

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE THEORIQUE

## THESE

Présentée par  
Badr-Eddine Nabil BRAHMI

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE**  
Spécialité : Physique de Matériaux

Sur le thème

**Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des  
alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc**

**Soutenue publiquement le 13/06/2013, devant le Jury composé de**

<b>Président</b>	BENOUAZ Tayeb	Professeur	U. Tlemcen
<b>Directeur de Thèse</b>	MERAD Abdelkrim El Hasnaïne	Professeur	U. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	BELGHACHI Abderrahmane	Professeur	U. Bechar
	BEKHECHI Smail	M C A	U. Tlemcen
	FARAOUN Houda Imane	M C A	U. Tlemcen
	LASRI Boumediéne	M C A	U. Saida



*"Tout se diversifie et se distingue par sa personnalité."*

*"Toute théorie scientifique nouvelle devrait être immédiatement applicable à son auteur."*

*Wolfgang Pauli(1900 - 1958 )*





*Je dédier ce travail a, ma femme,  
et a mes enfants Rayan, Souhil et Chakib,*



# Remerciements

*J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, et ami Professeur MERAD Abdelkrim Elhassaniane, pour m'avoir introduit dans le domaine de la Physique des Matériaux et, par ses précieux conseils d'y avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années et jusqu'à la dernière minute. Il m'a permis de travailler dans les meilleures conditions tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet.*

*Le Professeur Tayeb Benouaz à l'université de Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements sont aussi adressés au Professeur BELGHACHI Abderrahmane de l'université de Bechar, de son intérêt à mon travail et pour avoir acceptés de le juger.*

*Mes sincères remerciements sont adressés à Messieurs LASRI Boumediène Maître de conférence à l'université Tahar Moulay de Saïda et BEKHECHI Smail Maître de conférence à l'université de Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen qui ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse et le soutien moral toutes au long de cette thèse. Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.*

*Mes remerciements sont aussi adressés à Melle FARAOUN Houda Imane Maître de conférence à l'université de Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen et directrice de l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie ATRST(Ex ANDRU) qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse malgré c'est lourde tache administratives Je la remercie vivement pour l'honneur qu'elle me fais et pour son aide durant c'est deux dernières années.*

*Ce Travail à été réalisé au sein du laboratoire de Physique Théorique de L'université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, Faculté de Sciences. Il n'aurait pas pu se faire sans la collaboration de l'ensemble de ses membres M<sup>me</sup> S. Dergal Mr M.R.Boufatah. J'ai beaucoup profité de l'expérience et de la disponibilité de tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de discuter.*

*J'exprime ma gratitude au Pr S.M.Negadi pour sont examen minutieux du manuscrit de dernière minute et de m'avoir soutenue toute au long de ce travail par ces conseils précieux.*

*La liste en serait longue je citerai parmi d'autres Dr T ;Ouhrani de l'EPST Tlemcen, Pr J.P. Salvestrini Directeur de Laboratoire LMOPS de Metz que j'au eu le plaisir de travaille avec lui durant mon stage et Dr F.Finocchi de l'institut des nanosciences de Paris 6.*

*Je tiens maintenant à remercier plus particulièrement l'ensemble de mes collègues de l'université de Chlef et l'université de Tlemcen pour leur amitié et la bonne ambiance qu'ils font régner au travail. Ils m'ont accompagné tout au long ce travail, H.Khalfoune, A.Garmoudi et N. Dennouni de l'université de Chlef , A.F.R.Dib, K.Kara Zaitri, L. Karaouzène, M.F.Bendahmane, A.Chikhaoui et j'en oublie certainement.*

*Je suis très fier d'avoir fait face à tant de travail et de privations, rendus possible grâce aux encouragements permanents de ma femme et mes enfants à qui j'adresse une pensée très tendre et a mes beau parents que j'adresse un grand remerciement pour leurs soutient*

