreuses dans le GeTeSb, Dévitrification et Identification des Phases Vitreuses, Université Ahmed Ben Bella d'Oran1 Es Senia, 1992.
- [86] H. Lamia, These, Propriétés optoélectroniques liées aux changements de phases dans le verre GeTeSb, Université Ahmed Ben Bella d'Oran1 Es Senia, 2010.
- [87] L. Heireche, M. Belhadji, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 11 (2009) 1058.
- [88] B.T.K. N.A. Goriunova, V.P. Shilo, J. Tehn. Fiz 28 (5) (1958) 981.
- [89] B.A.K. N.A. Goriunova, V.P. Shilo, Fiz. Tverd. Tela, 2 (2) (1960) 280.
- [90] E.V. Shkolnikov, Him. Tverd. Tela (russ.), Leningrad, 1965.
- [91] Z.U. Borisova, Halkogenidnîe Poluprovodnikovîe Stekla (russ.), Leningad Univ. Press, SSSR, 1983.
- [92] M. Iovu, S. Shutov, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 50 (1999) 27-36.
- [93] A. Seifert, G. Frischat, Journal of Non-Crystalline Solids, 49 (1982) 173-178.
- [94] V.A.F. V.S. Minaev, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semicond, '80", Khishinau, Moldova, 1980, pp. 106.
- [95] F.R. S.C. Rowland, D. Haferburns, A. Bienenstock, 1976.
- [96] I.N.K. V.S. Minaev, V.A. Fedorov, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '82", Bucharest, Romania, 1982, pp. 100.
- [97] V.M.G. V.S. Minaev, I.G. Aliev, V.A. Fedorov, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '84", Gabrovo, Bulgaria, 1984.
- [98] R. Blachnik, A. Hoppe, Journal of Non-Crystalline Solids, 34 (1979) 191-201.
- [99] D. Linke, H. Hey, in: DEUTSCHER VERLAG FUR GRUNDSTOFFINDUSTRIE KARL HEINE STR 27B, 04229 LEIPZIG, GERMANY, 1976, pp. 412-413.
- [100] N.G.M. G.Z. Vinogradova, I.Z. Babievskaia, O.I. Djaparidze, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78", Pardubice, Czechoslovakia, 1978, pp. 83.
- [101] G. Vinogradova, Moskva: Izdatelstvo Nauka, (1984) 120.
- [102] G. Vinogradova, N. Maisashvili, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 24 (1979) 1116-1117.
- [103] Z.U.B. V.V. Bakulina, B.E. Kasatkin,, Vestnik Leningradsk Univ., 16 (1974) 101.
- [104] L.N.V. P.P. Serioghin, A.A. Pronkin,, Izv Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat., 8 (2) (1972) 376.
- [105] A. Hilton, C. Jones, M. Brau, Physics and chemistry of glasses, 7 (1966) 105-&.
- [106] E.V. Shkolnikov, in Himia Tverdovo Tela (russ.), Leningrad, SSSR, 1965.
- [107] D. Linke, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '72", Sofia. Bulgaria, 1972, pp. 19.
- [108] H.E. Anthonis, N.J. Kreidl, W.H. Ratzenboeck, Journal of Non-Crystalline Solids, 13 (1973) 13-36.
- [109] J.P. deNeufville, Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10 (1972) 85-105.
- [110] B. Štěpánek, A. Hrubý, Journal of Non-Crystalline Solids, 37 (1980) 343-347.

- [111] Z. Borisova, Glass-formation in chalcogenide systems and Periodic Table of elements, in: Proc. AS USSR. Non-Org. Mater., 1971, pp. 1720-1724.
- [112] Z.U. Borisova, *Struktura i Svoistva Nekristaliceskih Poluprovodnikov* (russ.), Leningrad, 1976.
- [113] Y.S. Tveryanovich, Z. Borisova, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 90 (1987) 405-412.
- [114] Z.U. Borisova, Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '82", CIP Press, Bucharest, 1982, pp. 8.
- [115] B. Barrau, M. Ribes, M. Maurin, A. Kone, J.-L. Souquet, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37 (1980) 1-14.
- [116] E.E.S. M.I. Golovei, E. Iu Peres in *Halkoghenidî* (russ.), Edition Naukova Dumka ed., Kiev, SSSR, 1974.
- [117] N.A.G. B.T. Kolomiets, V.P Shilo, *Steklobraznoe Sostoianie*, Ed. Akad. SSSR ed., Moskva, 1960.
- [118] L. Zhenhua, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 (1991) 298-305.
- [119] S. Lukic, D. Petrovic, *J. Optoelectron. Adv. Mater*, 1 (1999) 43.
- [120] A.B. S.H. Hunter, T.M. Hayes, Proc. 7-th Intern. Conf. Amorph. Liq. Semic., Edinburg, 1977.
- [121] N.A.A. V.R Panus, Z.U. Borisova, *Fiz. Him. Stekla*, 1 (3) (1975) 221.
- [122] C.J.L. Zhenhua, *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 4 (1988) 003.
- [123] V. Minaev, V. Shipatov, V. Kiselev, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 16 (1980) 1481-1482.
- [124] R.A.M. S.I. Radautsan, R.lu. Liapikova, V.G. Koloshkova, *Izv Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat.*, 11 (8) (1975) 1508.
- [125] J.F. J.K. Kom, L. Domange, *Compt. Rend. Acad. Set. (Paris)*, 257 (25) (1963) 3919.
- [126] Y. Kawamoto, M. Agata, S. Tsuchihashi, *J. Ceram. Assoc. Japan*, 82 (1974) 502-507.
- [127] B.E.K. E.A. Kazenkova, T.S. Rikova,, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78", Pardubice, Czechoslovakia, 1978, pp. 371.
- [128] B. Boltaks, T. Djafarov, V. Kudoyarova, N. Kartenko, R. Imamov, A. Obratsov, *Sov. Phys. Tech. Semicond.(In Russian)*, 13 (1979) 41.
- [129] K. Tanaka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 170 (1994) 27-31.
- [130] Z.U. Borisova, in: Proc. Intern. Conf. Amorph. Semic. '78", Pardubice, Czechoslovakia, 1978, pp. 65.
- [131] M. Mitkova, Z. Boncheva-Mladenova, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 90 (1987) 589-592.
- [132] M.I. Golovei, in, Kiev, 1974.
- [133] B.E.K. E.A. Kazenkova, T.S. Rikova,, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78, Pardubice, Czechoslovakia, 1978, pp. 371.
- [134] J.F.L.D. J.K. Kom, *Compt. Rend. Acad Sci (Paris)*, 255 (4) (1962) 701.
- [135] M. Mitkova, Y. Wang, P. Boolchand, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 3848.
- [136] A. Dunaev, *Fizika i Khimiya Stekla*, 6 (1980) 174-178.
- [137] A. Feltz, A. Krautwald, *Zeitschrift für Chemie*, 19 (1979) 78-79.

- [138] A. Dunaev, Z. Borisova, M. Mihailov, I. Privalova, JFiHS, 4 (1978) 346-350.
- [139] A. Dunaev, M. Mihailov, Z. Borisova, JFiHS, 5 (1979) 370-373.
- [140] J. Woolley, P. Keating, Journal of the Less Common Metals, 3 (1961) 194-201.
- [141] T. Guliev, E.V. Magerramov, P. Rustamov, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 13 (1977) 627-629.
- [142] H.M. Abdel-Moumene, These, Études thermiques et électriques sur les matériaux vitreux SeInX avec X=In, Zn massifs et en couches minces, University Oran1 Ahmed Benbella, Oran, 2014.
- [143] L. Heireche, M. Heireche, M. Belhadji, Journal of Crystallization Process and Technology, 2014 (2014).
- [144] M. Heireche, M. Belhadji, N. Hakiki, Journal of thermal analysis and calorimetry, 114 (2013) 195-203.
- [145] Z.G. Ivanova, in, Sofia, 1980.
- [146] T. Matsushita, T. Yamagami, M. Okuda, Japanese journal of applied physics, 11 (1972) 417.
- [147] M.M. Z. Boncheva-Mladenova, in: Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '74", 1974, pp. 244.
- [148] M.D.M. N.N. Apihtin, V.R. Panus, T.N. Salamatova, Fiz. i Him. Stekla (russ.), 6 (4) (1980) 383.
- [149] Z.U.B. A.V. Pazin, Appl. Chem., 32 (1970) 1225.
- [150] M. Frumar, H. Ticha, L. Koudelka, J. Faimon, Materials Research Bulletin, 11 (1976) 1389-1396.
- [151] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, Journal of Applied Physics, 51 (1980) 1048-1053.
- [152] L.T. P. Nagels, H. Tichá, A. Tríska, in Physics of Disordered Materials, Institute of Amorphous Studies, Plenum Press, 1985.
- [153] L. Tichý, H. Tichá, L. Beneš, J. Málek, Journal of Non-Crystalline Solids, 116 (1990) 206-218.
- [154] M.V.a.A.Z. Weber, Phys. Chem., 119 (1925) 277.
- [155] R.B.a.W. Doring, Ann. Phys., 24 (1935) 719.
- [156] D. Turnbull, J.C. Fisher, The Journal of chemical physics, 17 (1949) 71-73.
- [157] D.D.a.A.K.G. Michael E. BROWN, Elsevier, (1980).
- [158] A.W.C.a.J.P. REDFERN, Nature, 201 (1964) 68-69.
- [159] J. ŠESTÁK, Elsevier, 12 (1984).
- [160] S. ARRHENIUS, Z. Phys. Chem. , 4 (1889) 226-248.
- [161] M.G.a.A. GUARDA, Packag. Technol. Sci., 12 (1999) 277-281.
- [162] A.K.a.D.R. FLANAGAN, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 17315-17328.
- [163] A.K.B. Sergey VYAZOVKIN, José M. CRIADO, Luis A. PÉREZ-MAQUEDA, Crisan POPESCU and Nicolas SBIRRAZZUOLI Thermochim. Acta, 520 (2011) 1-19.
- [164] H.E. Kissinger, Analytical Chemistry, 29 (1957) 1702-1706.
- [165] J.H.F.a.L.A. WALL, J. Res. Natl. Bur. Stand. A, 70 (1966) 487-523.

- [166] T. Ozawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38 (1965) 1881-1886.
- [167] P.F. B. RODUIT, B. BERGER, J. MATHIEU, A. SARBACH, H. ANDRES, M. RAMIN et B. VOGELSANGER, J. Therm. Anal. Calorim., 93 (2008) 153-161.
- [168] K. Matusita, Konastu, T. and Yokota R., Journal of Materials Science, 19 (1984) 291-296.
- [169] P.G. B. RODUIT, S. WILKER, P. FOLLY, A. SARBACH, B. BERGER, J. MATHIEU, M. RAMIN et B. VOGELSANGER, HFCS-EM, (2008).
- [170] L.X. B RODUIT, P FOLLY, B BERGER, J MATHIEU, A SARBACH, H ANDRES, M RAMIN, B VOGELSANGER and D SPITZER, J. Therm. Anal. Calorim., 93 (2008) 143-152.
- [171] M. Avrami, Journal of Chemical Physics, 7 (1939) 1103-1112.
- [172] M. Avrami, Journal of Chemical Physics, 8 (1940) 212-224.
- [173] M. Avrami, Journal of Chemical Physics, 9 (1941) 177-184.

CHAPITRE III
ÉTUDE AB-INITIO DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES, ÉLECTRONIQUES, OPTIQUES ET
THERMIQUES DES CHALCOGÉNURES BINAIRES IIB-
IVA ET DE LEURS ALLIAGES

Les semiconducteurs IIB-IVA sont de parfaits isolants à basse température et sont de très mauvais conducteurs à la température ambiante à l'exception des Chalcogénures de Mercure (composés HgCh).

Dans ces composés, la liaison entre atomes résulte de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques et donc covalente mais avec une part du caractère ionique qui résulte de la différence d'électronégativité entre les atomes (anions Ch et cations M).

Ces composés présentent des polymorphismes et cristallisent ainsi dans les phases rocksalt (NaCl) (HgS), zinc-blende (sphalérite) (ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe et HgTe) et wurtzite (hexagonale) (CdS et CdSe).

Les semiconducteurs IIB-VIA sont une classe spéciale de matériaux, le zinc, le cadmium et le mercure combinés aux éléments de la colonne VI, montrent un large spectre de propriétés les rendant de bons candidats pour les applications modernes en optoélectronique et en spintronique [1, 2]. Par exemple le ZnSe est un candidat promoteur pour la fabrication de diodes laser émettant dans la région du bleu. De plus les matériaux II-VI et les alliages à base de Cd ont attiré un intérêt considérable pour leur application en photovoltaïque. Les semiconducteurs à base de mercure sont largement utilisés pour la fabrication de détecteur infrarouge. La particularité de ces matériaux, est que certaines de leurs propriétés sont déterminées à partir des interactions entre les états sémicœur localisés (électrons des états d) et les électrons s et p de valence [1].

Dans cette partie nous allons étudier, par la méthode de premiers principes (ab-initio) les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés chalcogénures binaires IIB-IVA dans la phase zinc-blende. Ces composés sont : Zn-Ch, Cd-Ch et Hg-Ch (Ch = S, Se et Te).

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Partie A : Dans cette partie nous allons décrire la méthode utilisée qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisée (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul *Wien2k*.

Partie B : Dans cette partie nous exposerons et discuterons les résultats obtenus qui seront comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

[1] A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B Physical Review B, 71 (2005).

[2] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, U. Grossner, B.G. Svensson, Journal of Applied Physics, 100 (2006) 043709.

PARTIE A :

CADRE THÉORIQUE

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

(DFT)

Table des Matières

A.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	113
A.1.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires	114
A.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	115
A.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	116
A.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	116
A.1.3.2. Méthode de Kohn et Sham.....	118
A.1.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	119
A.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	123
A.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées	125
A.2.1. Introduction	125
A.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	125
A.2.3. La méthode APW	126
A.2.4. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham)	128
A.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.....	131
A.3.1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	132

A.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Depuis le début des années 50, les travaux historiques des physiciens Metropolis *et al.*[1] ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique comme en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. Dans son ensemble, la simulation numérique et la modélisation des phénomènes physiques constituent aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales.

La détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système contenant un grand nombre d'électrons est irréalisable sans intervention de certaines approximations. En effet, dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible que par la considération de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes, deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) est post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) que les physiciens utilisent.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie E et la fonction d'ondes Ψ d'un système quantique décrit par l'équation : $\hat{H}\Psi = E\Psi$.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donné. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. Ainsi, une modélisation fiable et quantitative des matériaux sera permise en utilisant les méthodes de la DFT. Ces dernières vont nous autoriser non seulement à traiter des systèmes de tailles importantes, mais aussi de comparer nos résultats avec les aboutissements expérimentaux.

Dans ce chapitre, les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe seront présentés. Ensuite, les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*).

A.1.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). De ce fait, il nous semble essentiel de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation, pour un système constitué de N électrons et M noyaux. Ainsi, le calcul de l'énergie totale d'un tel système en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$\hat{H}\Psi(\{r_j\}, \{R_i\}) = E\Psi(\{r_j\}, \{R_i\}) \quad (\text{III.A.1})$$

avec \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, $H\Psi(\{r_j\}, \{R_i\})$ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système (r_j le vecteur position de l'électron j , R_i celui du noyau i) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n} : \text{l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{\nabla^2 r_j}{m_e} : \text{l'opérateur d'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|} : \text{l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux qui}$$

est déstabilisante.

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} : \text{l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux et}$$

les électrons qui est stabilisante.

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre les électrons qui}$$

est déstabilisante.

Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, pour l'hydrogène par exemple, les calculs numériques sont souvent

incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans \hat{V}_{n-e} qui agissent à courte distance au sein de l'ensemble d'électrons. Raison pour laquelle il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Le recours à différentes approximations est nécessaire afin de s'affranchir de cette difficulté. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

A.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle Born et Oppenheimer supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. De ce fait, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé et les noyaux seront considérés comme étant figés. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle (\hat{T}_n) et l'énergie coulombienne due à la répulsion entre noyaux devient une constante (\hat{V}_{n-n}). Nous passons donc d'un système où il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons et M noyaux, à un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. Ainsi, cette simplification revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et l'hamiltonien ne contiendra alors que des contributions de type mono-électronique (\hat{V}_{n-e} et \hat{T}_e) et bi-électronique (\hat{V}_{e-e}) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.A.2})$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et n électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû au noyau) sont équivalentes d'un point de vue formel.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet ainsi la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- ✓ Calcul de l'énergie de l'état fondamental des électrons pour un ensemble de positions des noyaux fixé.
- ✓ Modification des positions des noyaux vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les noyaux soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation de Schrodinger dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock [2] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant, il existe une autre méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

A.1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil puissant qui a permis d'excéder de systèmes multi-électroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de l'état fondamental du système [3].

Elle est fondée sur deux articles : le premier de Hohenberg et Kohn [4], paru en 1964, pose les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le deuxième, un an après de Kohn et Sham [5] propose un schéma de résolution pratique pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique dépendant de la densité [5, 6]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

A.1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'article fondateur de Hohenberg et Kohn [4] repose sur deux théorèmes (relativement simples à démontrer) qui stipulent :

Premièrement : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{III.A.3})$$

ou $\int \rho(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle (*fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn*) de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_e[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.A.4})$$

où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_e[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas également connues exactement.

Deuxièmement : Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III.A.5})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, il sera possible d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Cependant, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho(\vec{r})]$. Le recours à d'autres approximations s'avèrent alors nécessaire. Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $F[\rho(\vec{r})]$ est réécrite sous une autre forme introduite par Kohn et Sham.

A.1.3.2. Méthode de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_j(r)$, tel que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E(\rho)$ que le gaz électronique réel.

La théorie de Kohn-Sham [5] est basée alors sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Cette idée constitue la base des calculs ab-initio par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce contexte, en considérant un gaz à N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [3]:

$$\forall j \in \{1; N\} \left[T_e(r) + V_{eff}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (\text{III.A.6})$$

avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j l'énergie de l'état $\phi_j(r)$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{III.A.7})$$

Avec $V_{Hartree}(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [3, 7]

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{III.A.8})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.A.9})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn et Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(r)$ ne présente pas de formulation explicite.

A.1.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Ce potentiel est la clé de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange-corrélation du gaz électronique, induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-électroniques à des fonctions d'onde fictives mono-électronique sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique.

La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

A partir des équations (III.A.2), (III.A.6) et (III.A.7) on peut exprimer simplement $V_{xc}(r)$

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{\text{int}}(r) - V_H(r)] \quad (\text{III.A.10})$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn et Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément possible $V_{xc}(r)$, dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général. Si cette fonctionnelle était connue exactement, le problème à N corps pourrait être

résolu en utilisant la procédure de Kohn et Sham qui consiste à diagonaliser un Hamiltonien effectif.

En outre, nous pouvons affirmer, toujours d'après Kohn et Sham, qu'en séparant explicitement l'énergie cinétique des particules indépendantes, et les termes de Hartree à longue portée, l'énergie d'échange et corrélation est une fonction "presque" locale de la densité électronique. Forts de ce résultat, nous aborderons deux catégories de fonctionnelles : les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette thèse l'approximation GGA a été utilisée.

a) Approximation de la densité locale LDA

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à $V_{xc}(r)$ qui permet de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA (Local Density Approximation), initialement proposée par Kohn et Sham [5].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([\rho], r)$ alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [3, 7] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \cdot \rho(r) \cdot dr \quad (\text{III.A.11})$$

En combinant les équations (III. 11) et (III. 14), l'expression du potentiel $V_{xc}(r)$ dans le cadre de la LDA est [8, 9] :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III.A.12})$$

L'approximation LDA sous-entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $\rho(r)$ au-delà du premier ordre proposé par la LDA, plusieurs autres méthodes peuvent apporter des améliorations. L'apport le plus simple est l'introduction des polarisations de spin (LSDA), en

modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible. Il existe d'autres développements comme l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation par la densité pondérée (WDA).

Comme nous venons de le voir, la LDA à travers sa description locale de la densité donne des résultats d'une précision inattendue à première vue. Cependant certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autre part les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. Dans le but de supprimer l'erreur due à cette vision locale de la densité, d'autres fonctionnelles comme la GGA (approximation des gradients généralisée) ont vu le jour. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation.

Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge.

b) Approximation du gradient généralisé GGA

Les fonctionnelles de gradient généralisé (GGA), sont en somme une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradient généralisé vient du fait qu'on « corrige » l'expression LDA de l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, en jouant sur la portée de ce gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées.

La GGA consiste alors, à remplacer la fonction $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$, par une fonction locale doublement paramétrée selon la densité et l'amplitude de son gradient :

$$\varepsilon_{xc} = f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.A.13})$$

On espère ainsi une meilleure description du système par cet apport d'information supplémentaire [10, 11].

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \cdot f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \cdot d\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.A.14})$$

De nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle GGA ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [11]. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [11, 12] et Perdew, Burke et Ernzerhof [8, 13].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compression.

c) Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

On pourrait penser que la GGA est toujours meilleure que la LDA du fait de la prise en compte du gradient. En pratique, ce n'est pas toujours évident et il est indispensable de tester les fonctionnelles. De manière générale, la LDA a tendance à surestimer la force de la liaison et conduit à des paramètres de maille un peu trop faibles par rapport à l'expérience. Cette tendance de la LDA est particulièrement marquée pour les métaux *3d*, en revanche pour les matériaux *5d* elle est beaucoup moins nette. Pour les matériaux *3d* magnétiques, cet effet a des conséquences dramatiques sur le magnétisme : en effet, l'aimantation étant fortement dépendante des distances interatomiques (l'aimantation chute avec une contraction du paramètre de maille), cela influe sur le diagramme de phase des matériaux. Il est bien connu que la phase la plus stable du fer traité en LDA est la phase cubique à faces centrées non magnétique, ce qui est en contradiction complète avec l'expérience.

Ainsi pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{III.A.15})$$

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot f[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})] \cdot d\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.A.16})$$

avec ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} représentent les densités électroniques de spin majoritaire et spin minoritaire, respectivement.

A.1.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{III.A.17})$$

ou les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham (KS) pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par la *Figure III.A.1*. On commence par injecter une densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{III.A.18})$$

ou H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.A.19})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représenté sur la *Figure III.A.1*.