*Brahmi Badr-Eddine Nabil*



# Table des matières

<b>0. Introduction générale</b>	<b>07</b>
0.1 Note historique	08
0.2 Contribution	10
<b>I. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)</b>	<b>14</b>
I.1 Principe des calculs DFT	14
I.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres	15
I.2.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	15
I.2.2 Le théorème de Hohenberg et Kohn	16
I.2.3 Approche de Kohn et Sham	17
I.2.4- Les différentes méthodes de résolution des équations de <i>Kohn-Sham</i>	19
I.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation	21
a. Approximation de la Densité Locale (LDA)	22
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	25
c. L'approximation EV GGA (Engel- Vosko):	25
I.3 Conclusion	26
<b>II. Les Semi Conducteurs</b>	<b>29</b>
II-1- Différents types de Semi conducteurs	31
II-1-1- Semi conducteur intrinsèque	31
II-1-2- Semi conducteur extrinsèque	31
II-2-Propriétés Electroniques	31
II-2-1 Gap direct et gap indirect	31
II-2-2 Transitions inter bandes	32
II-2-3-Structure de bandes	33
II-3- Propriétés Optiques	34
II-3-1- Absorption fondamentale	34
II-3-2- Emission spontanée	34
II-3-3- Emission stimulée	34
II-4- Phénomène de recombinaison dans les semi conducteurs	34
II-4-1 - Recombinaisons radiative et non radiative	34
II-4-2 - Centres de recombinaison et niveaux pièges	35
II-5- Les excitons dans les semi conducteurs massifs	35

II-6-Semi conducteurs II-VI	37
II-6-1-Structure Cristalline	37
II.6.2- Propriétés électronique et propriétés optiques	39
II-6-3-Applications des semi conducteurs	41
II-7 Conclusion	43
<b>III. Propriétés Physique des Semi-conducteurs à base de Zinc</b>	<b>45</b>
III-1 Propriétés Structural, Électroniques et Optiques Des ZnX (X=S, Se, Te)	45
III-1-1 Propriétés Structurales	47
III-1-2 Propriétés Electroniques	51
III-1-3 Propriétés Optiques	53
III-2 Propriétés Structural, Électroniques et Optiques des alliages à base de Zinc	59
III-2-1 Propriétés structurales	59
III-2-2 Propriétés Electroniques	65
III-2-3 Propriétés Optiques	67
III-3 Conclusion	76
<b>IV. Conclusion générale</b>	<b>79</b>
<b>V. Annexe</b>	<b>82</b>

# Table des Figures

<b>Figure I-1</b> : Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques [13]	<b>21</b>
<b>Figure (I-2)</b> : Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	<b>24</b>
<b>Figure II-1:</b> Transitions inter bandes a) Gap directe b) Gap indirecte[30]	<b>33</b>
<b>Figure II-2</b> : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [41]	<b>36</b>
<b>Figure II-3</b> : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI, ( <b>a</b> ) Zinc blende à gauche, ( <b>b</b> ) wurtzite [34]	<b>38</b>
<b>Figure. II-4:</b> Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde $k$ et en ne tenant compte que des niveaux $s$ et $p$ ).	<b>40</b>
<b>Figure II-5:</b> Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [32].	<b>40</b>
<b>Figure II-6:</b> Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux $s$ et $p$ ).	<b>41</b>
<b>Figure (III-1)</b> : Représentation de la structure Zinc Blende	<b>48</b>
<b>Figure III- 2</b> : Structure de Bande calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-WC, LDA	<b>52</b>
<b>Figure III-3</b> : Les densités d'état total calculé par les approximations GGA - PBE, GGA - WC, LDA	<b>53</b>
<b>Figure III-4</b> : Propriétés Optique de ZnTe pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)	<b>56</b>
<b>Figure III-5</b> : Propriétés Optiques de ZnS pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)	<b>57</b>
<b>Figure III-6</b> : Propriétés Optiques du ZnSe pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)	<b>58</b>
<b>Figure (III-7)</b> : Représentation des différentes structures des composants utilisés. a) Structure Zinc Blende, b- structure Luzonite, c- Structure Chalcopyrite	<b>60</b>
<b>Figure III-8:</b> calcul des variations de : a) paramètres de mail ( $a_0$ ) et b) module de compression en fonction de la concentration $x$ des différents alliages étudiés	<b>64</b>
<b>Fig. (III-9):</b> La variation de l'énergie de gap ( $\Gamma$ ) en fonction de la concentration $x$ pour les différents alliages	<b>66</b>

**Figure. III-10:** Variation des calculs des propriétés optiques en fonction de la concentration x de  $ZnS_xSe_{1-x}$  **72**

**Figure. III-11:** Variation des calculs des propriétés Optique en fonction de la concentration x de  $ZnS_xTe_{1-x}$  **73**

**Figure. III-12:** Variation des calculs des propriétés Optique en fonction de la concentration x de  $ZnSe_xTe_{1-x}$  **74**