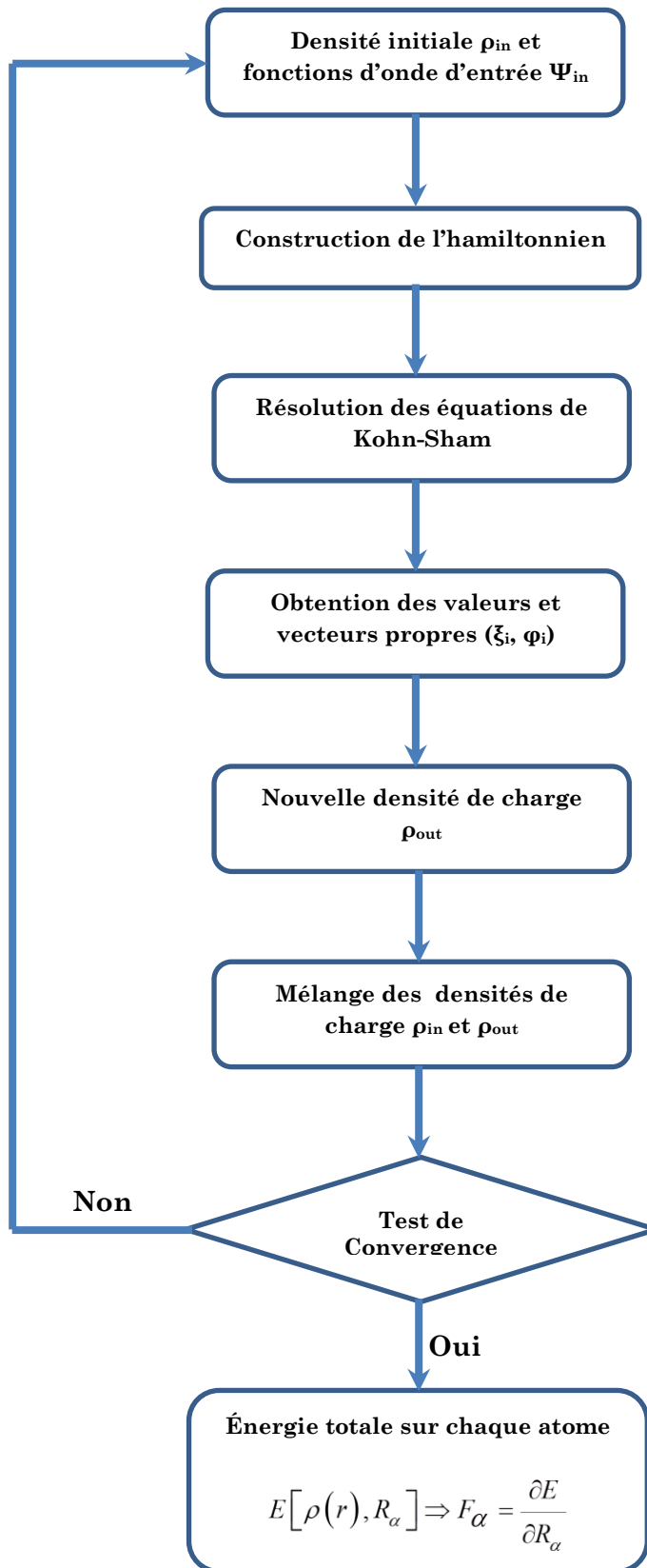


Figure III.A.1. Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

A.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

A.2.1. Introduction

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

- ✓ Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ 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 des données fondamentales.

Les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés méthodes de Premiers Principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- ✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [16, 17], utilisables, par exemple pour les bandes « *d* » des métaux de transition.
- ✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) [17, 18] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- ✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [19] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (*KKR*) [20, 21] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Anderson [22] appelées *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *Orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

A.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode *LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)* correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [19, 23, 24]. Rappelons en premier lieu les bases de cette méthode *APW*.

A.2.3. La méthode APW

Slater a exposé la méthode APW dans son article [19]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn et Sham.

Dans le schéma de la méthode APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ✓ Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayon R_α .
- ✓ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (*Figure III.A.2*).

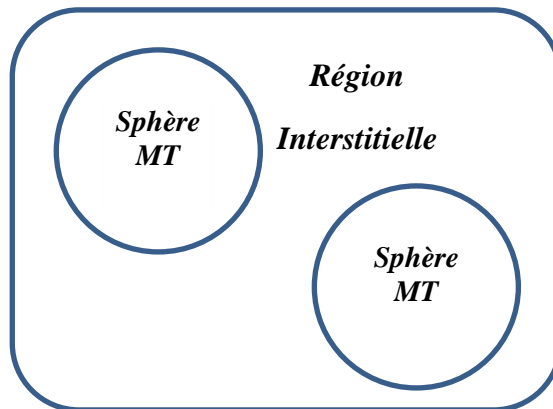


Figure III.A.2. Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

Ainsi, la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.A.20})$$

ou R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.A.21})$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par la partie radiale sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [22] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.A.22})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation **III.A.22** et en l'intégrant par parties.

Slater justifia le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.A.23})$$

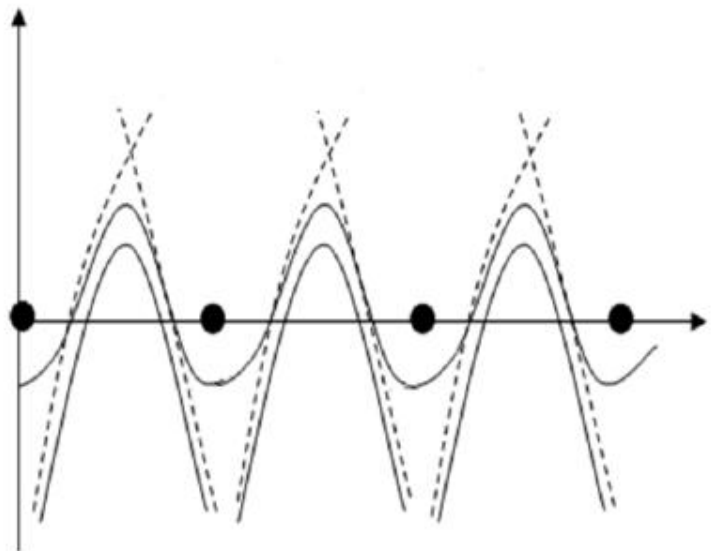
L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

A.2.4. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham)

Comme nous venons de le voir, le traitement de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (équation **III.A.7**), aux fonctions d'ondes mono-électroniques (équation **III.A.6**) et à la densité électronique (équation **III.A.5**). La résolution de ces trois équations nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique, le potentiel et en particulier les orbitales de Kohn et Sham.

Afin de mieux comprendre cette étape, nous allons considérer un exemple concret d'un solide cristallin. Dans toute notre étude nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines [14], c'est-à-dire périodique dans l'espace comme illustré dans la *Figure III.A.3*.

Figure III.A.3. *Potentiel cristallin typique ($U(r)$), tracé le long d'une ligne d'atomes et sur une ligne médiane à deux plans d'atomes. Les points noirs représentent les positions d'équilibre des ions, les courbes continues les potentiels le long des rangées d'atomes, les courbes pointillées les potentiels le long d'une ligne entre les plans d'atomes et les courbes hachurées les potentiels d'atomes isolés.*



Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\{\phi_j(r)\}$ sur des bases d'ondes planes.

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette maille contient un nœud de réseau (réseau de bravais) auquel est associé un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car il est lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau R :

$$\begin{cases} V_{ext}(r, R) = V_{ext}(r) \\ V_{eff}(r, R) = V_{eff}(r) \end{cases} \quad (\text{III.A.24})$$

Les équations de Kohn et Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(r)$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [15]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{cases} \phi_{j,K}(r) = e^{iK \cdot r} U_{j,K}(r) \\ U_{j,K}(r + R) = U_{j,K}(r) \end{cases} \quad (\text{III.A.25})$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{iK \cdot r}$ par une fonction $U_{j,K}$, ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde k appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $U_{j,K}(r)$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$U_{j,K}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} C_{j,k,G} e^{iG \cdot r} \quad (\text{III.A.26})$$

avec G un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $G \cdot R = 2\pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $U_{j,K}(r + R) = U_{j,K}(r)$.

En combinant les équations **III.A.25** et **III.A.26** on exprime chaque fonction d'onde comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,K}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} C_{j,k,G} e^{i(K+G) \cdot r} \quad (\text{III.A.27})$$

Ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs k dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs k pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche proposée par Monkhorst et Pack [16] qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs k spéciaux dans la première zone de Brillouin $\{k\}_{MP}$ [16]. L'ensemble de ces vecteurs $\{k\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante, plus la zone de Brillouin est petite, et donc moins le nombre de vecteurs k sont pris en compte. En particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en *ab-initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est-à-dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs k soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,k}(r)$ est irréalisable puisque l'équation **III.A.27** implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur k . D'un point de vue physique les coefficients $C_{j,k,G}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|G| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les vecteurs des $C_{j,k,G}$ sont nuls lorsque $|G| > |G_c|$ avec $|G_c|$ le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 |k + G_c|^2}{2m_e} \quad (\text{III.A.28})$$

Ce qui revient à dire que les fonctions d'ondes ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs, ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette simplification impose une limite de la taille de la base d'ondes planes pour chaque $\phi_{j,k}(r)$ en chaque vecteur k :

$$\forall j \in \{1; N\}, \forall k \in \{k\}_{MP} \phi_{j,k}(r) = \sum_{|G| \leq |G_c|} C_{j,k,G} e^{i(k,G)r} \quad (\text{III.A.29})$$

En substituant les équations **III.B.24** dans les équations **III.B.8** puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur k , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [5] :

$$\forall G \in \sum_{|G| \leq |G_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V e_{ff}(G-G') \right] C_{j,k,G'} = \varepsilon_{j,k} C_{j,k,G} \quad (\text{III.A.30})$$

avec δ le symbole de Kronecker.

En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} , telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |k+G|^2 < E_{cut} \quad (\text{III.A.31})$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande et plus la base d'ondes planes permettant de décrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de E_{cut} augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus couteux en termes de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin, chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(r)$ est représentée en chaque vecteur $k \in \{k\}_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier.

A.3. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées

Plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives résident dans la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La précision de la forme du potentiel peut varier en fonction des considérations des pseudo-potentiels ou des potentiels complets de Muffin-tin. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation sont de ce fait

disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés aussi. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées, délocalisées, mixtes, mais également entièrement numériques. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemples, nous citons les méthodes : *LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital)*, *FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves)* et *PW/PP (Plane Waves / PseudoPotential)*.

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\phi_j(r) = \sum_G C_{j,kG} \phi_G(r) \quad (\text{III.A.32})$$

où les $\phi_G(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{j,kG}$ sont les coefficients de développement correspondants [17]. Pour un choix de fonctions d'une base donnée, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients $C_{j,kG}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Les critères qualifiant une base sont : son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.

A.3.1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

Cette méthode trouve son origine des travaux de Slater [18]. La méthode *APW (Augmented Plane Waves)* est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situe entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée. Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande

avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [19]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de la bande considérée (quelques dizaines d'eV au-dessus de l'énergie de Fermi). Par conséquent, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation. Les méthodes ayant émergées de cette approche sont *LAPW* et *LMTO*. Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales (fonctions de Hankel). Chacune de ces méthodes utilise une description du potentiel de type Muffin-tin. Par contre, pour les fonctions d'ondes, la méthode *LMTO-ASA* (Atomic Sphere Approximation) n'utilise qu'un seul type de fonctions centrées sur les sites atomiques. La région interstitielle n'est donc pas décrite par des ondes planes. Ceci impose de faire recouvrir les sphères les unes avec les autres, afin de pouvoir décrire l'ensemble de la structure. Dans le cas de la méthode *FP-LAPW*, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (équation **III.A.28** pour $r \succ R_\alpha$) augmentées par des fonctions radiales, multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (équation **III.A.29** pour $r \prec R_\alpha$).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{j,k,G} e^{i(G+k)r} & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_1(r, E_1) + B_{lm} \dot{u}_1(r, E_1)] Y_{lm}(r) & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.A.33})$$

où Ω est le volume de la maille unitaire et $C_{j,k,G}$ les coefficients du développement des ondes planes. u_1 est la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale et \dot{u}_1 sa dérivée. La linéarisation de la fonction radiale est réalisée à partir d'une combinaison linéaire de ces deux fonctions. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II). E_1 est l'énergie de linéarisation [17]. La méthode *LAPW* dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. La méthode *FP-LAPW*

est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir une précision extrême sur les électrons de cœur et l'énergie.

REFERENCES DU CHAPITRE

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *The Journal of chemical physics*, 21 (1953) 1087-1092.
- [2] D.R. Hartree, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
- [3] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge university press, 2004.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, 136 (1964) B864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review*, 140 (1965) A1133.
- [6] I.E. Gas, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T. Arias, J. Joannopoulos, *Reviews of Modern Physics*, 64 (1992) 1045.
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396.
- [10] D.C. Langreth, M. Mehl, *Physical Review B*, 28 (1983) 1809.
- [11] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 46 (1992) 6671.
- [12] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 48 (1993) 4978.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 78 (1997) 1396.
- [14] C. Snyder, B. Orr, D. Kessler, L. Sander, *Physical Review Letters*, 66 (1991) 3032.
- [15] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, 2005.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188.
- [17] D.S. Planewaves, in, Kluwer, Norwell, 1994.
- [18] J. Slater, *Physical Review*, 51 (1937) 846.
- [19] O.K. Andersen, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060.

PARTIE B :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Table des Matières

B.1. Introduction	137
B.2. Détails des calculs.....	137
B.3. Propriétés structurales.....	138
B.4. Propriétés Optoélectroniques	140
B.4.1. Structure de bandes	140
B.4.2. Densités d'états (DOS)	145
B.4.3. Propriétés optiques.....	149
B.4.4. Les alliages ternaires.....	154
B.4.5. Les alliages quaternaires	158
B.5. Propriétés thermiques	161
B.5.1. Modèle de Debye	161
B.5.2. Loi de Dulong et Petit.....	161
B.5.2.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye.....	162
B.5.3. Effet de la température et de la pression	163
B.5.3.1. Paramètre de maille.....	164
B.5.3.2. Coefficient de dilatation thermique α	164
B.5.3.3. Capacités calorifiques à volume constant c_v et à pression constante c_p	167
B.5.3.4. L'entropie du système S.....	170
B.5.3.5. La température de Debye θ_D	170
B.5.3.6. Enthalpie de formation et Énergie libre.....	174

B.1. Introduction

Dans cette partie, nous avons effectué des calculs de premiers principes sur ces composés de la famille II-IV, les composés binaires MCh ($M = \text{Zn, Cd et Hg}$; $Ch = \text{S, Se et Te}$) pour essayer comprendre la nature des liaisons chimiques, l'origine de l'ordre structural et électronique dans ces matériaux, en particulier, leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques. La structure étudiée est la structure zinc-blende de groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

B.2. Détails des calculs

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW) est employée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code *Wien2k* [1]. Dans cette méthode, la maille conventionnelle est divisée en deux parties : les sphères atomiques centrées dans les sites d'atomes et une région interstitielle. A l'intérieur des sphères atomiques, l'ensemble de base employé pour décrire les états électroniques utilise les fonctions atomiques, alors que dans la région interstitielle, les ondes planes sont utilisées. Le potentiel d'échange et corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (W-GGA) décrit par Z. Wu et R. E. Cohen [2].

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le code *Wien2k* est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Les configurations électroniques des états de valence des éléments considérés dans cette étude sont : M (Zn : $3d^{10} 4s^2$, Cd : $4s^2 3d^8$ et Hg : $3d^{10} 4s^1$), le soufre S avec $3s^2 3p^4$, le sélénium Se avec $3d^{10} 4s^2 4p^4$ et le tellure Te avec $4d^{10} 5s^2 5p^4$.

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Dans ce travail nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [3], en développant le calcul avec 1000 points k utilisés dans l'intégration de la première

zone de Brillouin. Pour assurer une bonne convergence, nous avons pris un nombre de fonctions étendues jusqu'à $R_{min} \cdot K_{max} = 8$ (ou R_{min} représente le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le cut-off des ondes planes) qui détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice.

B.3. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales nous permet de déterminer les paramètres de structure du matériau étudié, à savoir ses paramètres de maille, son module de compressibilité B et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase la plus stable du matériau à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [4] :

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

où E_0 , B_0 , B_0' et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité, sa dérivée et le volume à l'état d'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

La *Figure III.B.1* représente la structure zinc-blende des matériaux étudiés dont le seul paramètre de maille à déterminer est a . les atomes du métal occupent les positions (0,0,0) alors que ceux du chalcogène occupent les positions (0.25,0.25,0.25)



Figure III.B.1. La Structure Zinc-blende des composés étudiés

Le résultat des variations de l'énergie totale en fonction du volume pour tous les matériaux est similaire comme illustré par la *Figure III.B.2* (pour les cas des ZnTe, CdTe et HgTe).

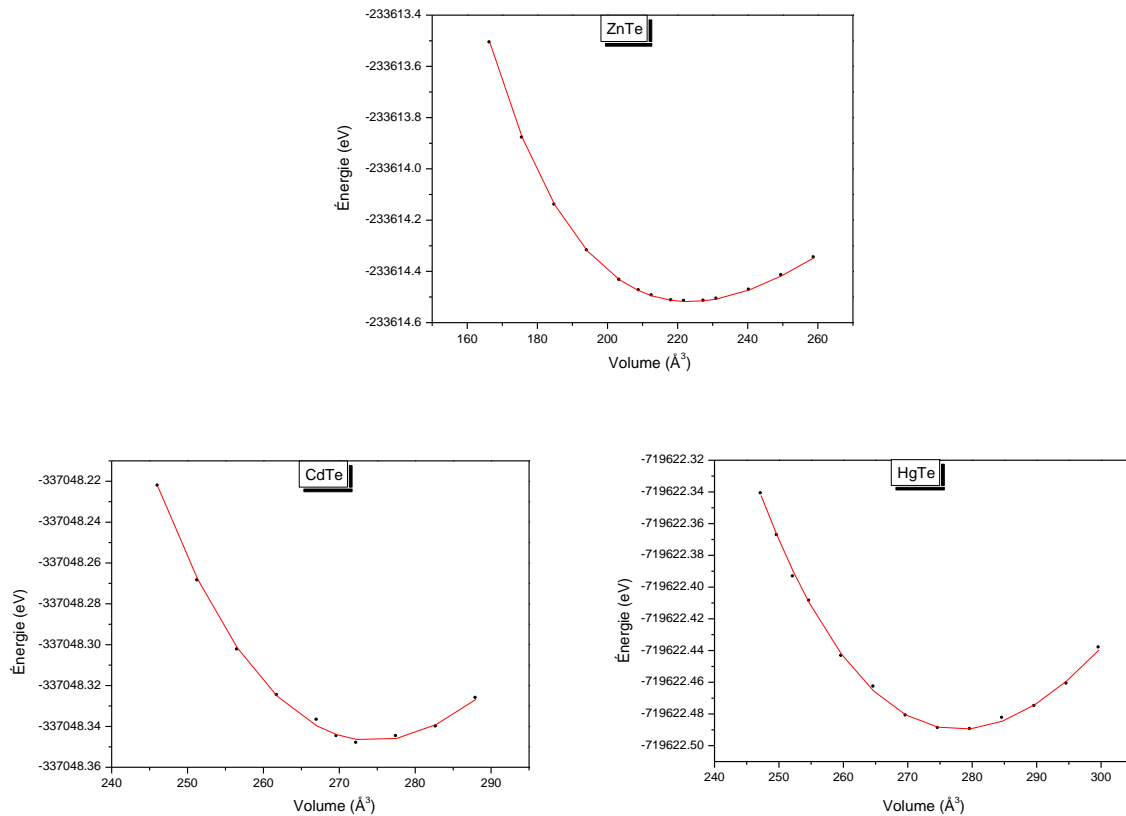


Figure III.B.2. Énergie totale en fonction du volume (ZnTe, CdTe et HgTe dans la structure zinc-blende)

L'ajustement de ces courbes $E(V)$ par l'équation de Murnaghan nous a permis de déduire les différents paramètres de structures des matériaux étudiés, et qui sont regroupés dans le *Tableau III.B.1*. On remarque que les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau III.B.1. Paramètre de maille a , module de compressibilité B , sa dérivée B' à pression constante et énergie de cohésion E_c des composés IIB-IVA en phase zinc-blende.

Matériau	a_0 (Å)		B (GPa)		B'		E_c (eV)
	Présent	Expt.	Présent	Expt.	Présent	Expt.	
ZnS	5.37	5.412 ^a	82.85	75 ^a	5.37	4.00 ^a	- 7.37
ZnSe	5.74	5.667 ^b	56.85	69.3 ^b	3.40	-	- 5.59
ZnTe	6.07	6.089 ^b	52.09	52.80 ^b	4.19	-	- 4.86
CdS	5.85	5.83 ^c	62.34	64.3 ^d	6.95	-	-5.51
CdSe	6.10	6.08 ^c	53.34	55 ^d	5.52	-	-3.808
CdTe	6.50	6.48 ^c	43.00	42 ^d	5.15	-	-3.128
HgS	5.91	5.85 ^c	61.01	68.6 ^d	4.95	-	4.624
HgSe	6.16	6.07 ^c	52.27	57.6 ^d	4.75	-	5.304
HgTe	6.53	6.46 ^c	43.88	47.6 ^d	4.76	-	6.392

^a Référence [5], ^b Référence [6], ^c Référence [7], ^d Référence [8]

B.4. Propriétés Optoélectroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges.

B.4.1. Structure de bandes

Les propriétés électroniques et optiques des matériaux étudiés ont été calculées en utilisant les paramètres de mailles à l'équilibre.

Les *Figures III.B.3-4-5* illustrent les structures de bandes des matériaux étudiés le long des lignes de haute symétrie en utilisant l'approximation du gradient généralisé (W-GGA).

La première conclusion qu'on peut tirer de ces structures de bandes est que tous les matériaux étudiés sont à gap direct étant donné que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ .

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gaps) des différents matériaux avec l'approximation W-GGA sont regroupées dans le *Tableau III.B.2*. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs expérimentales (sous-estimées) à cause de la déficience connue de la *DFT* pour les semi-conducteurs et les isolants.

La valeur du gap décroît avec le numéro atomique du métal, ainsi les composés ZnCh et CdCh sont des semiconducteurs, alors que les composés HgCh sont des matériaux conducteurs.

Tableau III.B.2. Valeurs des énergies de gap des composés IIB-IVA en phase zinc-blende.

	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
<i>Présent</i>	2.02	1.26	1.11	1.02	0.51	0.55	-0.02	0.02	-0.08
<i>Expt.</i>	3.80 ^a	2.70 ^b	2.39 ^c	2.58 ^d	1.82 ^d	1.60 ^d	-0.50 ^d	-0.10 ^d	-0.30 ^d

^a Référence [9], ^b Référence [10], ^c Référence [11], ^d Référence [12]

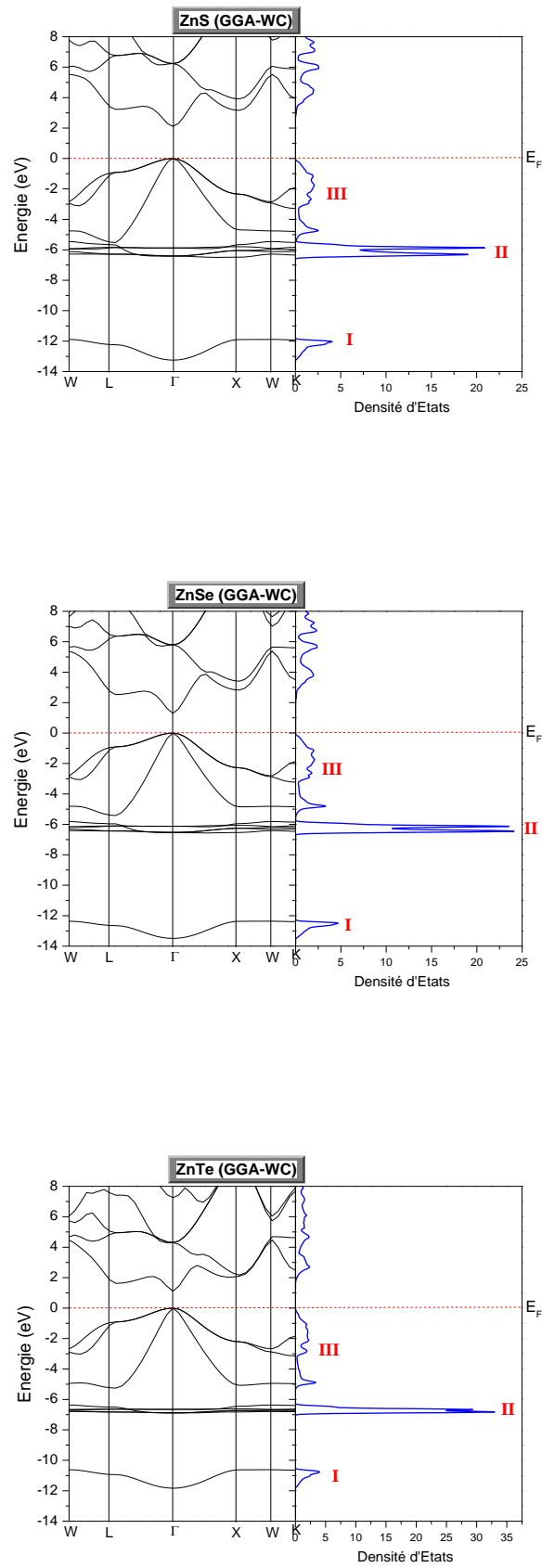


Figure III.B.3. Structures de bandes des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende

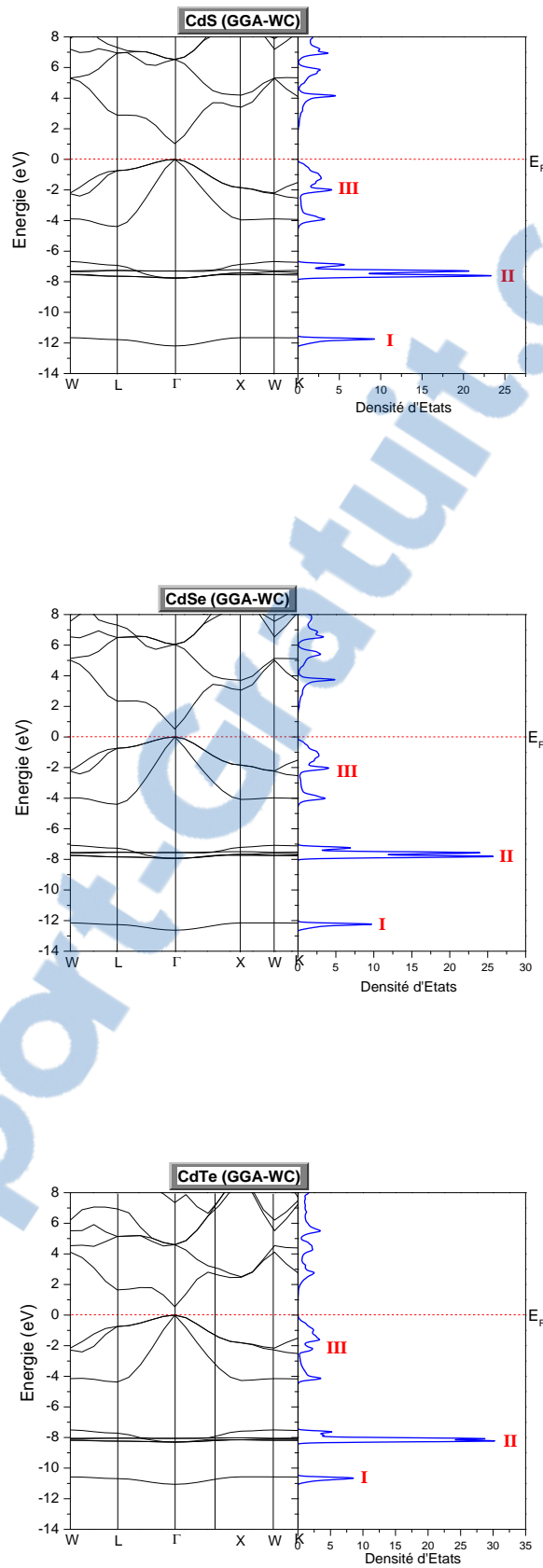


Figure III.B.4. Structures de bandes des composés CdS, CdSe et CdTe dans la phase zinc-blende

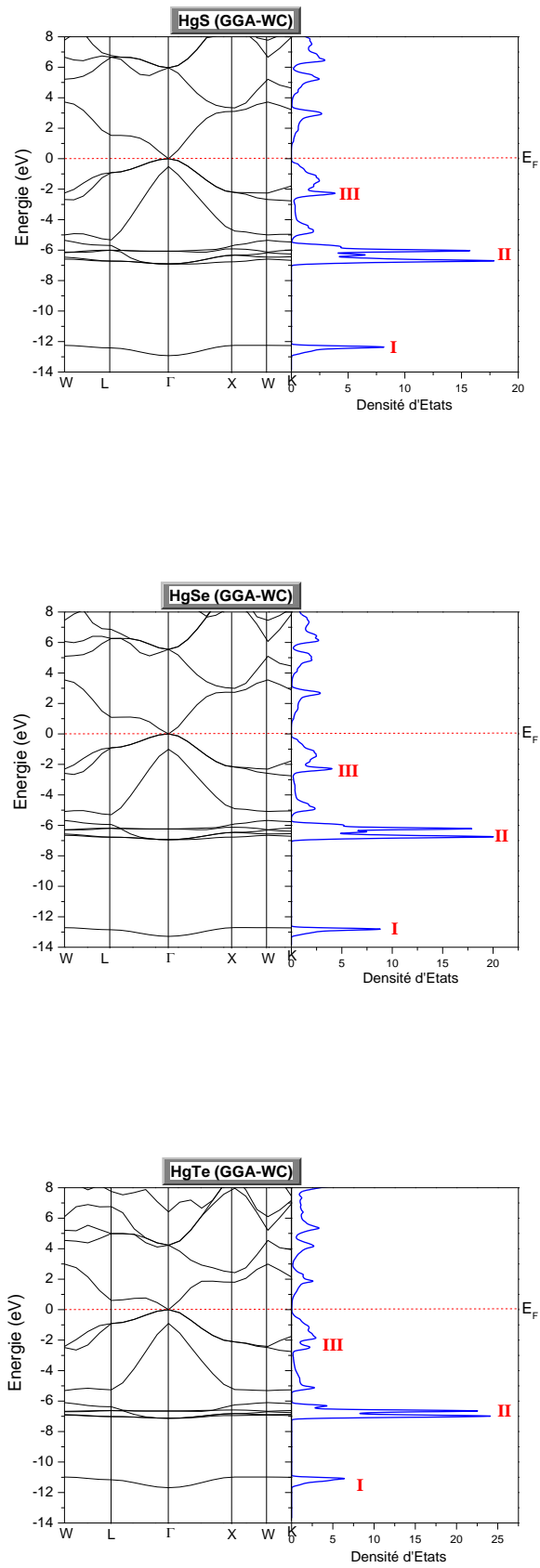


Figure III.B.5. Structures de bandes des composés HgS, HgSe et HgTe dans la phase zinc-blende

B.4.2. Densités d'états (DOS)

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés binaires étudiés, calculées en utilisant la méthode (GGA-WC), sont représentées et comparées sur les *Figures III.B.6-7-8*.

Nous remarquons que ces densités d'états présentent trois régions :

Une partie **(I)** inférieure des bandes de valence située entre -10 et -12 eV et dominée par les états *s* de l'atome chalcogène (S, Se, Te). Cette région est un peu décalée vers les énergies supérieures dans les cas des tellurures (M-Te).

Une deuxième partie **(II)** plus supérieure (bande de valence inférieure) centrée autour de -8 eV, et qui correspond aux contributions des états *d* (*d-t2g*) du métal avec quelques états *p* du chalcogène. Cette partie présente des amplitudes différentes pour les différents matériaux.

La troisième partie **(III)** plus supérieure (bande de valence supérieure) située entre -2.5 eV et le niveau de Fermi, formée principalement des états *d* (*d-eg*) du métal.

Les chalcogénures des métaux (IIB-IVA) présentent des densités d'états similaires mais avec quelques différences dans les détails. Les bandes de conduction commencent à des énergies différentes pour ces matériaux, et sont dominées principalement par les états *p* des atomes chalcogène.

Le chevauchement des états *s* de l'atome du métal et les états *p* de celui du chalcogène révèle une liaison de nature ionique non négligeable entre ces atomes.

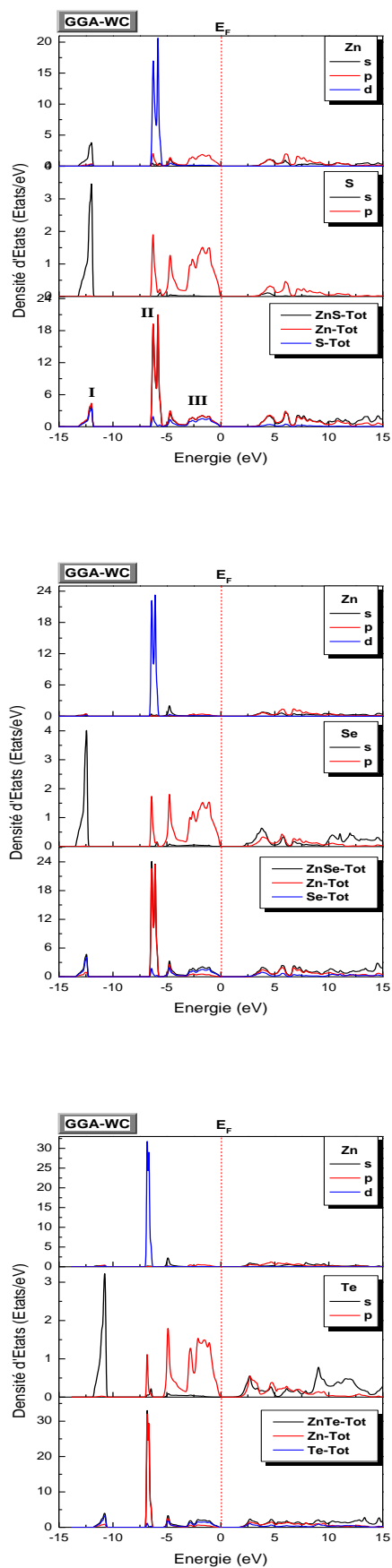


Figure III.B.6. Densités d'états totales et partielles des composés ZnCh en phase zinc-blende

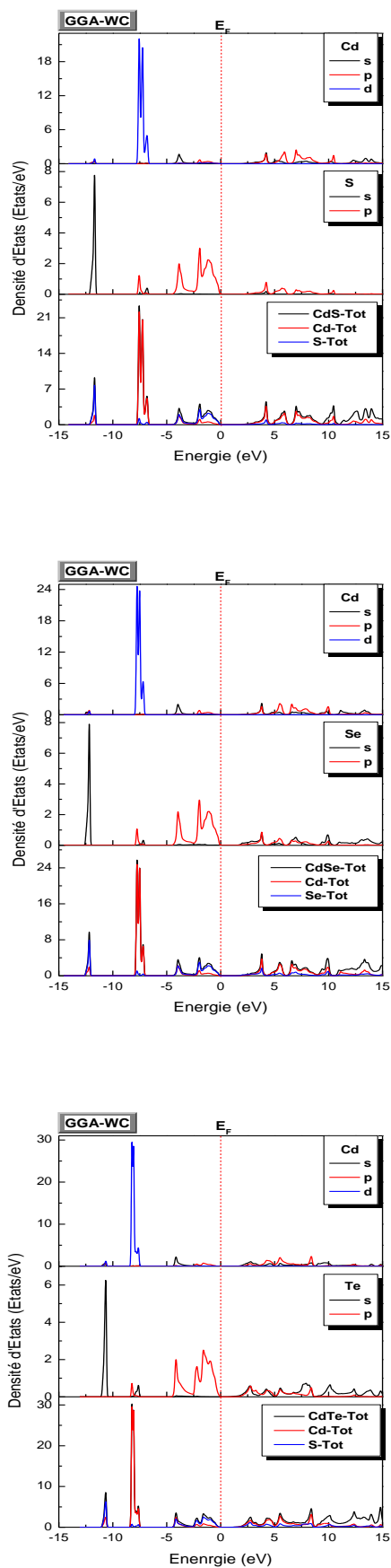


Figure III.B.7. Densités d'états totales et partielles des composés CdCh en phase zinc-blende

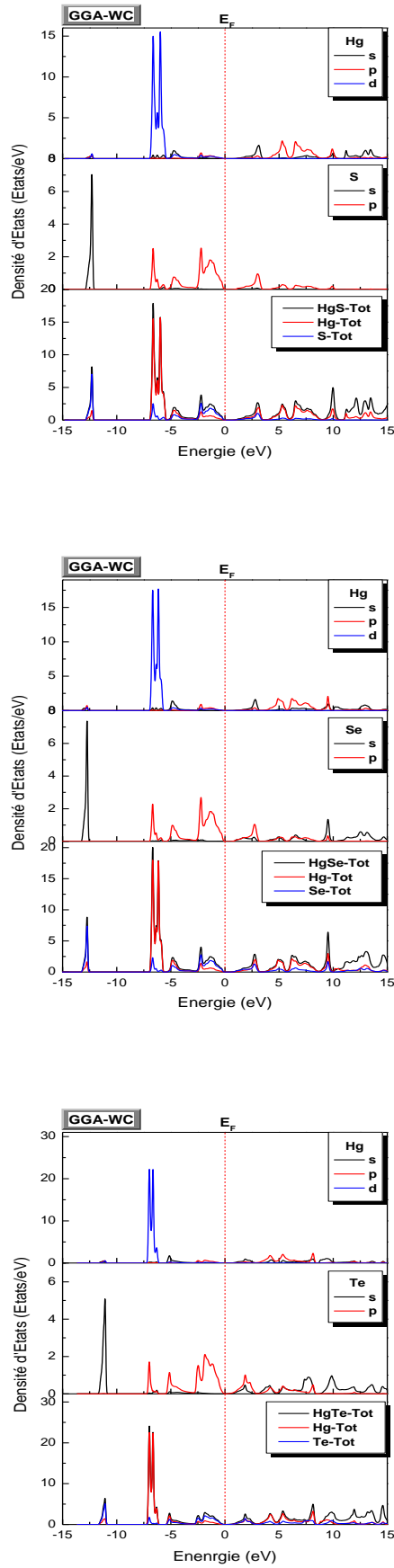


Figure III.B.8. Densités d'états totales et partielles des composés HgCh en phase zinc-blende

B.4.3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des matériaux est très importante en vue de leurs possibles utilisations potentielles dans les cellules solaires et dans le domaine de l'optoélectronique. Ces propriétés décrivent l'interaction entre les radiations électromagnétiques et les matériaux elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

L'évaluation des propriétés optiques a été effectuée en utilisant un nombre assez élevé de points k dans la zone de Brillouin.

Ces propriétés optiques peuvent être obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ calculée en utilisant l'approche de Ehrenreich et Cohen [13].

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est donnée par :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_i \sum_j \int_{BZ} |eP_{ij}|^2 \delta(E_j^k - E_i^k - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.B.3})$$

e étant le vecteur de polarisation du champ électrique, k représente le nombre de points de la zone de Brillouin, E_i et E_j sont les énergies de liaison de l'état initial et final respectivement et P_{ij} représente les éléments de la matrice du moment.

$\varepsilon_1(\omega)$ représente la partie réelle, et est obtenue à partir de la fonction $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [14]. Elle s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.B.4})$$

Parmi les propriétés optiques qui décrivent l'interaction de la lumière avec le milieu, on trouve l'indice de réfraction complexe. La connaissance de l'indice de réfraction des semiconducteurs est importante dans la conception et l'analyse des lasers à hétéro-structure et autres dispositifs semi-conducteurs de guidage d'ondes [15].

Cette quantité $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ peut être obtenue à partir des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, qui peuvent être écrites en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suivant :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III.B.5})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III.B.6})$$

où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux relations suivantes [16, 17] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.B.7})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.B.8})$$

A basse fréquence ($\omega = 0$), on obtient, à partir de l'équation (V.7) :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{III.B.9})$$

Les parties réelle (ε_1) et imaginaire (ε_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons incidents pour les différents matériaux sont représentées sur les *Figures III.B.9-10*.

La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est déduite aux limites des faibles énergies de $\varepsilon_1(\omega)$. Les valeurs de cette constante pour tous les matériaux étudiés sont listées dans le *Tableau III.B.3*.

Les résultats obtenus pour les ZnCh et CdCh sont en accord avec les données expérimentales. On remarque que la valeur de $\varepsilon_1(0)$ augmente avec le nombre atomique Z du chalcogène ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$). On note également que le premier pic se situe à des énergies en diminution que ce soit pour le même métal ou pour le même chalcogène.

Le passage à zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique (ε_1) signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous les composés étudiés, la fonction ε_1 s'annule aux valeurs d'énergie listées dans le *Tableau III.B.3*, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est

nulle et par conséquent l'absorption est maximale. Ces énergies décroissent avec le nombre atomique du métal pour le même chalcogène et de même avec celui du chalcogène pour le même métal.

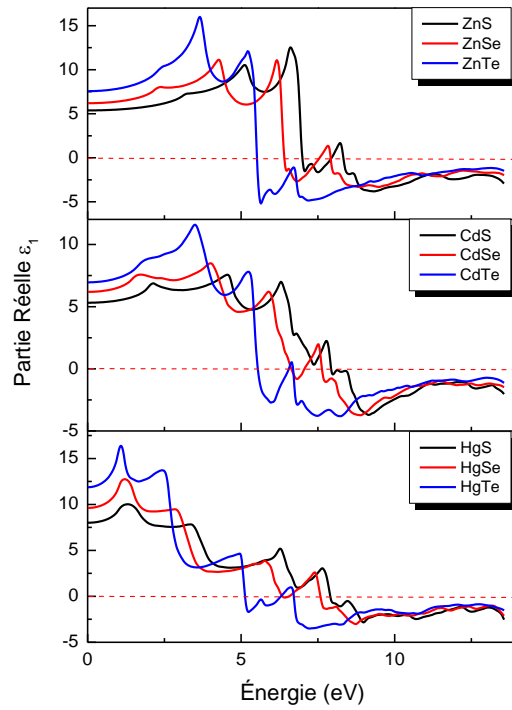
Les spectres de l'indice de réfraction des composés étudiés sont illustrés par la *Figure III.B.11*. L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction atteignent une valeur maximale à des énergies précises, présentées dans le *Tableau III.B.3*, et sont en décroissance avec l'augmentation du nombre atomique du métal ou celui du chalcogène.

Tableau III.B.3. Valeurs de la constante diélectrique statique, des positions des premiers pics et des indices de réfraction statiques.

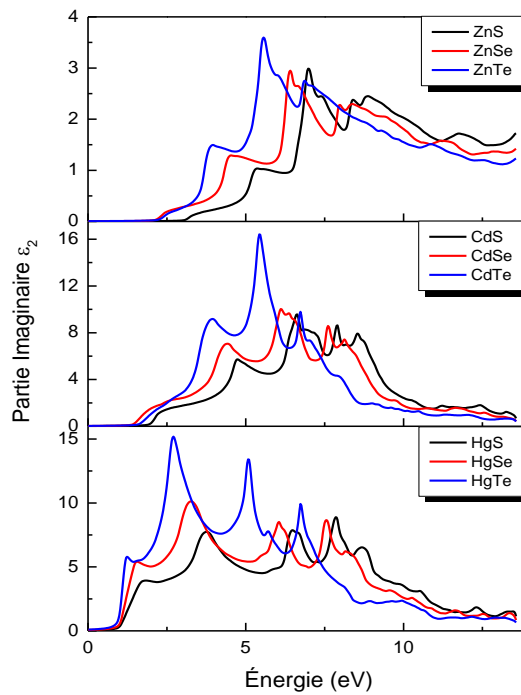
Composés	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
$\epsilon_1(0)$	5.38	6.21	7.55	5.32	6.19	6.96	8.00	9.62	11.88
$\epsilon_1(0)_{exp}$	5.2 ^a	5.9 ^b	7.3 ^c	5.2 ^d	6.2 ^e	7.1 ^f	-	15.7 ^g	-
Position du 1 ^{er} pic	5.13	4.29	3.66	4.59	4.01	3.52	1.32	1.24	1.07
ϵ_1 est nul à (eV)	6.98	6.40	5.49	7.93	6.63	5.54	7.90	6.34	5.13
$n(0)$	2.32	2.49	2.75	2.31	2.49	2.64	2.83	3.10	3.45
$n(0)_{exp}$	2.27 ^h	2.42 ⁱ	2.69 ^j	2.5 ^h	2.49 ^h	2.75 ^h	-	-	.
n est max. à (eV)	6.82	6.25	3.69	4.61	4.15	3.61	3.50	3.03	1.10

^a Référence [18], ^b Référence [19], ^c Référence [20], ^d Référence [21], ^e Référence [6]

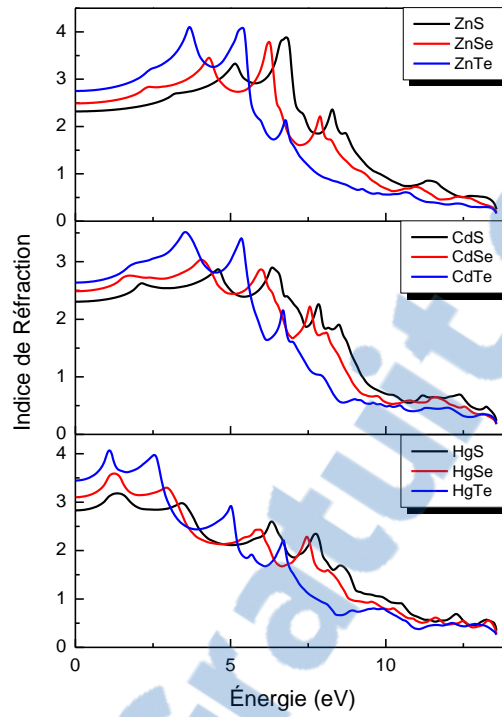
^f Référence [22], ^g Référence [23], ^h Référence [24], ⁱ Référence [25], ^j Référence [26]



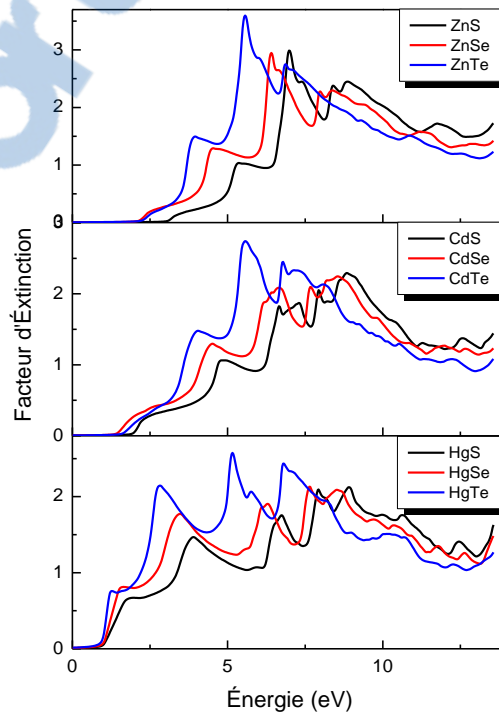
Figures III.B.9. Parties réelles de la fonction diélectrique pour les composés IIB-IVA en phase zinc-blende



Figures III.B.10. Parties imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés IIB-IVA en phase zinc-blende



Figures III.B.11. Indices de Réfraction des composés IIB-IVA en phase zinc-blende



Figures III.B.12. Facteurs d'extinction pour les composés IIB-IVA en phase zinc-blende

B.4.4. Les alliages ternaires

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires obtenus par substitution d'un chalcogène par un autre, à savoir les composés : $ZnS_{1-x}Se_x$, $ZnSe_{1-x}Te_x$, $CdS_{1-x}Se_x$, $CdSe_{1-x}Te_x$, $HgS_{1-x}Se_x$ et $HgSe_{1-x}Te_x$ avec des concentrations x de 25%, 50% et 75%.

En partant de la structure zinc-blende du composé binaire, nous avons effectué les différentes substitutions. Lors des optimisations géométriques de ces composés ternaires ainsi obtenus, nous avons constaté qu'ils adoptent des structures cristallines différentes comme le montre la *Figure III.B.13*.

Pour $x = 25\%$ et $x = 75\%$, la structure cristalline adoptée est cubique (groupe d'espace **215** : **P-43m**) avec les paramètres de maille ($a=b=c$). Alors que pour $x=50\%$, la structure cristalline adoptée est Tétraгонаle (groupe d'espace **115** : **P-4m2**) ($a=b \neq c$).



Figure III.B.13. Structures cristallines des composés ternaires obtenus par substitution des atomes de S par ceux de Se.

Les paramètres de maille et les énergies des gaps obtenus pour ces composés sont illustrés dans les *Tableaux III.B.4-5-6*.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les paramètres de maille augmentent avec la concentration du chalcogène lors de la substitution et pour les structures tétraгонаles, les paramètres a et c augmentent avec le numéro atomique du chalcogène introduit $Se \rightarrow Te$).

Tableau III.B.4. Paramètres de maille, module de compression et gaps des composés $ZnS_{1-x}Se_x$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$

	$ZnS_{1-x}Se_x$					$ZnSe_{1-x}Te_x$				
	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$
a (Å)	5.36	5.42	3.88	5.55	5.61		5.73	4.14	5.98	6.10
c (Å)	-	-	5.48	-	-		-	5.86	-	-
B (GPa)	75.12	74.88	72.71	69.81	65.24		60.94	61.20	54.19	50.23
E_g (eV)	2.109	1.852	1.627	1.459	1.296		0.955	0.804	0.913	1.114

Tableau III.B.5. Paramètres de maille, module de compression et gaps des composés $CdS_{1-x}Se_x$ et $CdSe_{1-x}Te_x$

	$CdS_{1-x}Se_x$					$CdSe_{1-x}Te_x$				
	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$
a (Å)	5.86	5.92	4.23	6.05	6.08		6.21	4.48	6.44	6.54
c (Å)	-	-	5.97	-	-		-	6.28	-	-
B (GPa)	61.32	57.19	55.39	51.44	51.78		50.36	45.58	42.62	43.79
E_g (eV)	1.024	0.874	0.718	0.605	0.513		0.363	0.310	0.386	0.546

Tableau III.B.6. Paramètres de maille, module de compression et gaps des composés $HgS_{1-x}Se_x$ et $HgSe_{1-x}Te_x$

	$HgS_{1-x}Se_x$					$HgSe_{1-x}Te_x$				
	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$	$x=0$	$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=1$
a (Å)	5.93	5.98	4.28	6.10	6.14		6.26	4.50	6.48	6.57
c (Å)	-	-	6.01	-	-		-	6.38	-	-
B (GPa)	59.56	55.83	53.80	52.76	50.12		47.59	47.51	43.07	43.04
E_g (eV)	≈ 0	≈ 0	0.002	≈ 0	≈ 0		0	≈ 0	≈ 0	≈ 0

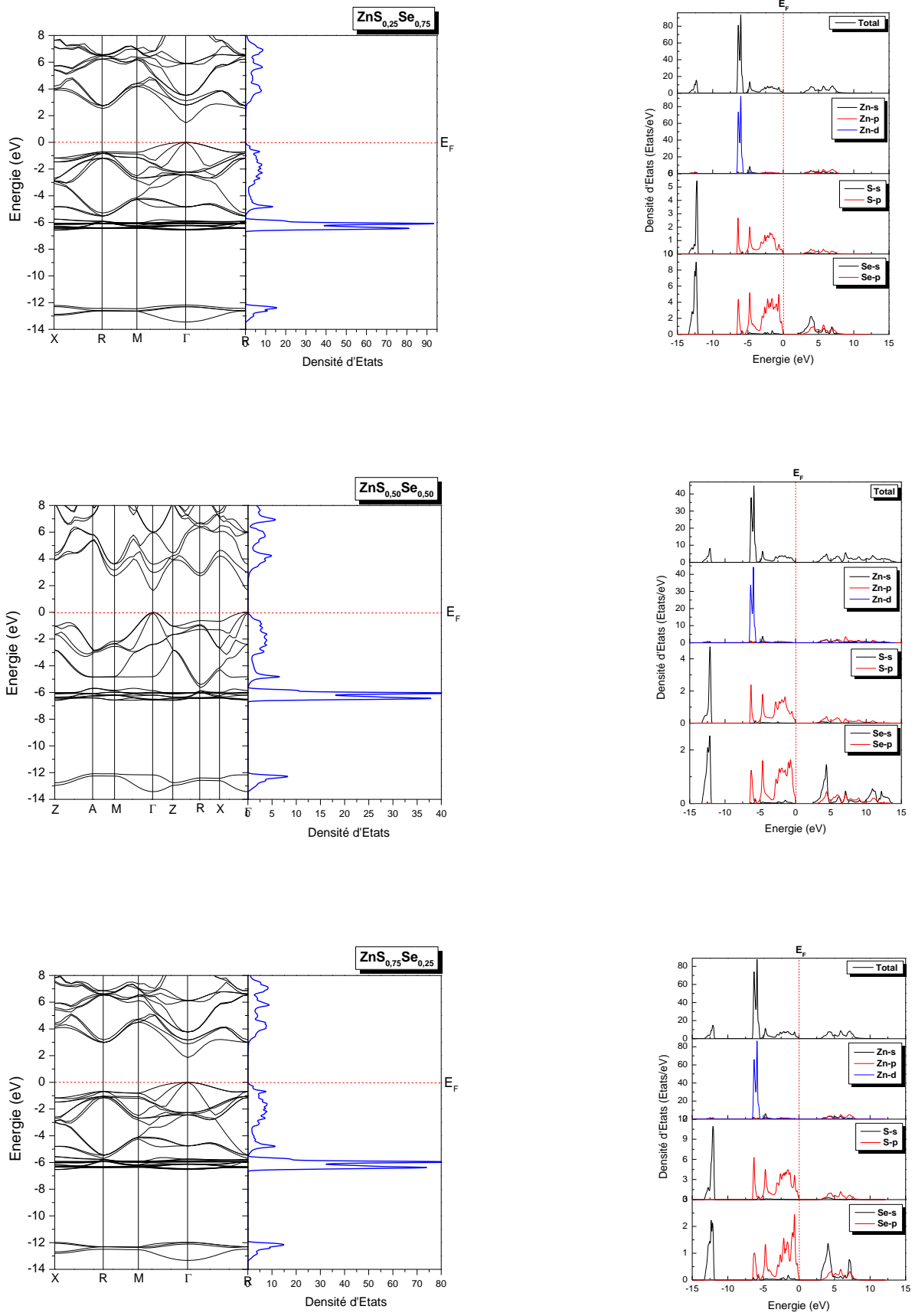


Figure III.B.14. Structures de bandes, DOS et PDOS des composés ternaires $ZnS_{1-x}Se_x$

Alors que le module de compression diminue avec le numéro atomique du chalcogène introduit (Se → Te).

Le calcul des structures de bandes pour les différents ternaires $MCh_{1(1-x)}Ch_2$ donne des résultats très similaires pour les allures de ces structures de bandes ainsi que les densités d'états.

Ces composés présentent des gaps directs. Les valeurs des énergies de ces gaps diminuent avec le numéro atomique du métal utilisé (Zn → Cd → Hg) et diminuent également avec la substitution des atomes de S par ceux de Se et la substitution des atomes de Se par ceux de Te (S → Se → Te).

On note que les énergies des gaps pour les différents composés ou alliages ternaires présentent une variation non linéaire avec la concentration de substitution, obéissant à la loi de *Végard* :

$$E_g(x) = (1-x)E(0) + xE(1) - bx(1-x) \quad (III.B.10)$$

b étant le paramètre de courbure ou paramètre de *Bowing*.

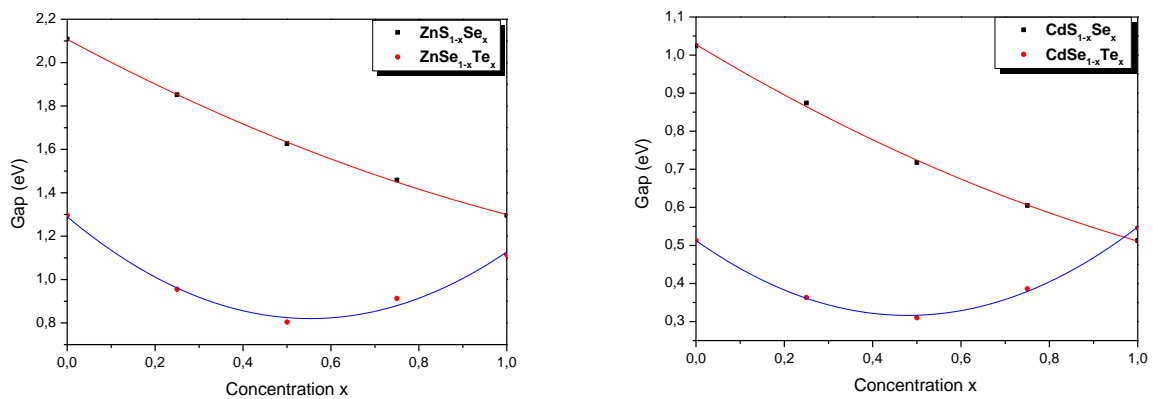


Figure III.B.15. Variation du gap en fonction de la concentration de substitution x

Il est clair, à partir des *Figures III.B.15* que les courbures des variations des gaps pour les alliages $MSe_{1-x}Te_x$ sont bien prononcées présentant donc des valeurs élevées du paramètre b .

Ces variations suivent les expressions analytiques :

$$\begin{aligned} ZnS_{1-x}Se_x &\rightarrow E_g = 2.107 - 1.088x + 0.28x^2 \\ ZnSe_{1-x}Te_x &\rightarrow E_g = 1.289 - 1.698x + 1.536x^2 \\ CdS_{1-x}Se_x &\rightarrow E_g = 1.0277 - 0.698x + 0.1817x^2 \\ CdSe_{1-x}Te_x &\rightarrow E_g = 0.513 - 0.821x + 0.856x^2 \end{aligned}$$

On remarque que le paramètre de courbure b est plus important lors de la substitution du Te par Se pour les deux systèmes.

Les densités d'états totales sont également similaires et présentent trois parties :

La première constituée principalement par les états s des deux chalcogènes utilisés (S et Se ou Se et Te), la seconde formée par les états d du métal (Zn, Cd ou Hg) et dans la troisième contribuent essentiellement les états p du chalcogène utilisé.

B.4.5. Les alliages quaternaires

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires obtenus par co-dopage des composés $M-Ch$ avec deux autres chalcogène; en substituant les atomes de Zn par des atomes de Cd et Hg simultanément à savoir les compositions $(Zn_{1-x-y}Cd_xHg_ySe)$ avec des concentrations x et y de $(x=25\%$ et $y=25\%)$, $(x=50\%$ et $y=25\%)$ et $(x=25\%$ et $y=50\%)$ c.-à-d. les composés: $Zn_{0.50}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Se$, $Zn_{0.25}Cd_{0.50}Hg_{0.25}Se$ et $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.50}Se$.

En partant de la structure zinc-blende du composé binaire $ZnSe$ obtenue à l'équilibre, nous avons effectué les différents co-dopages. Lors des optimisations géométriques de ces composés ou alliages quaternaires, nous avons constaté, comme dans le cas des composés ternaires, qu'ils adoptent des structures cristallines différentes comme le montre la *Figure III.B.16*. Ces structures cristallines, Primitives C-centrées Monocliniques et Primitives C-centrées Tricliniques, sont définies par des paramètres de mailles ($a=b\neq c$) et $a\neq b\neq c$ et des angles $\alpha=\beta\neq\gamma$ et $\alpha\neq\beta\neq\gamma$ respectivement.

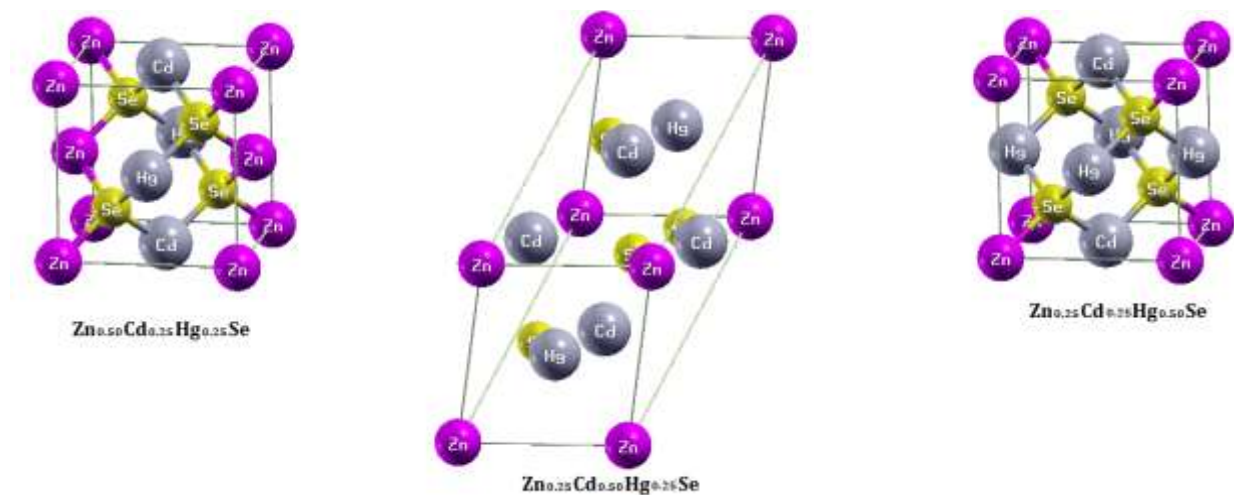


Figure III.B.16. Structures cristallines des composés quaternaires obtenus par substitution des atomes de Zn par de Cd et Hg

Les paramètres de maille, les modules de compression et les gaps obtenus pour ces composés sont illustrés dans le *Tableau III.B.7*.

Tableau III.B.7. Paramètres de maille, module de compression et gaps des composés $Zn_{1-x-y}Cd_xHg_ySe$

	$Zn_{0.50}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Se$	$Zn_{0.25}Cd_{0.50}Hg_{0.25}Se$	$Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.50}Se$
a (Å)	5.83	5.98	5,98
b (Å)	5.83	5.98	5.96
c (Å)	5.94	10.31	6,015
α	89.72	125.12	89.89
β	89.72	125.12	89.81
γ	90.08	90.30	90.18
B (GPa)	57.00	54.38	52.68
E_g (eV)	0.321	0.203	0.037

On remarque que les paramètres de mailles augmentent avec la substitution des atomes de Zn, alors que le module de compression et le gap diminuent avec l'introduction des atomes de Cd ou de Hg.

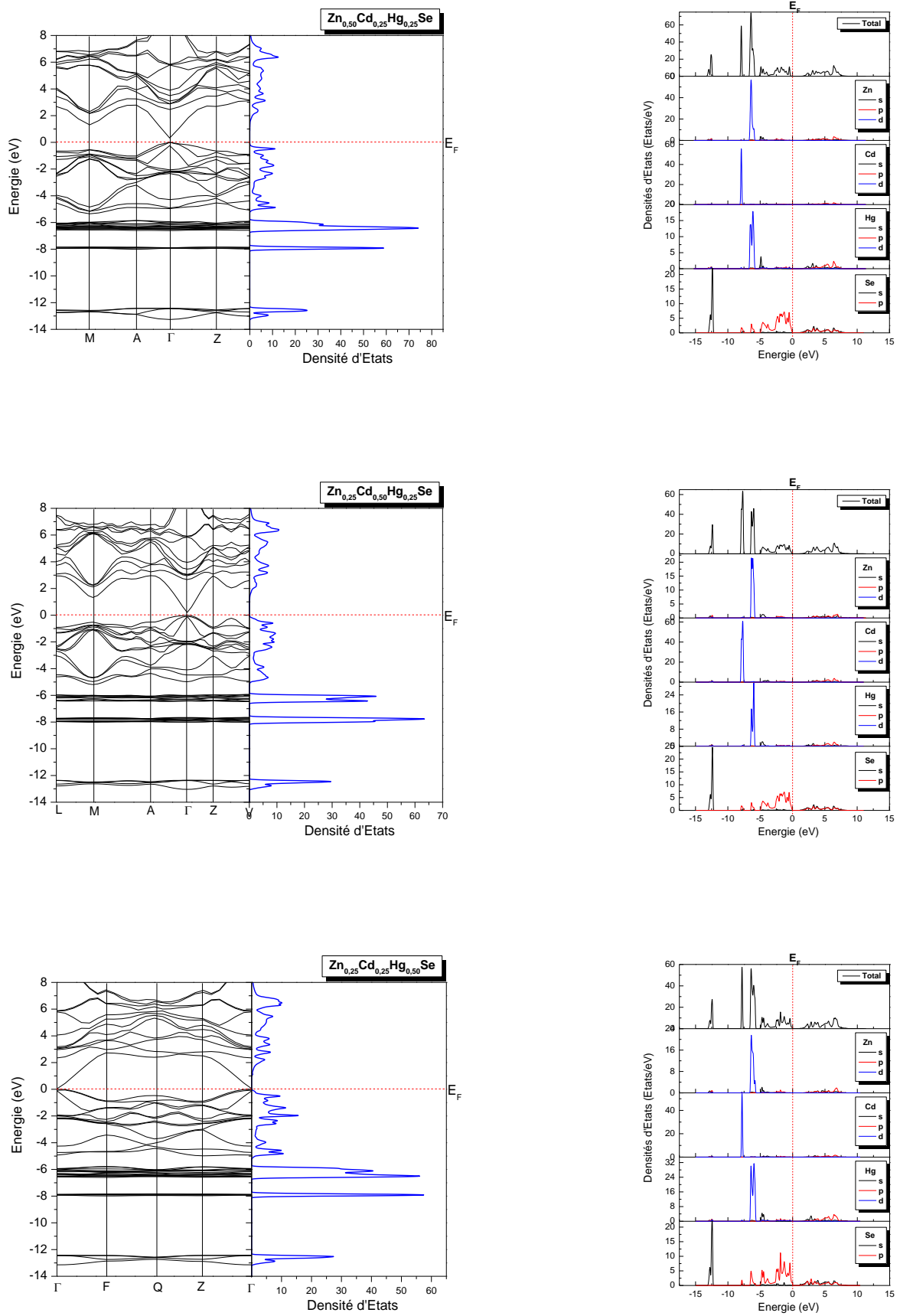


Figure III.B.17. Structures de bande, DOS et PDOS des composés quaternaires $Zn_{1-x-y}Cd_xHg_ySe$

A partir des *Figures III.B.17*, on peut dire que les composés quaternaires $Zn_{1-x-y}Cd_xHg_ySe$ présentent des gaps directs avec des valeurs en diminution avec l'augmentation de la concentration de Cd ou de Hg. Les densités d'états de ces composés sont très similaires et présentent trois régions bien distinctes. La première, autour de -12.5 eV, est principalement constituée des états s des atomes du chalcogène Se, la seconde, entre -8 eV et -5.5 eV, est constituée par les états d des atomes de Zn, Cd et Hg, alors que la dernière qui est située entre -5 eV et le niveau de Fermi est formée par les états p des atomes du chalcogène S.

B.5. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont considérées comme la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il est nécessaire d'étudier ces propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre la compréhension de leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux étudiés, à savoir la variation des paramètres de maille, les capacités calorifiques à volume et à pression constants (c_v et c_p), l'entropie S , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye θ_D .

B.5.1. Modèle de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par *Peter Debye* en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de *Dulong et Petit* à haute température.

B.5.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

B.5.2.1. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

L'équation d'état et le potentiel chimique μ sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'équation d'état d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase.

Théoriquement, la détermination de l'équation d'état et du potentiel chimique par les méthodes des premiers principes sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit tenir compte du concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs de cette phase [27].

Dans notre étude, les propriétés thermiques des composés IIB-IVA ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [28], mis en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{III.B.11})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [51, 52] comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.B.12})$$

où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [29] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.B.13})$$

où

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_S : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_S le module de compressibilité isotherme B_T , approximé par la compressibilité statique [28] :

$$B_s \cong B_T \cdot V \cdot \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.B.14})$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des Références [28-31], le facteur de Poisson σ est égale à 0.25 [32]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V, P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.B.15})$$

La résolution de l'équation **III.B.15** donne l'équation d'état thermique $V(P, T)$. La capacité calorifique c_v , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit [33] :

$$c_v = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.B.16})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.B.17})$$

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{B_T V} \quad (\text{III.B.18})$$

γ étant le paramètre de *Gróneisen*, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.B.19})$$

Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température des composés MT-Ch à partir du modèle quasi harmonique de Debye a été effectué en utilisant les données (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme *Gibbs*. Ces valeurs E et V ont été déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental ($T = 0$ et $P = 0$) en utilisant l'approximation (W-GGA) dans le code *Wien2k*.

B.5.3. Effet de la température et de la pression

Les résultats obtenus des paramètres thermiques pour les composés étudiés en fonction de la température et de la pression, ont été déterminés pour une gamme de température de 0 à 800 K et de pression de 0 à 6 GPa.

B.5.3.1. Paramètre de maille

La variation du paramètre de maille (ou constante de réseau) en fonction de la température à différentes pressions pour tous composés étudiés est illustrée par la *Figure III.B.18*. On remarque que le paramètre de maille augmente nettement avec l'augmentation de la température à pression constante, alors que pour le HgS, cette augmentation n'est pas très importante.

D'un autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d. le paramètre de maille diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du paramètre de maille avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peut supprimer cet effet. Les valeurs calculées du paramètre de maille pour tous les composés à température ambiante $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$ sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

B.5.3.2. Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique détermine la dépendance entre la température et le volume. La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés étudiés est illustrée par la *Figure III.B.19*.

On remarque qu'à pression constante, la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de la température jusqu'à la température 200 K, puis l'augmentation devient lente. La dilatation thermique n'est donc pas affectée par les hautes températures sauf pour le cas du composé HgSe à pression nulle. On peut également remarquer que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$. À température constante, la dilatation thermique diminue avec l'augmentation de pression, ce qui n'est pas le cas du HgS. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$ sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

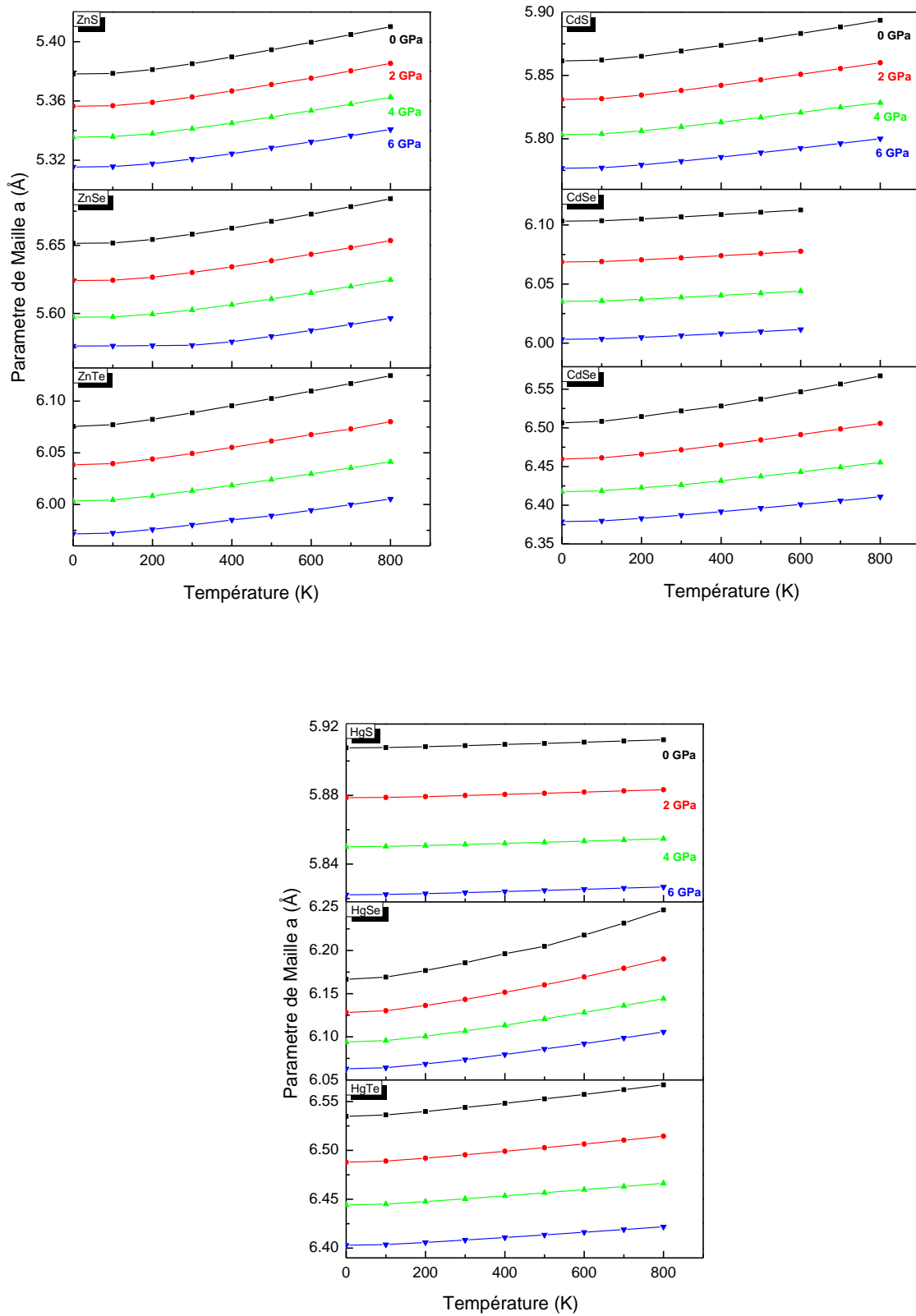


Figure III.B.18. Variation du paramètre de maille en fonction de la température à différentes pressions

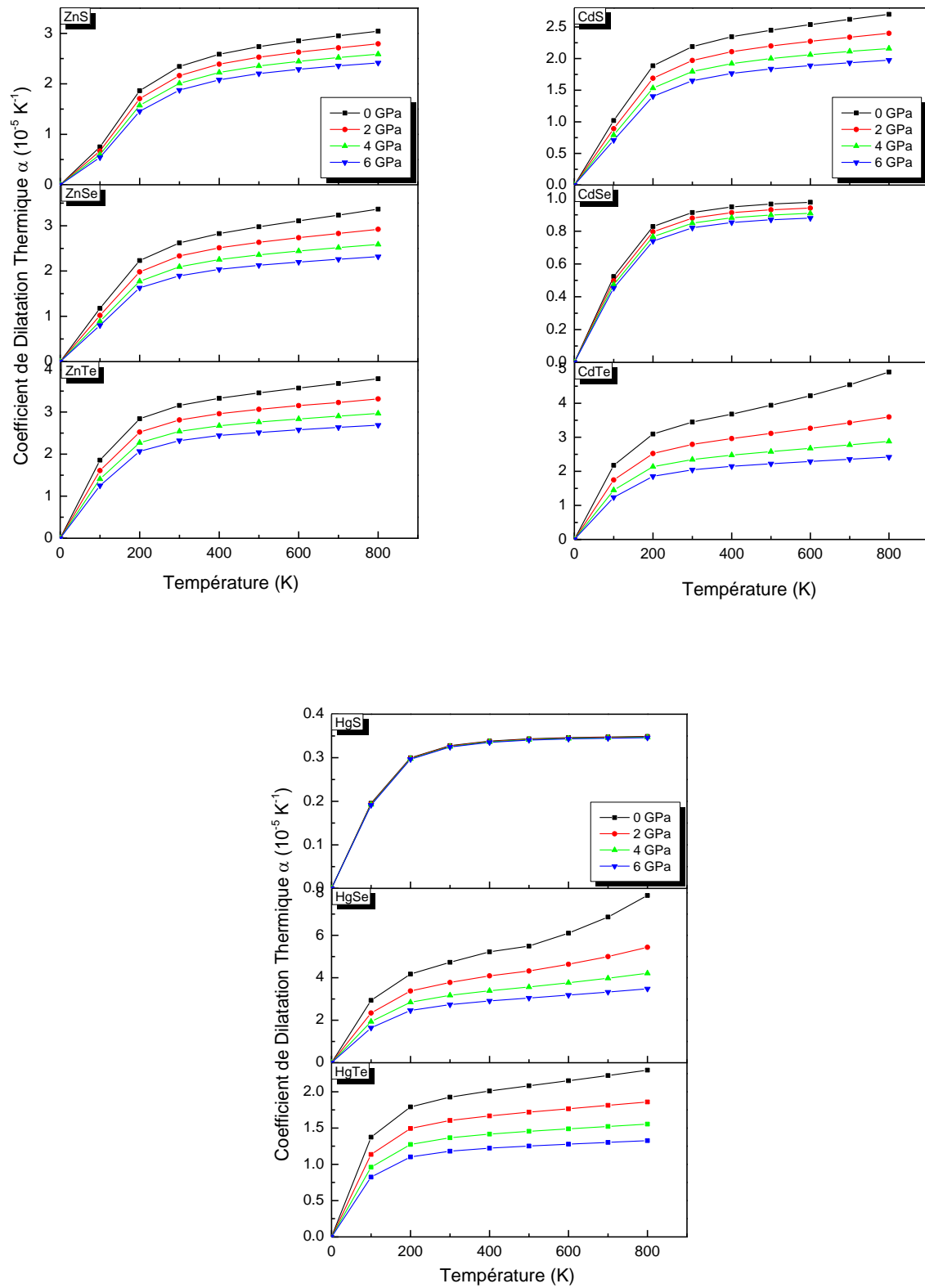


Figure III.B.19. Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

B.5.3.3. Capacités calorifiques à volume constant c_v et à pression constante c_p

La capacité calorifique d'une substance est une des propriétés thermiques les plus importantes, elle donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications.

L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant c_v avec la température à différentes pressions pour les composés binaires est illustrée sur la *Figure III.B.20*. Avec l'augmentation de la température, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. Pour les hautes températures, la capacité calorifique c_v est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit ($49.72 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La dépendance de la capacité calorifique à volume constant est définie par la relation suivante [34]:

$$c_v = a + b.10^{-3}.T - c.10^5.T^{-2} \quad (\text{III.B.20})$$

où a , b et c sont des coefficients constants dépendant du type du cristal et des composés chimiques

On remarque qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression appliquée. Les valeurs calculées de la capacité calorifique à volume constant c_v à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$ pour les composés étudiés sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

L'évolution de la capacité calorifique à pression constante c_p en fonction de la température pour les composés étudiés est illustrée par la *Figure III.B.21*. La variation de c_p présente un caractère similaire pour les composés étudiés. La variation des valeurs de c_p à plus basse température est similaire à celle de c_v . Cependant, dans le domaine des hautes températures, c_p augmente avec l'augmentation de la température. À température constante, la valeur de c_p décroît légèrement avec l'augmentation de la pression. Pour CdSe et HgS, la pression n'affecte pas trop les deux capacités calorifiques. Les valeurs calculées de c_p pour tous les matériaux étudiés à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0$ sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

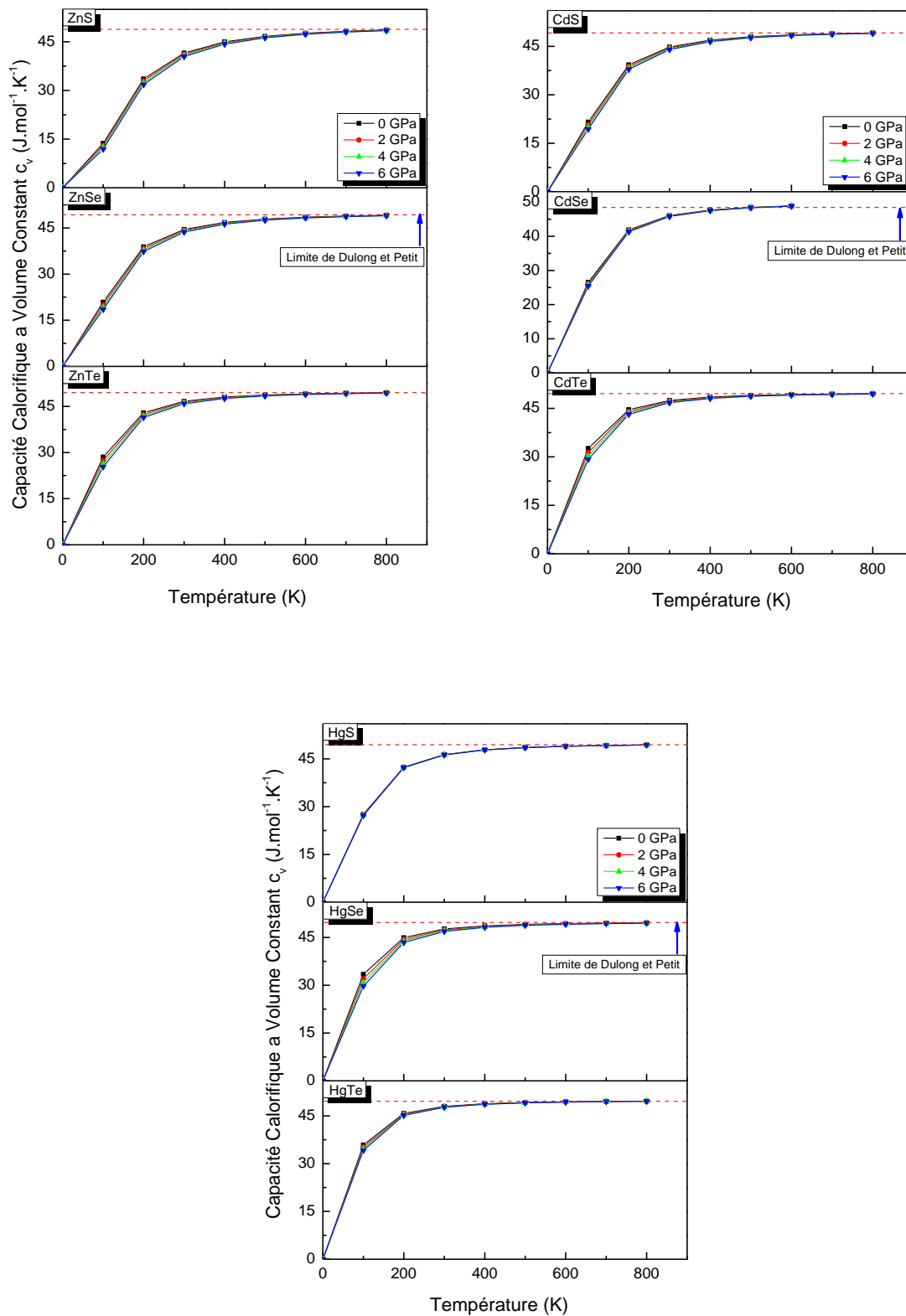


Figure III.B.20. Évolution de la capacité calorifique à volume constant c_v en fonction de la température à différentes pressions pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

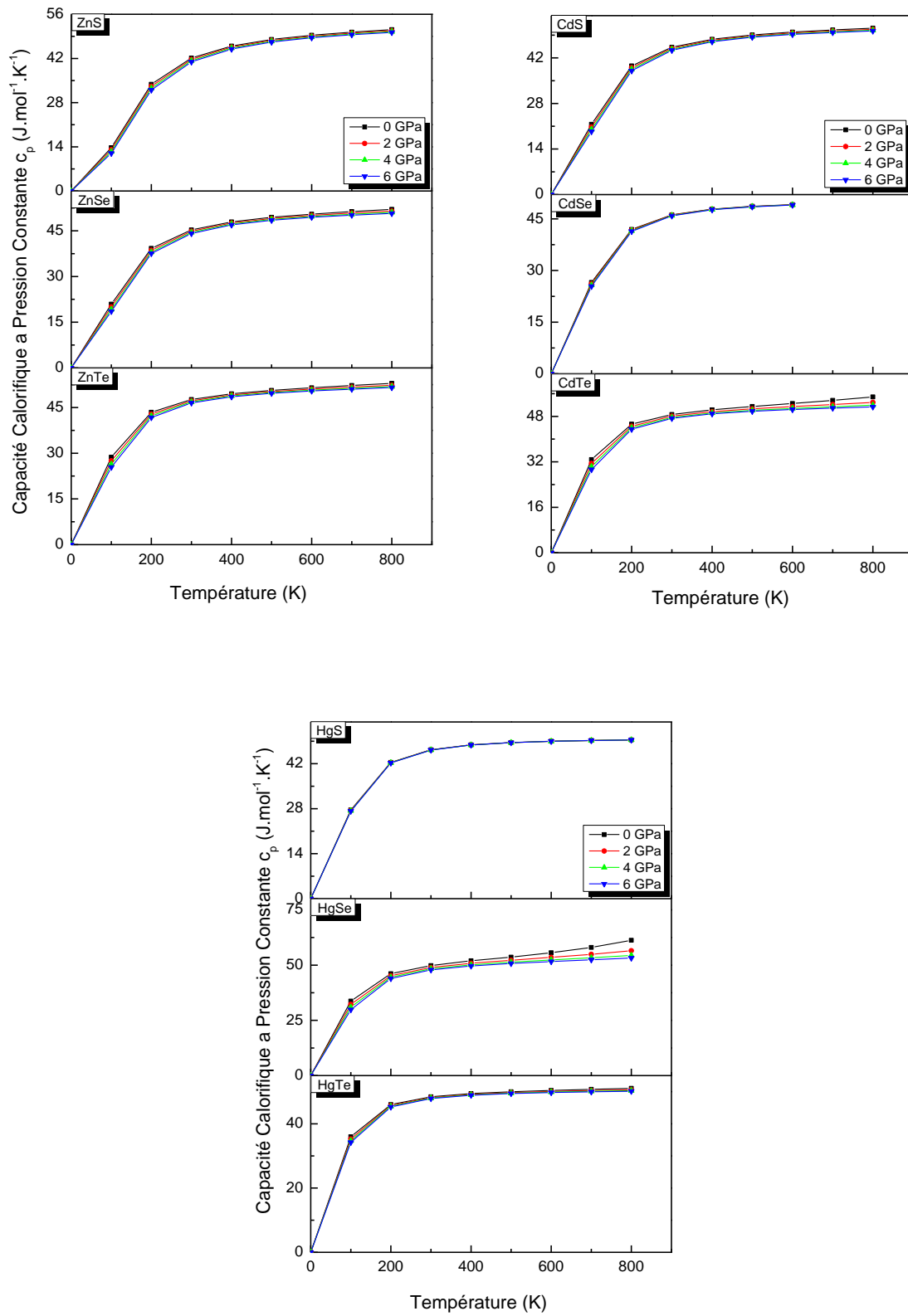


Figure III.B.21. Évolution de la capacité calorifique à pression constante c_p en fonction de la température à différentes pressions pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

B.5.3.4. L'entropie du système S

L'entropie est définie comme étant une mesure du désordre d'un système à l'échelle microscopique. La variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les composés étudiés est illustrée sur la *Figure III.B.22*. On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue légèrement avec chaque valeur de pression donnée. L'effet de la pression pour CdSe n'est pas bien observé. Les valeurs calculées de l'entropie pour tous les composés à $T = 300$ K et $P = 0$ sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

B.5.3.5. La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. La *Figure III.B.23* représente la variation de cette température en fonction de la température pour tous les composés. On remarque que la température de Debye est presque constante de 0 à 100 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de température à partir de 200 K.

La *Figure III.B.24* montre une augmentation linéaire de la température de Debye avec l'augmentation de la pression, et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous les effets de la pression et de la température. On remarque toujours que la pression affecte peu la température de Debye pour CdSe et HgS et que la linéarité présente des anomalies pour les composés CdTe, HgSe et HgTe. Les valeurs calculées de la température de Debye pour tous les composés étudiés à $T = 300$ K et $P = 0$ sont listées dans le *Tableau III.B.8*.

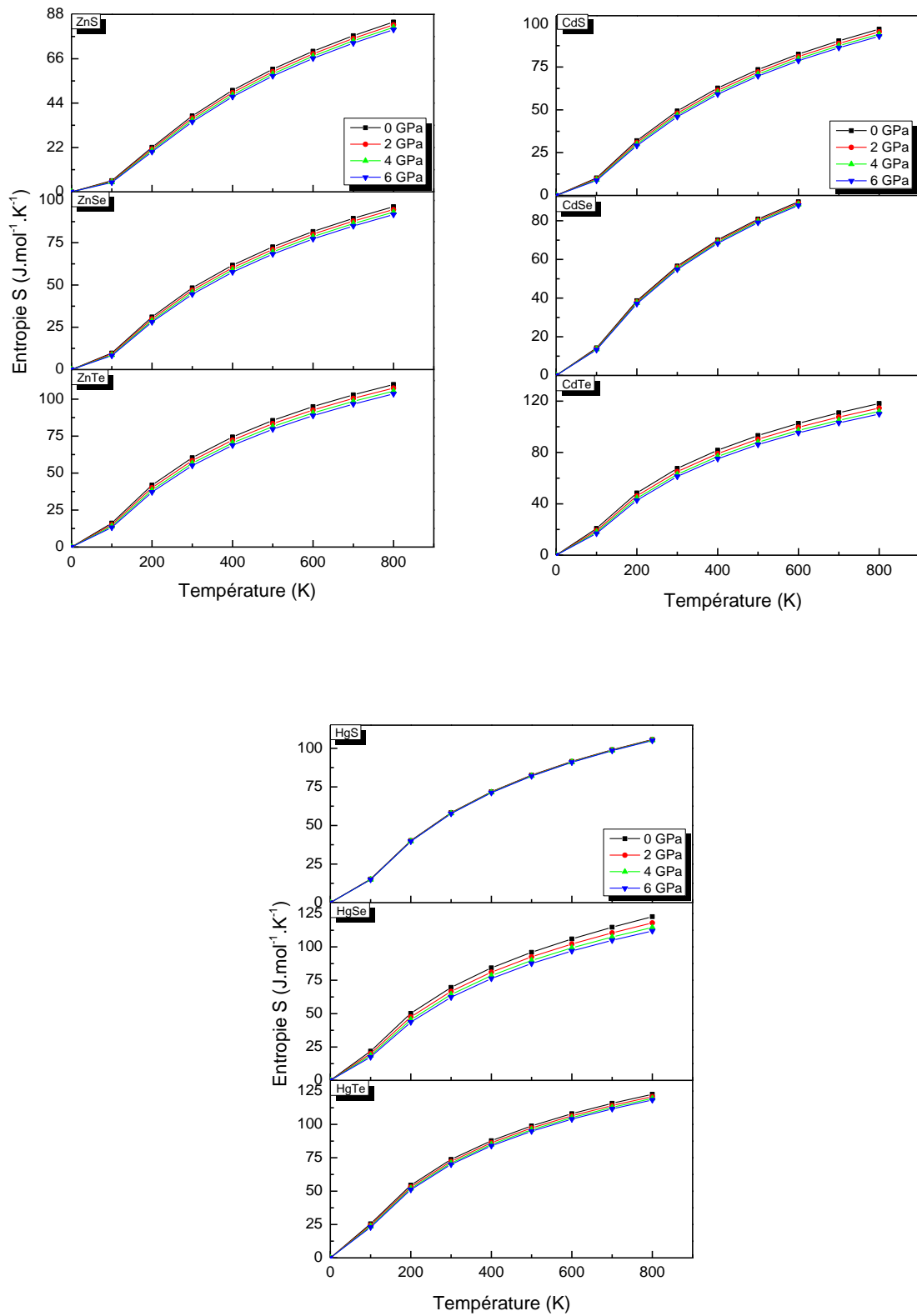


Figure III.B.22. Évolution de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

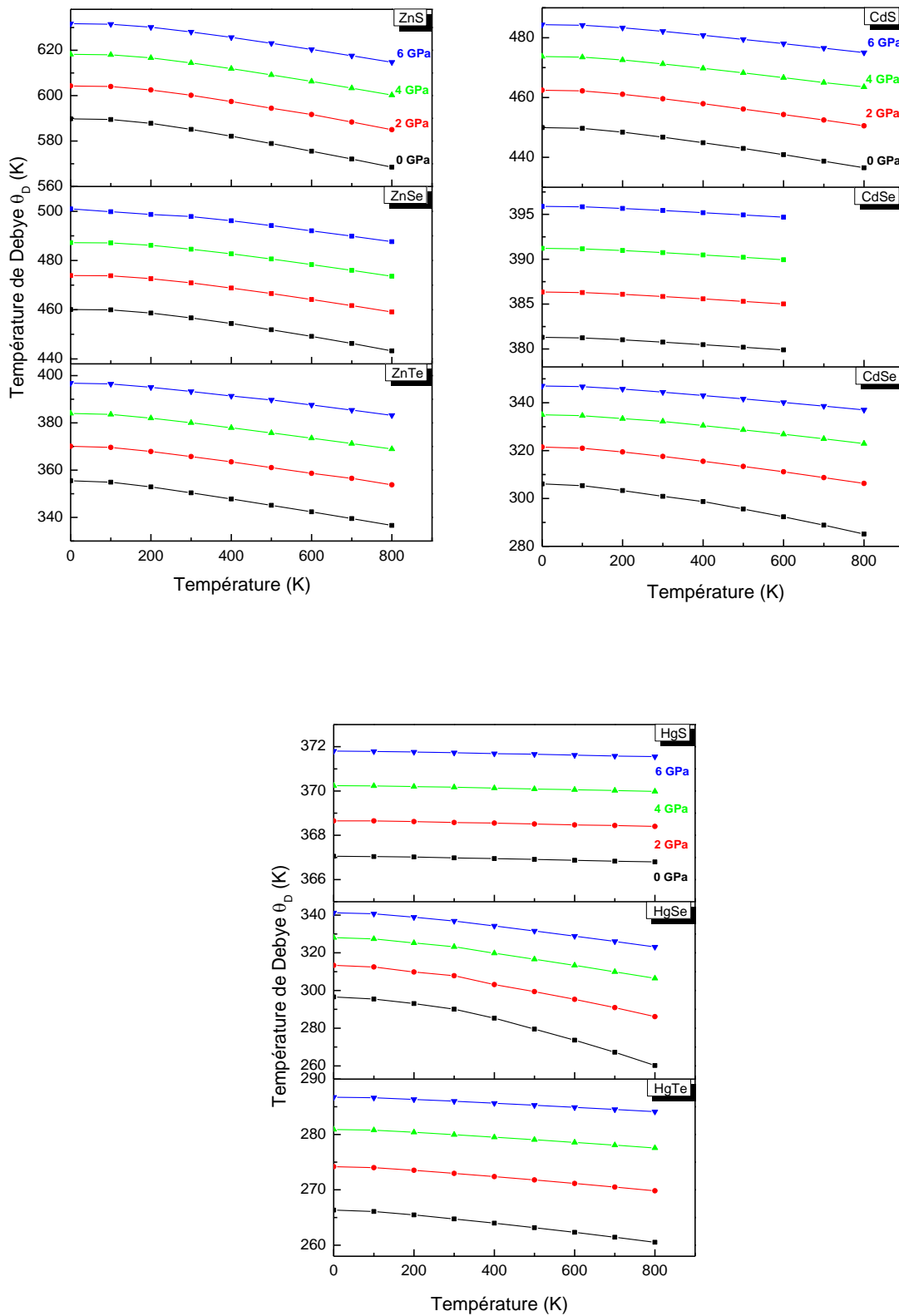


Figure III.B.23. Évolution de la Température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

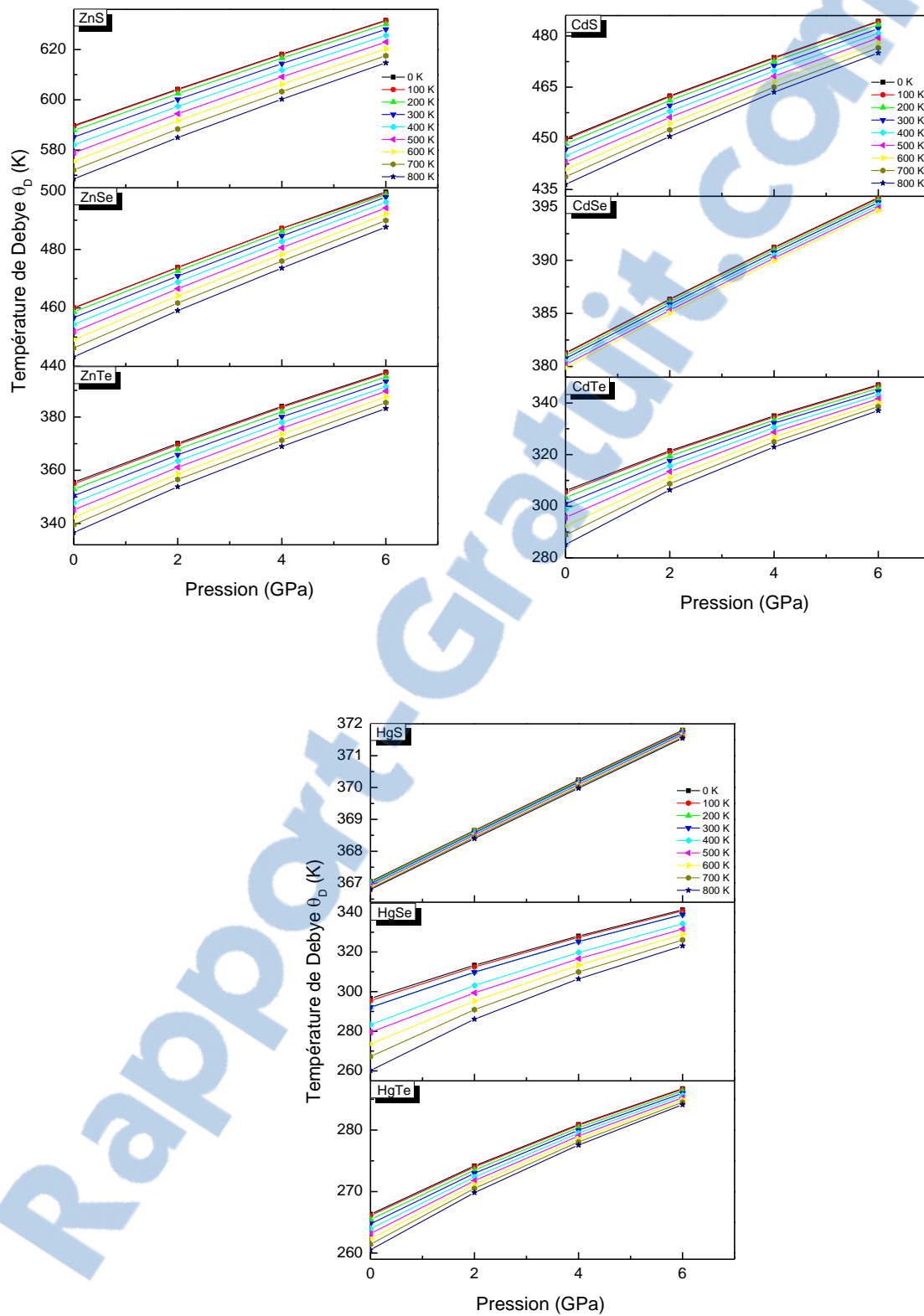


Figure III.B.24. Évolution de la Température de Debye θ_D en fonction de la pression à différentes températures pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

B.5.3.6. Enthalpie de formation et Énergie libre

Les *Figures III.B.25-26* illustrent les variations des énergies ΔH et ΔG en fonction de la température pour tous les composés.

Les valeurs des enthalpies de formation augmentent avec la température, et à partir de la température ambiante ($T = 300 \text{ K}$), cette augmentation devient parfaitement linéaire. Alors que l'énergie libre de Gibbs décroît avec la température.

On connaît que l'enthalpie de formation est liée à l'énergie libre de Gibbs par la relation suivante [34]:

$$\Delta H = \Delta G + T.\Delta S \quad (\text{III.B.21})$$

A basse température le facteur déterminant est le premier terme ($\Delta H \approx \Delta G$), alors qu'à haute température c'est le second terme qui est déterminant ($\Delta H \approx T.\Delta S$). Les résultats de nos calculs théoriques pour tous les composés IIB-IVA étudiés confirment ces approches.

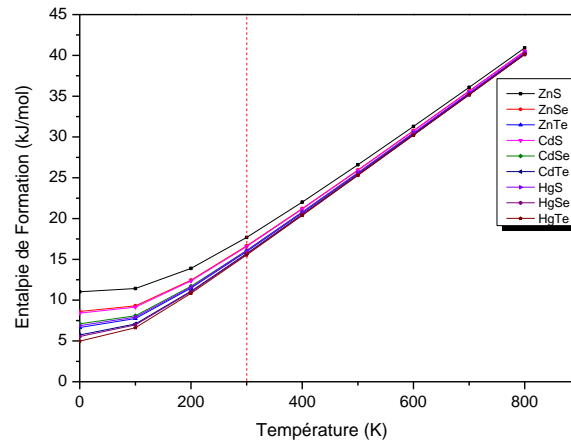


Figure III.B.25. Évolution de l'Enthalpie de Formation ΔH en fonction de la température pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

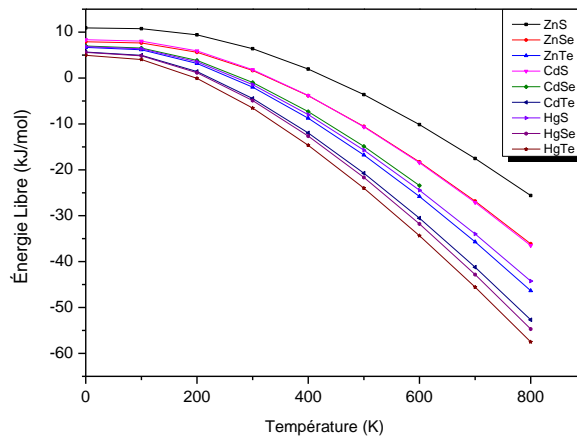


Figure III.B.26. Évolution de l'Énergie Libre de Gibbs ΔG en fonction de la température pour les composés IIB-IVA dans la phase zinc-blende

Tableau III.B.8. Valeurs des paramètres thermiques à $T = 300\text{ K}$ et $P = 0\text{ GPa}$ pour tous les composés étudiés en phase zinc-blende

	a_0 (Å)	$\text{Alpha } \alpha$ (10^{-5} K^{-1})	c_v (J/mol.K)	c_p (J/mol.K)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	θ_D (K)
ZnS	5.38	2.35	41.55	42.15	37.63	17.69	6.38	585.15
ZnSe	5.66	2.62	44.55	45.29	48.33	16.65	1.64	456.68
ZnTe	6.09	3.16	46.64	47.63	60.43	15.97	-1.98	350.41
CdS	5.86	2.19	44.77	45.30	49.31	16.58	1.82	446.74
CdSe	6.01	0.91	46.09	46.19	56.58	16.10	-0.96	380.76
CdTe	6.52	3.45	47.46	48.67	67.60	15.71	-4.46	300.88
HgS	5.90	0.33	46.35	46.36	58.28	16.07	-1.45	366.98
HgSe	6.18	4.73	47.66	49.82	69.67	15.65	-4.91	290.07
HgTe	6.54	1.93	48.00	48.40	73.71	15.54	-6.54	264.74

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).
- [2] Z. Wu, R.E. Cohen, *Physical Review B*, 73 (2006) 235116.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188.
- [4] F. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30 (1944) 244-247.
- [5] N. Vagelatos, D. Wehe, J. King, *The Journal of chemical physics*, 60 (1974) 3613-3618.
- [6] O. Madelung, M. Schultz, H. Weiss, *Landolt-Bornstein New Series, Group III*, 17 (1982).
- [7] N.K. Abrikosov, *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI compounds*, Plenum Press, New York, 1969.
- [8] G. Guelachvili, K.N. Rao, H. Landolt, R. Börnstein, W. Martienssen, O. Madelung, *Numerical data and functional relationships in science and technology : new series*, Springer, Berlin [u.a.], 1997.
- [9] W. Grobman, D.E. Eastman, *Physical Review Letters*, 29 (1972) 1508.
- [10] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, *Core/shell semiconductor nanocrystals*, *Small*, 5 (2009) 154-168.
- [11] R. Lempert, K. Hass, H. Ehrenreich, *Physical Review B*, 36 (1987) 1111.
- [12] W.H. Strehlow, E.L. Cook, p. *Journal of, d. chemical reference, Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators*, Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, [Washington, 1973.
- [13] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, *Physical Review*, 115 (1959) 786.
- [14] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*, ZDd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [15] A. Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B: Condensed Matter*, 370 (2005) 35-45.
- [16] S. Hosseini, *Physica B: Condensed Matter*, 403 (2008) 1907-1915.
- [17] D. Lee, A. Johnson, J. Zucker, C. Burrus, R. Feldman, R. Austin, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 4 (1992) 949-951.
- [18] S. Czyzak, W. Baker, R. Crane, J. Howe, *JOSA*, 47 (1957) 240-242.
- [19] A. Manabe, A. Mitsuishi, H. Yoshinaga, *Japanese journal of applied physics*, 6 (1967) 593.
- [20] D. Marple, *Journal of Applied Physics*, 35 (1964) 539-542.
- [21] T.M. Bieniewski, S.J. Czyzak, *J. Opt. Soc. Am. Journal of the Optical Society of America*, 53 (1963) 496.
- [22] J.M. Rowe, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, *Phys. Rev. B Physical Review B*, 10 (1974) 671-675.
- [23] H.B. E. Burstein, G. Lucousky, *G. Int. J. Quantum. Chem.*, 1 (1967) 756.
- [24] R. Reddy, Y.N. Ahammed, K.R. Gopal, D. Raghuram, *Optical materials*, 10 (1998) 95-100.

- [25] Y. Yu, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, T. Gao, *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (2009) 492-497.
- [26] A. Merad, M. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Materials chemistry and physics*, 92 (2005) 333-339.
- [27] A.A. Maradudin, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic Pr, 1971.
- [28] M. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Computer Physics Communications*, 158 (2004) 57-72.
- [29] M. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J. Recio, R. Franco, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 368 (1996) 245-255.
- [30] M. Flórez, J. Recio, E. Francisco, M. Blanco, A.M. Pendás, *Physical Review B*, 66 (2002) 144112.
- [31] E. Francisco, M. Blanco, G. Sanjurjo, *Physical Review B*, 63 (2001) 094107.
- [32] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, 2000.
- [33] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65 (1952) 349.
- [34] N.H. Abrikosov, *Semiconductor compounds, their preparation and properties*, Nauka, Moskov, (1970).

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Les matériaux à changement de phase sont des matériaux émergents et ont prouvé leurs potentielles applications dans le domaine de l'optoélectronique et des mémoires. Parmi ces mémoires, on retrouve les mémoires à changement de phase (*Phase Change Random Access Memories PC-RAM*) basées sur le principe de transition de phase. Le changement de phase entre un état amorphe et un état cristallin est accompagné d'un changement de la résistance du composé. En d'autres termes, ce changement de phase entraîne le passage du matériau d'un état résistif à un état moins résistif.

Les mémoires PCRAM se sont imposées récemment comme étant des candidats les plus prometteurs en vue de remplacer les Mémoire à Accès Aléatoire Dynamique DRAM (mémoires volatiles) et Flash (non-volatiles) qui atteignent leurs limites en termes de miniaturisation (surtout les DRAM). Cependant, les applications embarquées sont exigeantes en termes de performances. Les mémoires PCRAM à base du matériau standard $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ont un temps de rétention de l'information trop court à des températures de fonctionnement élevées. Le dépassement de cette limite requiert le développement de nouveaux matériaux à changement de phase présentant la stabilité de leur phase amorphe à haute température.

Au cours de cette thèse, nous avons exploré une importante famille ou classe de verres à savoir les verres de chalcogénures. Les principales propriétés et caractéristiques de ces verres ont été exposées.

La théorie de la rigidité a été décrite et appliquée à certains systèmes. Elle permet de prédire l'évolution en composition de nombreuses propriétés et d'identifier les compositions optimales de verres. Cette théorie a été dédiée aux verres covalents, comme les chalcogénures, dont le réseau est complètement connecté, puis elle a été étendue aux verres d'oxyde comme les silicates, et même à d'autres systèmes comme les protéines. Plus récemment, elle a également été élargie pour tenir compte des effets de température, cette dernière pouvant briser les contraintes par activation thermique.

Un grand intérêt a été porté sur les verres chalcogénures, vue leur principales caractéristiques et intérêt industriel. Le champ des compositions vitreuses est naturellement beaucoup plus vaste que celui des composés cristallisés stoechiométriquement. Dans un système donné, on peut varier à l'infini les combinaisons pour obtenir un verre homogène et différent du précédent, ces possibilités étendues ne permettent toutefois que des modifications limitées des propriétés d'un verre de base. La recherche de caractéristiques nettement différentes implique le plus souvent un changement de système vitreux. Cependant, la qualité et les caractéristiques du

verre obtenu dépendent essentiellement du mode et des conditions de sa synthèse. Nous avons listé un grand nombre de systèmes chalcogénures (binaires et ternaires) synthétisés selon plusieurs modes de préparations tout en illustrant leurs diagrammes de phase soulignant les zones possibles de formation de verres.

Le phénomène de *SWITCHING* dans ces matériaux, c.-à-d. le changement de phase de l'état vitreux à l'état cristallin a été illustré suivi par les modèles théoriques qui le régissent.

Enfin, nous avons effectué une étude dite de premiers principes ou ab-initio sur les composés binaires IIB-IVA (*M-Ch* : *M* = Zn, Cd et Te ; *Ch* = S, Se et Te) dans la structure zinc-blende ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires, basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisée (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul *Wien2k*. Cette méthode, dite aussi méthode tout-électrons, a montré son efficacité pour un grand nombre de matériaux. Pour la fonction d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (W-GGA).

Nous avons déterminé les propriétés structurales (paramètre de maille, module de compressibilité *B* et sa dérivé *B'* ainsi que les énergies de cohésion), électriques (densités d'états et structures de bandes), optiques et thermiques de ces composés. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et en accord avec l'expérience.

Résumé

Les verres, leurs propriétés et leurs structures sont présentés, en particulier les verres chalcogénures. Nous avons décrit l'état vitreux et la théorie de la rigidité ainsi que les contraintes sur les verres plus en détail. Etant donné que la température de la transition vitreuse présente une importance considérable, les modèles théoriques qui la déterminent sont exposés en indiquant les facteurs influant sur cette importante caractéristique.

Nous avons décrit différentes combinaisons vitreuses binaires et ternaires des composés chalcogénures ainsi que leurs diagrammes de phases et modes de préparations. Nous avons également illustré le phénomène de SWITCHING ainsi que les modèles théoriques gouvernant le processus de cristallisation.

La méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures des métaux du groupe IVA : les semi-conducteurs binaires **IIB-IVB (M-Ch** avec **M** = Zn, Cd et Hg ; **Ch** = S, Se et Te) dans la phase zinc-blende ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (W-GGA) décrite par Perdew et Wang. Les propriétés thermiques des composés étudiés ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye introduit dans le code de calcul GIBBS en complément du premier code Wien2k.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en très bon accord avec les autres calculs théoriques et l'expérience.

Mots clés: Verres Chalcogénures, Transition Vitreuse, Température de Transition Vitreuse, Vitriification, Cristallisation, PCRAM, Diagramme de Phase, DFT, FP-LAPW, Semi-conducteurs IIB-VIA, Code de Calcul Gibbs

Abstract

We present the properties and the structures of glasses, especially the chalcogenide glasses. We described the vitreous state, the rigidity theory and detailed the constraints in the glasses. Theoretical models of the glass transition temperature are exposed showing the influencing parameters on this important characteristic. Different binary and ternary vitreous combinations of chalcogenide compounds are described with their phase diagrams and preparation methods. We have also described the SWITCHING phenomena and the theoretical models guiding the crystallization process.

We investigate structural, electronic, optical and thermal properties of **IIB-VIA** compounds (**M-Ch** with **M** = Zn, Cd and Hg ; **Ch** = S, Se and Te) in the zinc-blende structure solutions and their ternary and quaternary alloys using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. We use the generalized gradient approximation (W-GGA) described by Perdew and Wang. The thermal parameters of the investigated compounds have been studied using the Debye quasi-harmonic model within the GIBBS code.

The results obtained with these two methods are in good agreement with other theoretical calculations and experiment.

Keywords: Chalcogenide Glasses, Glass Transition, Glass Transition Temperature, Vitriification, Crystallization, PCRAM Phase Diagram, DFT, FP-LAPW, IIB-VIA Compounds, GIBBS Code

المخلص

في هذه الأطروحة يتم عرض الزجاجيات، وخصائصها الهيكلية، الكهربائية والظوئية، وخاصة الزجاجيات الكالكوجينية. لقد وصفنا الحالة الزجاجية ونظرية الصلابة وكذلك القيود في هذه الزجاجيات بمزيد من التفاصيل. وبما أن درجة حرارة الانتقال الزجاجي ذات أهمية كبيرة، فإن النماذج النظرية التي تحددها تشير إلى العوامل المؤثرة على هذه الخاصية الهامة.

لقد وصفنا مختلف تركيبات الزجاجيات الثنائية والثلاثية من مركبات الكالكوجينية وكذلك مخططاتها المرحلية وطرق تحضيرها. لقد أوضحنا أيضاً ظاهرة التحول وكذلك النماذج النظرية التي تحكم عملية التبلور.

قمنا بتطبيق طريقة المبادئ الأولية AB-Initio الخاصة بالأمواج المستقيمة (FP-LAPW) والتي توجد في برنامج wien2k و المرتكزة على نظرية (DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية ل مجموعة كالكوجينات المعادن (الزنك والكاديوم والزنبق) (chalcogénures des métaux) أي أشباه الموصلات IIA-IV و ذلك في الشكل Zinc-blende، إضافة إلى سبائكها الثلاثية والرابعة.

تم تحديد الخصائص الحرارية للمركبات المدروسة باستخدام النموذج شبه التوافقي لديبي Debye و الذي يتواجد في البرنامج GIBBS بالإضافة إلى البرنامج الأول Wien2k

النتائج التي تم الحصول عليها من هاتين الطريقتين هي في توافق جيد مع الحسابات النظرية الأخرى و النتائج التجريبية.

كلمات البحث: الزجاجيات الكالكوجينية، درجة الحرارة الزجاجية الانتقالية، التزجيج، بلورة، PCRAM، مخطط المرحلة، DFT،

FP-LAPW، أشباه النواقل IIA-IVB، برنامج جيبس.

Physical properties of $\text{Se}_{90-x}\text{In}_{10}\text{Sb}_x$ glassy system

Abdelhamid BADAOU^{a,*}, Maamar BELHADJI^{a,b} and Mostefa GHAMNIA^a

^aLSMC, Laboratoire des Sciences de la Matière Condensée, Es-Senia University, Oran, Algeri

^bDépartement de Physique, Es-Senia University, Oran, Algeria

The effect of antimony (*Sb*) addition in *SeIn* glassy system is theoretically studied, and important physical properties, such as average coordination number, lone pair electrons, fragility parameter, heat of atomization, mean bond energy and optical band gap are evaluated in addition to thermal stability. The values of average coordination number and heat of atomization were found to increase with increasing *Sb* content, while the other properties were in decrease. By adding more *Sb* atoms, the glassy system becomes less stable thermally. According to the number of zero-frequency mode per atom, which was in decrease, the Phillips'-Thorpe threshold cannot be realized for the considered glassy system.

Key words: Chalcogenide glasses, DSC, SeInSb, Coordination number, Heat of atomization, Bond energy.

Introduction

Chalcogenide glasses are interesting candidates for reversible phase change recording devices [1-3]. They have been used in infrared optical fibres [4] and in fabrication of inexpensive solar cells [5]. In addition, they found applications in xerography [6] and photolithography [7].

Amorphous selenium holds an important role and is widely used as amorphous semiconductor, but presents various disadvantages such short life time and poor sensitivity [8] which can be improved by alloying it with other materials like Te, Ge, Sb, Bi, etc. Selenium based binary chalcogenide glasses are found to be more useful in practical applications and got several advantages over pure and amorphous selenium [9]. They should be thermally stable with time and temperature during use. Among them, we can cite the *Se-Te* and *Se-In* alloys which have higher photosensitivity, higher crystallization temperature and greater hardness [10, 11], in addition to their small ageing effects [12] and present band energy of about 1.3 eV at 300 K [13]. The properties of both systems can be varied by adding a third element from Group IV or V of the periodic table for required purpose. The latter binary system *Se-In* doped with antimony has been experimentally studied by our team [14] and we obtained important parameters and results based on several methods using Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms.

The aim of this paper is to complete the system study by investigating the effect of antimony (*Sb*) addition on

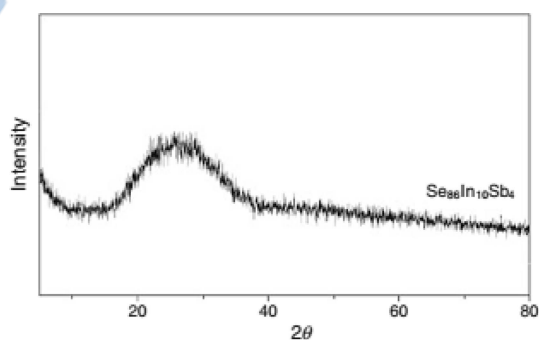


Fig. 1. XRD pattern of $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ glassy alloy [14].

many physical properties such as coordination number, mean bond energy and thermal stability for *SeInSb* system alloys with different *Sb* contents.

Experimental Setup

The glassy samples were prepared by melt quenching. The three elements (99.999% purity) were weighted and introduced in quartz ampoules and sealed in vacuum of 10^{-5} Pa. The ampoules were placed in a horizontally rotating oven and annealed at 1000 °C for 3 h. Then, each ampoule was quenched into ice-cold water to avoid crystallization. The amorphous nature of these alloys was verified by X-Ray diffraction (XRD) technique [14]. As shown in Fig. 1 (XRD pattern of $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ as an example), the XRD spectra do not contain any prominent peak, which confirms the amorphous nature of the samples.

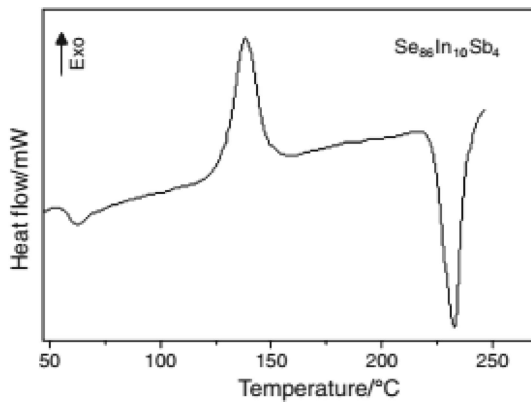
Results and Discussion

DSC thermogram for $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ glassy alloy under non-isothermal condition at a particular heating rate of

*Corresponding author:
Tel : +213790538701
Fax: +213790538701
E-mail: aeh_badaoui@yahoo.fr

Table 1. Average coordination number, measured glass transition and crystallization temperatures (at 10 °C/min), activation energy of glass transition [14], Dietzel temperature interval, number of constraints, number of zero-frequency mode, valence and lone pair electrons values, fragility, heat of atomization, mean bond energy and predicted band gap energy of $Se_{90-x}In_{10}Sb_x$ glassy system.

Composition	n	T_g (K)	T_c (K)	E_g (KJ/mol)	T (K)	N_c	f	V	L	F	H_s (KJ/mol)	E_m (KJ/mol)	E_g (eV)
$Se_{90}In_{10}$	2.10	326	405	130.00	79	2.25	0.250	5.70	3.60	0.174	228.06	194.23	1.755
$Se_{89}In_{10}Sb_1$	2.11	329	402	118.85	73	2.28	0.242	5.69	3.58	0.157	228.42	194.67	1.737
$Se_{88}In_{10}Sb_2$	2.12	330	401	102.48	71	2.30	0.233	5.68	3.56	0.135	228.77	195.17	1.718
$Se_{87}In_{10}Sb_3$	2.13	–	–	–	–	2.33	0.225	5.67	3.54	–	229.13	195.72	1.700
$Se_{86}In_{10}Sb_4$	2.14	330	400	93.50	70	2.35	0.217	5.66	3.52	0.123	229.49	196.31	1.681
$Se_{85}In_{10}Sb_5$	2.15	334	399	87.27	65	2.38	0.208	5.65	3.50	0.114	229.84	196.94	1.663

**Fig. 2.** DSC thermogram of $Se_{86}In_{10}Sb_4$ glassy alloy at 10 °C/min [14].

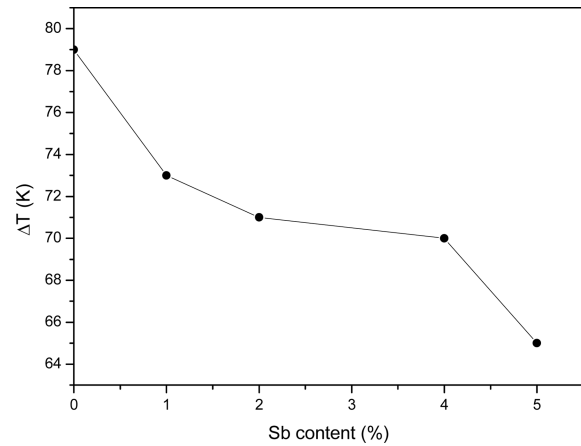
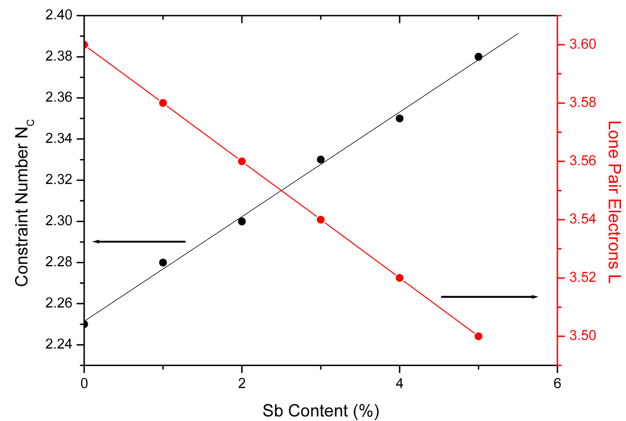
10 °C/min is shown in Fig. 1. Well-defined endothermic peaks are observed at glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m). Very similar DSC thermograms were observed at other heating rates and for different compositions (not shown). The characteristic temperatures are listed in Table 1. The experimental results are fully details in our previous paper [14].

Knowing the coordinations of the three elements, the average coordination number of the $Se_xIn_ySb_z$ glassy system has been evaluated [15, 16]:

$$n = \frac{xN_{Se} + yN_{In} + zN_{Sb}}{x + y + z} \quad (1)$$

where x , y and z are atomic fractions of Se , In and Sb respectively and N_{Se} , N_{In} and N_{Sb} are their respective coordination numbers. The calculated values of the average coordination number are given in Table 1. The average coordination number values increase with increasing Sb content. Sb atoms being from group V can bond with 3 or 5 Se atoms (from group IV), and immediately increase the average coordination number. Three-fold coordination results in less structural strain than five-fold and would be more favourable.

In order to evaluate the thermal stability of the system, we used Dietzel criterion by calculating temperature interval; $\Delta T = T_c - T_g$ [17]. According to this criterion, the kinetic resistance to crystallization increases with increasing ΔT . This value gives an indication of the thermal stability of the glassy system,

**Fig. 3.** Dietzel temperature interval versus Sb content in $Se_{90-x}In_{10}Sb_x$ glassy system.**Fig. 4.** Lone pair electrons and constraint number versus Sb content in $Se_{90-x}In_{10}Sb_x$ glassy system.

a high value of ΔT means that the glass contains structural units with small crystallization tendency and vice versa.

From Table 1 and Fig. 3, we can see that glass alloy compositions $Se_{89}In_{10}Sb_1$ gives the most stable glass with the maximum value of ΔT .

The presence of maximum in ΔT values can be understood on the basis of Phillips'-Thorpe [15, 18-21] constraint theory for glasses with covalent bonds. According to this theory, for alloy compositions having high glass forming ability and where only short range order structures are considered, the number of degrees

of freedom, N_d in a covalently bonded glass exhausts the number of constraints, $N_{c\alpha}$ due to bond stretching, and bond bending $N_{c\beta}$, with $N_c = N_{c\alpha} + N_{c\beta}$. The condition $N_c = N_d$, led Phillips to conclude that the stability of the network having the critical coordination number $n = 2.4$ is optimized. Fig. 4 shows the increase of N_c with respect to Sb content. Thorpe [19] found the same result by counting the number of zero-frequency modes. He showed that undercoordinated networks would possess a finite fraction of zero-frequency modes in the absence of the weaker longer range forces. The number of zero-frequency mode per atom is given by:

$$f = 2 - \frac{5}{6}n \quad (2)$$

This number approaches zero as n approaches the critical value of 2.4, where there is a phase transition from underconstrained floppy network to overconstrained rigid network having maximum stability. We consider then that the Phillips'-Thorpe threshold is not realized for the investigated system.

Lone pair electrons of $SeInSb$ glassy system has been evaluated using the following relation:

$$L = V - n \quad (3)$$

where V denotes the valence electrons number of the investigated system.

As seen in Table 1, L decreases with increase Sb content, this is caused by interaction between Sb atoms and lone pair atoms of bridging sections and this interaction decreases the role of lone pair electrons in the glass formation. The values of L are always larger than 1 as proposed by Liang for all ternary systems [22].

The results can be discussed on the basis of the fragility parameter F , which characterizes and quantifies the anomalous non-Arrhenius transport behaviour of glassy materials near the ergodicity breaking glass transition region [23-25]. Fragile glasses are materials with non-directional interatomic/intermolecular bonds. Strong glasses are those which show resistance to structural degradation and usually associated with a small C_p . Fragility is calculated using the relation [26]:

$$F = \frac{E_g}{T_g \ln 10} \quad (4)$$

Both T_g and E_g (activation energy of glass transition) are taken from our previous paper [14]. The values of F are found to decrease with increasing average coordination number n as seen in Table 1. This indicates that the studied glassy system becomes less fragile when adding more Sb atoms and its tendency to structural rearrangement decreases with increasing non-directional interatomic bonds.

The heat of atomization has also been calculated for the glassy system using the relation:

$$H_S = \frac{xH_S^{se} + yH_S^{In} + zH_S^{Sb}}{x+y+z} \quad (5)$$

and the calculated values are listed in Table 1, and found to be increasing with increase Sb contents.

The covalent bond approach (CBA) [27, 28], given by:

$$E_m = E_d + E_m \quad (6)$$

was used to calculate the mean bond energy E_m of the glassy network; where E_{cl} is the overall contribution towards bond energy arising from strong bonds, and E_{rm} is the contribution arising from weaker bonds that remain after the number of strong bonds becomes maximum. For the system under investigation $Se_xIn_ySb_z$:

$$E_{cl} = 2xD_{Se-In} + 3zD_{Se-In} \quad (7)$$

where 2, x , 3 and z correspond to the atomic concentration and coordination number of Se and Sb atoms respectively. The heteropolar bond energy is calculated using the relation given by Pauling [26]:

$$D_{A-B} = (D_{A-A} \times D_{B-B})^{0.5} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (8)$$

where, χ_A , χ_B , D_{A-A} and D_{B-B} are respectively the electronegativity and the homopolar bond energies of A and B atoms. The average bond energy per atom of the remaining matrix is given by:

$$E_{rm} = \left(1 - \frac{2x-3z}{2}n\right)D_{In-In} \quad (9)$$

The calculated values of the mean bond energy E_m are listed in Table 1. It is found to be in decrease with increasing Sb content and thus with increasing average coordination number.

Fig. 5 shows the linear dependency of mean bond energy E_m of the system with the average coordination number. This energy E_m is influenced by the degree of cross-linking, the bond energy, the average coordination number and the bond type, and all these factors influence the glass transition temperature of the glassy system.

The later, is considered as one of the most important parameters used for characterizing a glassy state and can be theoretically predicted using different methods [25, 27-29]. For many chalcogenide systems, this glass transition temperature T_g is found to be proportional to the mean bond energy value of the covalent glassy network [30-32].

In the other hand, the variation of the theoretical band gap E_g values of the system under investigation $Se_xIn_ySb_z$ with composition (as for all alloys) can be described by the following relation [33]:

$$E_g = xE_g(Se) + yE_g(In) + zE_g(Sb) \quad (12)$$

The calculated values of band gap are listed in Table 1,

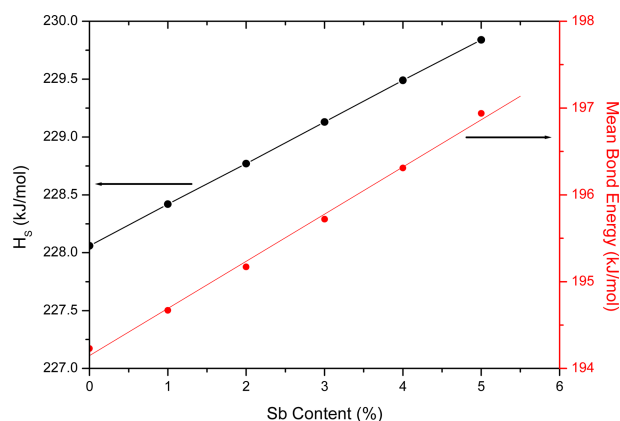


Fig. 5. Mean bond energy and heat of atomization versus Sb content for $Se_{90-x}In_{10}Sb_x$ glassy system.

and found to decrease with increase *Sb* content. As optical absorption depends on short range order in the amorphous state and defects associated with it, the decrease in optical band gap may be explained on the basis of the density of states model in amorphous solids proposed by Davis and Mott. According to this model, the width of the localized states near the mobility edges depends on the disorder and defects present in the amorphous state [34].

Conclusions

Using the characterized temperatures, thermal stability of the glassy system $Se_{90-x}In_{10}Sb_x$ has been studied, and the results showed a low stability according to Dietzel criterion when adding more *Sb* atoms, and thus the Phillips'-Thorpe threshold is not realized for this system. With addition of *Sb* atoms, the system becomes less fragile and its tendency to structural rearrangement decreases with increasing non-directional interatomic bonds. The mean bond energy is calculated using the covalent bond approach and is found to be, as the predicted optical band gap, in decrease with increasing *Sb* contents and thus with increasing average coordination number, while the heat of atomization of the system exhibits the opposite behaviour.

References

1. Z. L. Mao, H. Chen, Ai-lien Jung, *J. Appl. Phys.* 78(1995) 2338.
2. R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 834.
3. M. Szukwei, Yang Hanmei, Zhang Xiaowei, *J. Non-Cryst. Solids*, 112 (1989) 204.
4. J. R. Gannon, *Proc. SPIE* 266 (1981) 62.
5. J. Fusong, M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 97.
6. J. H. Dessaur, H. E. Clarke, *Xerography and Related Processes*. Local, London, 1965.
7. D.E. Carlson, C. R. Wronski, *Appl. Phys.* 28 (1976) 671.
8. S. A. Khan, M. Zulfeqar and M. Hussain, *Solid State Communications*, 123 (2002) 463.
9. S. O. Kasap, T. Wagner, V. Aiyah, O. Krylouk, A. Bekirov, L. Tichy, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3779.
10. Majeed Khan MA, Zulfeqar M, Husain M, *J Opt Mater*: 22 (2002) 21.
11. Sharma P, Katyal SC, *Phys B* 403 (2008) 3667.
12. Mehta N, Singh K, Saxena NS., *Solid State Sci.* 12 (2010) 963.
13. Segura A, Guesdon JP, Besson JM, Suzuki A., *J Appl Phys.* 54 (1983) 876.
14. M. M. Heireche, M. Belhadji, N. E. Hakiki, *J. Therm. Analys. Calorim.* 114 (2013) 195.
15. J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979) 153.
16. R. Ganesan, A. Srinivasan, K.N. Madhusoodanan, K.S. Sungunni, E.S.R. Gopal, *Phys. Status (b)* 190 (2006) 23.
17. A. Dietzel, *Glasstech. Ber.* 22 (1968) 1187.
18. J.C. Phillips, M.F. Thorpe, *Solid State Commun.* 53 (1985) 699.
19. M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* 57 (1983) 355.
20. H. He, M. F. Thorpe, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2107.
21. M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst. Solids* 182 (1995) 135.
22. Z. H. Liang, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 298.
23. R. Bohmer, K. L. Nagi, C. A. Angell and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4201.
24. P. S. L. Narasimham, A.Giridhar and S. Mahadevan, *J. Non-Cryst. Solids* 43 (1981) 301.
25. S.A. Fayek, M.R. Balboul, K.H. Marzouk, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7281.
26. L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed. (Cornell University Press, Ithica NY), 1960.
27. L. Tichy and H. Ticha, *Material Letters* 21 (1994) 313.
28. L. Tichy and H. Ticha, *J. Non-Cryst. Solids* 189 (1995) 141.
29. M. H. R. Lankhorst, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 210.
30. L. Pauling, *Weinheim*, 80 (1976).
31. M. Micoulaut, *C.R. Chimie* 5 (2002) 825.
32. G. Safarini, J.M. Saiter and J. Matthiesen, *Materials Letters* 61 (2007) 432.
33. A. Dahshan, K. A. Aly, *Phil. Mag.* 88 (2008) 361.
34. A. M. Farid, *Egypt. J. Sol.* 25 (2002) 23.

SeXSb (X = In, Zn) thermal stability and sample composition comparative study

A. BADAOUI^{a*}, L. HEIRECHE^a, M. HEIRECHE^b, M. BELHADJI^{a,b}, M. GHAMNIA^a

^aLSMC, Laboratoire des Sciences de la Matière Condensée, Université Oran1 Ahmed Benbella, Algérie

^bDépartement de Physique, Université Oran1 Ahmed Benbella, Algérie

In this paper, are compared the non-isothermal crystallization kinetics of two investigated rich selenium glasses SeXSb (X=In, Zn). We found that the systems exhibit high glass transition and crystallization temperatures T_g and T_c values indicating that they don't crystallize easily and both glassy systems become less fragile with increasing Sb contents. It's also seen that the heat of atomization of these systems increases while their activation energy of glass transition decreases with average coordination number. In the other hand, according to Dietzel and Hrubý criteria, the glassy system SeZnSb becomes more stable with high Sb contents, corresponding to high activation energy of crystallization, making it suitable candidate for PC-RAM devices, while SeInSb exhibits the opposite behaviour.

(Received March 30, 2016; accepted August 9, 2017)

Keywords: Chalcogenide glasses, DSC, SeInSb, SeZnSb, glass transition, crystallization process, coordination number.

1. Introduction

Chalcogenide glasses are interesting materials for reversible phase change recording devices [1-3]. They have been used in infrared optical fibres [4] and in fabrication of inexpensive solar cells [5]. In addition, they found applications in xerography [6] and photolithography [7]. Se-In and Se-Zn alloys are widely used regarding their higher photosensitivity, higher crystallization temperature and greater hardness [8, 9], in addition to their small ageing effects [10] and present band energy of about 1.3 eV at 300 ° K [11]. The properties of these systems can be varied by adding a third element from Group IV or V of the periodic table for required purpose. Structural and electrical measurement of selenium rich SeZnCd and SeTeSb have been widely investigated by Vibhav K. Saraswat et al. and V. K. Saraswat respectively [12, 13] and A. S. Maan et al. and A.M. Abd Elnaeim suited the crystallization kinetics of SeInTe system [14, 15]. Doped binaries with antimony SeInSb and SeZnSb have been experimentally studied by our team [16, 17] and important parameters are obtained based on several methods using Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms. In addition, we investigated important physical properties of SeInSb glassy system [18]. Both In and Zn elements have lower electronegativity (1.78 and 1.65 respectively) compared to Se (2.4) and Sb (2.04). Their presence in the glassy alloy will create positively lower atomic radius than that of In but is characterized by a high melting point. Indium is known to form reduced bond energies and thus to favour nucleation, in the other hand incorporation of Sb atoms leads to a rapid crystallization [19].

The purpose of this review is to make a comparison between the important properties of the two investigated

systems SeInSb and SeZnSb and conclude the possible best candidate for the PC-RAM application.

2. Experimental setup

The glassy samples were prepared by the well-known melt quenching technique. The appropriate amounts of constituent elements of 99.999% purity were weighed and sealed in a quartz ampoule under a vacuum of 10^{-5} Pa. The ampoules were placed in a horizontally rotating oven and annealed at 1000 °C for 3 h. Then, each ampoule was quenched into ice-cold water to obtain glassy samples.

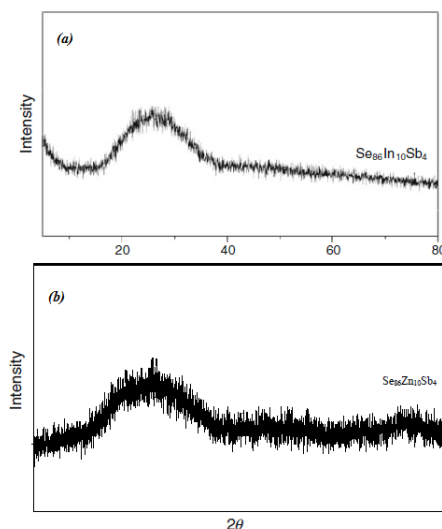


Fig.1. XRD pattern of (a) $Se_{86}In_{10}Sb_4$ [16] and (b) $Se_{90}Zn_{10}Sb_4$ [17] glassy alloys

The amorphous nature of the alloys was verified by X-Ray diffraction (XRD) technique. Fig. 1 (a and b) show

XRD patterns of $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ and $\text{Se}_{86}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_4$ respectively as examples [16, 17].

3. Results and discussion

Fig. 2 shows DSC thermograms of $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ and $\text{Se}_{86}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_4$ glassy alloys under non-isothermal condition at $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Well-defined endothermic peaks are observed at glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m). Similar DSC thermograms were observed at other heating rates and for different compositions (not shown). The characteristic temperatures are listed in Table 1. The experimental results of the thermal studies are more detailed in the previous papers [16, 17].

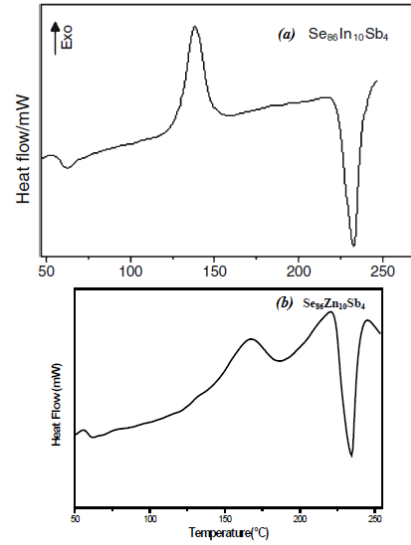


Fig.2. DSC thermogram of (a) $\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$ [16] and (b) $\text{Se}_{90}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_4$ [17] glassy alloys at $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Table 1. Average coordination number, number of zero-frequency modes per atom, fragility and heat of atomization of the investigated systems

System / Composition	Average coordination number \bar{r}	f	F	H_s (KJ/mol)
$\text{Se}_{90}\text{In}_{10}$	2.10	0.250	172.3	228.06
$\text{Se}_{89}\text{In}_{10}\text{Sb}_1$	2.11	0.242	156.6	228.42
$\text{Se}_{88}\text{In}_{10}\text{Sb}_2$	2.12	0.233	134.6	228.77
$\text{Se}_{86}\text{In}_{10}\text{Sb}_4$	2.14	0.217	122.1	229.49
$\text{Se}_{85}\text{In}_{10}\text{Sb}_5$	2.15	0.208	112.9	229.84
$\text{Se}_{90}\text{Zn}_{10}$	2.20	0.167	96.80	216.95
$\text{Se}_{88}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_2$	2.22	0.150	92.80	217.66
$\text{Se}_{86}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_4$	2.24	0.133	91.40	218.37
$\text{Se}_{84}\text{Zn}_{10}\text{Sb}_6$	2.26	0.117	88.30	219.09

3.1. Theoretical basis

The thermal analysis such as DSC and DTA methods are widely used for analysing the crystallization processes in amorphous materials. The crystallization kinetics under non-isothermal conditions deduced from these methods is usually interpreted according to nucleation and growth models introduced by Johnson-Mehl-Avrami [20, 21].

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

where $x(t)$ is the fraction of the initial material transformed at time t , n is the Avrami exponent and K is the reaction rate constant which is related to temperature as:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

where K_0 is the frequency factor, E_a denotes the activation energy for the crystallization process, k is Boltzmann constant and T is the isothermal temperature.

There are different theoretical bases for interpreting the DSC results:

- Kissinger [22] method using the highest rate of the process at maximum peak, especially for determining the activation energy, is:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{kT_p} + cst \quad (3)$$

where T_p is temperature at maximum peak, $\alpha = \frac{dT}{dt}$ is the

heating rate and E_a is the activation energy.

- Ozawa [23] method used to calculate the activation energy of crystallization E_c at maximum peak T_p :

$$\ln(\alpha) = -\frac{E_c}{kT_p} + cst \quad (4)$$

- Matusita [24] method to calculate the Avrami index n and the integer m :

$$\ln(-\ln(1-x)) = -n \ln \alpha - 1.052m \frac{E_c}{RT} + cst \quad (5)$$

3.2. Average coordination numbers

Knowing the coordination of the three elements, the average coordination number of the $Se_xIn_ySb_z$ glassy system has been evaluated [12, 25]:

$$\bar{r} = \frac{xN_{Se} + yN_{In} + zN_{Sb}}{x+y+z} \quad (6)$$

where x , y and z are atomic fractions of Se, In and Sb respectively and N_{Se} , N_{In} and N_{Sb} are their respective coordination numbers. The calculated values of the average coordination number are given in Table 1, where it is seen that \bar{r} increases for both systems with increasing Sb content.

The number of zero-frequency modes per atom is given by:

$$f = 2 - \frac{5}{\bar{r}} \quad (7)$$

Thorpe [26], by counting this number, showed that undercoordinated networks would possess a finite fraction of zero-frequency modes in the absence of the weaker longer range forces. This number approaches zero as \bar{r} approaches the critical value of 2.4, where there is a phase transition from underconstraints floppy network to overconstrained rigid network having maximum stability. From the values of this number listed in Table 1, we consider then that the Phillips'-Thorpe threshold is realized for both investigated systems.

3.3. Fragility

The fragility parameter F characterizes and quantifies the anomalous non-Arrhenius transport behaviour of glassy materials near the ergodicity breaking glass transition region [27-29]. Fragile glasses are materials with non-directional interatomic/intermolecular bonds. Strong glasses are those which show resistance to structural degradation and usually associated with a small ΔC_p . Fragility is calculated using the relation:

$$F = \frac{E_g}{T_g \ln 10} \quad (8)$$

Both T_g and E_g (activation energy of glass transition) are taken from our previous papers [16, 17]. The values of F , for both systems, are found to decrease with increasing average coordination number \bar{r} as seen in Table 1. This indicates that both studied glassy systems become less fragile when adding more Sb atoms and their tendency to structural rearrangement decreases with increasing non-directional interatomic bonds. The system SeZnSb is more affected than SeInSb.

The bond energies for heteropolar bonds can be calculated using Pauling [30] empirical relation:

$$D_{A-B} = [D_{A-A} \times D_{B-B}]^{1/2} + 30[\chi_A - \chi_B]^2 \quad (9)$$

where $D(A-A)$ and $D(B-B)$ are the energies of homopolar bonds and χ_A and χ_B are the electro negativity values of involved atoms. The bonds in SeInSb system are stronger than those in SeZnSb system ($D_{Se-In} = 54.01$ kcal/mol and $D_{Se-Zn} = 40.79$ kcal/mol).

The heat of atomization has also been calculated for the glassy systems using the relation [31]:

$$H_S = \frac{xH_S^{Se} + xH_S^{In} + xH_S^{Sb}}{x+y+z} \quad (10)$$

and the corresponding values, listed in Table 1, are found to be increasing with increasing Sb contents for both systems.

3.4. Glass transition region

Kinetics of glass transition processes has great importance in the study of glassy alloys. There is no generalized quantitative equation describing T_g as a function of the heating rate for all materials or for any single material within a wide range of heating rate.

Glasses which don't exhibit exothermic crystallization peak above the glass transition temperature are known to show a threshold switching while those showing crystallization above T_g exhibit memory switching.

Glass transition temperature T_g is the temperature at which the relaxation time for the segmental motion in the main chain is of the same order of magnitude as the time scale of experiment. Theory is concerned with describing the rate at which system approaches the equilibrium.

The glass transition temperature is known to depend on several independent parameters such as band gap, bond energy, effective molecular weight, type and fraction of various structural units formed, cohesive energy, the average heats of atomization and the average coordination number.

It's observed from the previous works [16, 17] and Table 2, that T_g values are closer for both investigated systems, and increase with increasing heating rate while with increasing Sb content, T_g increases for SeInSb and

decreases for SeZnSb systems. This is related to the connectivity which takes place in SeInSb in opposite of

SeZnSb in agreement with Saiter et al. [32].

Table 2. Average coordination number, experimental transition glass and crystallization temperatures at 5°/min and 12°/min and activation energies of glass transition [16, 17], Dietzel, Hruby and β parameters and calculated T_g as per "Gibbs-DiMarzio" equation of the investigated systems

System / Composition	\bar{r}	T_g (K) (5°/min)	T_g (K) (12°/min)	T_c (K) (5°/min)	T_c (K) (12°/min)	E_g (kJ/mol)	ΔT (K)	K_H	β	Calculated T_g (K)
$Se_{90}In_{10}$	2.10	319	328	394	407	130.00	79	0.67		360.12
$Se_{89}In_{10}Sb_1$	2.11	324	330	391	406	118.85	76	0.57		365.45
$Se_{88}In_{10}Sb_2$	2.12	325	331	389	404	102.48	73	0.54	0.28	370.72
$Se_{86}In_{10}Sb_4$	2.14	327	333	388	402	93.50	69	0.51		381.74
$Se_{85}In_{10}Sb_5$	2.15	330	336	387	400	87.25	64	0.47		387.49
$Se_{90}Zn_{10}$	2.20	325	332	374	385	73.92	53	0.36		355.86
$Se_{88}Zn_{10}Sb_2$	2.22	323	331	388	405	70.65	74	0.56	0.43	358.11
$Se_{86}Zn_{10}Sb_4$	2.24	321	328	391	412	68.98	84	0.60		360.40
$Se_{84}Zn_{10}Sb_6$	2.26	319	327	397	431	66.44	104	0.73		362.72

When analysing this region using the empirical relation proposed by Lasocka, we deduced the constants A and B, where A is the glass transition temperature at heating rate of 1°C/min. It was suggested that B value depends on the cooling rate during the preparation of the glass [33] and it decreases with decreasing cooling rate of the melt. According to our results, the response of configurational changes within the glass transition region for SeInSb system on the heating rate is expected to differ due to the observed variation of B values, but it doesn't for SeZnSb system.

The glass transition activation energy E_g was then evaluated using Kissinger equation [22]. We found that E_g values decrease with increasing Sb content, and are greater for SeInSb than for SeZnSb system. Therefore, the rigidity of both systems decreases with increasing Sb content.

The analysis of this region can also be treated using Gibbs-DiMarzio equation which predicts the glass transition temperature of a glassy alloy [34]:

$$T_g = T_0 / (1 - \beta(\bar{r} - 2)) \quad (11)$$

where T_0 is glass transition temperature of the chain like glass (for Selenium $T_0 = 316$ K), \bar{r} is the average coordination number [35] and β is a system dependant parameter given by:

$$\frac{1}{\beta} = \sum (r_i - 2) \ln \left(\frac{r_i}{2} \right) \quad (12)$$

Eq. 12 computes β parameter value when the coordination numbers r_i of the involved atoms are known. The calculated values are listed in Table 2, where it's also seen that the predicted T_g is not in agreement with

experiment and for the system SeZnSb the difference is less but it increases with increasing Sb content.

3.5. Crystallization

In Table 2, we reported values of the crystallization temperature corresponding to two different heating rates (5 and 12 °/min) for comparison. It's seen that T_c increases with increasing heating rate α and shows low values for both systems. This can be explained by the fact that for high values of α , the crystallization process needs much time to be achieved *i.e.* much time to break atomic bonds which leads to an increase in crystallization temperature in order to complete the crystallization process.

From the application of Matusita equation, it can be seen a linear dependence of Avrami index with temperature which explains a perturbation in the crystallization process. The values of n and m (4 and 3 respectively) lead to a three-dimensional growth. Knowing that for PC-RAM $n = a + m$, it can be concluded that $a = 1$, which means that the process is achieved with a constant nucleation rate. The value of a increases along the crystallization progression near T_c .

Crystallization rate is a critical parameter for the PC-RAM in the way that it fixes the threshold of the data transfer rate. The material is chosen with crystallization duration necessarily lower than the amorphous one and thus, with high glass stability.

The glass stability (GS) represents the resistance of a glass system towards devitrification upon reheating. Dietzel [36] criterion ($\Delta T = T_c - T_g$) and Hrubý [37] parameter ($K_H = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}$) are used to estimate this characteristic. The larger is ΔT or K_H , the greater is the

glass stability of a glassy alloy against devitrification due to structural units with small crystallization tendency.

According to Table 2 and Fig. 3, the glass stability of the SeInSb system decreases with increasing Sb content while the SeZnSb glassy system is much stable with high Sb concentration. In these terms, the SeZnSb, compared to SeInSb, it represents a good candidate for PC-RAM devices, in addition to its phase transition occurring at high temperature which is an interesting property.

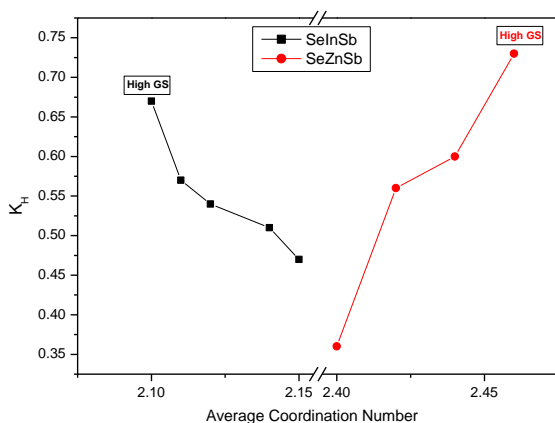


Fig. 3. Hruby parameter variation versus average coordination number for SeInSb and SeZnSb systems

The activation energy of crystallization calculated from Kissinger and Ozawa methods showed different behaviour for the two systems. With increasing Sb content, it increases for SeZnSb while it decreases for SeInSb. The maximum value of E_c for the first system is higher than for the second one, and thus, with more Sb atoms, SeInSb crystallizes easier than SeZnSb.

4. Conclusion

The non-isothermal crystallization kinetics and important physical properties of selenium based glasses SeXSb ($X=In, Zn$) are compared in this research paper. The results show that the systems exhibit high T_g and T_c values indicating their difficult crystallization. We also found that with increasing Sb content, the heat of atomization of both systems increases while the activation energy of glass transition decreases and the investigated systems become less fragile. In order to investigate the glass stability of the systems, Dietzel and Hruby criteria were used and we found that the glassy system SeZnSb becomes more stable when adding more Sb atoms, corresponding to high activation energy of crystallization E_c , which is an important feature of PC-RAM materials, in opposite of SeInSb.

References

[1] Z. Mao, H. Chen, A. L. Jung, Journal of Applied Physics **78**, 2338 (1995).

- [2] R. Chiba, H. Yamazaki, S. Yagi, S. Fujimori, Japanese Journal of Applied Physics **32**, 834 (1993).
- [3] M. Szukwei, Y. Hanmei, Z. Xiaowei, Journal of Non-Crystalline Solids **112**, 204 (1989).
- [4] J. R. Gannon, "Materials for mid-infrared waveguides," in 1981 Los Angeles Technical Symposium, 1981, pp. 62.
- [5] F. Jiang and M. Okuda, Japanese Journal of Applied Physics **30**, 97 (1991).
- [6] J. H. Dessauer, H. E. Clark, Xerography and related processes. Focal Press, London 1965.
- [7] D. E. Carlson, C. R. Wronski, Applied Physics Letters **28**, 671 (1976).
- [8] Z. H. Khan, M. Zulfeqaur, A. Kumar, M. Husain, Canadian Journal of Physics **80**, 19 (2002).
- [9] P. Sharma, S. Katyal, Physica B: Condensed Matter, **403**, 3667 (2008).
- [10] N. Mehta, K. Singh, N. Saxena, Solid State Sciences **12**, 963 (2010).
- [11] A. Segura, J. Guesdon, J. Besson, A. Chevy, Journal of Applied Physics. **54**, 876 (1983).
- [12] J. C. Phillips, Journal of Non-Crystalline Solids **34**, 153 (1979).
- [13] V. K. Saraswat, K. Singh, N. Saxena, V. Kishore, T. Sharma, P. Saraswat, Current Applied Physics **6**, 14 (2006).
- [14] A. Maan, D. Goyal, A. Kumar, Chalcogenide Letters **4**, 89 (2007).
- [15] A. A. Elnaeim, K. Aly, N. Afify, A. Abousehly, Journal of Alloys and Compounds **491**, 85 (2010).
- [16] M. Heireche, M. Belhadji, N. Hakiki, Journal of Thermal Analysis And Calorimetry **114**, 195 (2013).
- [17] L. Heireche, M. Heireche, M. Belhadji, Journal of Crystallization Process and Technology **2014**, 111 (2014).
- [18] A. Badaoui, M. Belhadji, M. Ghamnia, Journal of Ceramic Processing Research **17**, 344 (2016).
- [19] L. Van Pieterse, M. Lankhorst, M. Van Schijndel, A. Kuiper, J. Roosen, Journal of Applied Physics **97**, 083520 (2005).
- [20] M. Avrami, The Journal of Chemical Physics **7**, 1103 (1939).
- [21] M. Avrami, The Journal of Chemical Physics **8**, 212 (1940).
- [22] H. E. Kissinger, Analytical Chemistry **29**, 1702 (1957).
- [23] T. Ozawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan **38**, 1881 (1965).
- [24] K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, Journal of Materials Science **19**, 291 (1984).
- [25] R. Ganesan, A. Srinivasan, K. Madhusoodanan, K. Sungunni, E. Gopal, Status (b) **190**, 23 (2006).
- [26] M. Thorpe, Journal of Non-Crystalline Solids **182**, 135 (1995).
- [27] R. Böhmer, K. Ngai, C. A. Angell, D. Plazek, The Journal of Chemical Physics **99**, 4201 (1993).
- [28] S. Fayek, M. Balboul, K. Marzouk, Thin Solid Films **515**, 7281 (2007).

- [29] P. Narasimham, A. Giridhar, S. Mahadevan, *Journal of Non-Crystalline Solids* **43**, 301 (1981).
- [30] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell university press, 1960.
- [31] L. Pauling, *The Journal of Physical Chemistry* **58**, 662 (1954).
- [32] J. Saiter, A. Hamou, C. Vautier, *Journal of Non-Crystalline Solids* **172**, 580 (1994).
- [33] M. Lasocka, *Materials Science and Engineering* **23**, 173 (1976).
- [34] A. Sreeram, D. Swiler, A. Varshneya, *Journal of Non-Crystalline Solids* **127**, 287 (1991).
- [35] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*. London: Longman, 1983.
- [36] A. Dietzel, *Glasstech* **22**, 41 (1968).
- [37] A. Hrubý, *Czechoslovak Journal of Physics B* **22**, 1187 (1972).

*Corresponding author: aeh_badaoui@yahoo.fr

Résumé

Les verres, leurs propriétés et leurs structures sont présentés, en particulier les verres chalcogénures. Nous avons décrit l'état vitreux et la théorie de la rigidité ainsi que les contraintes sur les verres plus en détail. Etant donné que la température de la transition vitreuse présente une importance considérable, les modèles théoriques qui la déterminent sont exposés en indiquant les facteurs influant sur cette importante caractéristique. Nous avons décrit différentes combinaisons vitreuses binaires et ternaires des composés chalcogénures ainsi que leurs diagrammes de phases et modes de préparations. La méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des chalcogénures des métaux du groupe IVA : les semi-conducteurs binaires *IIA-IVB (M-Ch* avec *M* = Zn, Cd et Hg ; *Ch* = S, Se et Te) dans la phase zinc-blende. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (W-GGA) décrite par Perdew et Wang. Les propriétés thermiques des composés étudiés ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye introduit par le code de calcul GIBBS en complément du premier code Wien2k. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en très accord avec les autres calculs théoriques et l'expérience.

Mots clés :

Verres Chalcogénures; Transition Vitreuse; Température De Transition Vitreuse; Vitrifiction-Cristallisation; PCRAM; Diagramme De Phase; DFT; FP-LAPW; Semi-conducteurs lib-Via; Code De Calcul Gibbs.