# Liste des Tableaux

<b>Tableau II-1</b> : Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [33]	<b>39</b>
<b>Tableau III-1</b> : Le paramètre de maille $a_0$ , le module de compression B et la dérivée de la pression B'	<b>49</b>
<b>Tableau III-2</b> : Comparaison en pourcentage des paramètres de maille $a_0$ des méthodes utilise à celle de l'expérience	<b>50</b>
<b>Tableau III-3</b> : Calcul des différentes énergies par les différentes méthodes d'approximation comparé à d'autres résultats (eV)	<b>51</b>
<b>Tableau III-4</b> : Les valeurs maximales de la partie réelle du diélectrique en fonction des énergies.	<b>55</b>
<b>Tableau III-5</b> : Les positions des trois pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique	<b>55</b>
<b>Tableau III-6-a</b> : Paramètre de maille $a_0$ , le module de compression B et la dérivée de la pression B'(ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> )	<b>62</b>
<b>Tableau III-6-b</b> : Paramètre de maille $a_0$ , le module de compression B et la dérivée de la pression B'(ZnS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )	<b>62</b>
<b>Tableau III-6-c</b> : Paramètre de maille $a_0$ , le module de compression B et la dérivée de la pression B'(ZnSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )	<b>63</b>
<b>Tableau III-7</b> : Calculs des énergies de gaps des différents alliages ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> , ZnS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> et ZnSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub>	<b>65</b>
<b>Tableau III-8-a</b> Les valeurs de pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés (ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> )	<b>69</b>
<b>Tableau III-8-a</b> Les valeurs de pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés (ZnS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )	<b>70</b>
<b>Tableau III-8-a</b> Les valeurs de pics de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés (ZnSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )	<b>71</b>
<b>Table III-9-a</b> la valeur de courbure pour les paramètres structuraux, électronique et optiques de (ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> )	<b>75</b>
<b>Table III-9-b</b> la valeur de courbure pour les paramètres structuraux, électronique et optiques de (ZnS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )et (ZnSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> )	<b>75</b>



# **I**ntroduction Générale



# Introduction Générale

## 0.1 Note historique

À l'émergence de la Science des Matériaux, dans les années 1930, *Wolfgang Pauli* recommande expressément aux physiciens de se tenir éloignés des matériaux ordinaires. Leur forte complexité structurale jointe à l'absence d'ordre et à l'hétérogénéité des constituants empêchent une formalisation simple des comportements macroscopiques du système à partir des propriétés physiques de ses constituants élémentaires à l'échelle microscopique, et ne laissent entrevoir au mieux qu'une connaissance empirique de ces comportements. La seule voie envisageable semble être de s'intéresser aux matériaux semi-conducteurs nommé par les systèmes monoatomiques à structure diamant dont le chef de file et premier représentant est le silicium, il est synthétisé avec une très haute pureté dès l'entre deux guerres, puis élargie plus tardivement a un composés binaires de la même lignée du type *GaAs*, à structure dite zinc-blende. En effet la classe des semi-conducteurs est apparue comme le seul milieu convenable pour l'acquisition d'une connaissance analytique des propriétés physiques de la matière condensée.

Au début des années 1950 la recherche pressante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales a conduit la communauté scientifique à s'écarter de la panoplie largement explorée des composés semi-conducteurs de base, pour s'aventurer dans le domaine de l'étude de composés semi-conducteurs mixtes du type *AB-AC*, ou alliages  $AB_{1-x}C_x$ . Il s'en est suivi une représentation idéale des cristaux semi-conducteurs mixtes en termes de solutions solides, ou milieux cristallins homogènes, dont les propriétés physiques macroscopiques peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation linéaire, selon l'approximation du cristal virtuel (VCA). La plupart du temps l'expérience avalise cette représentation pour les propriétés physiques courantes des semi-conducteurs (gap, paramètre de réseau, ...). Aussi à l'heure actuelle le comportement VCA reste-t-il le concept dominant

pour l'analyse des cristaux mixtes semi-conducteurs. Tout écart à cette référence est considéré comme résultant d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traité de manière phénoménologique par l'introduction d'un paramètre secondaire de non-linéarité ajusté d'après les données expérimentales, c'est-à-dire sans idée préconçue. [1-3]

Cependant, il s'avéra vite que les semi-conducteurs avaient d'autres propriétés que les propriétés de transport électronique et plus précisément des propriétés optiques qui ne jouent qu'un rôle marginal dans les métaux. Ce sont ces propriétés optiques qui ont permis petit à petit d'obtenir un luxe de détails inconnu des autres solides car elles sont directement reliées à la structure de bande d'énergie électronique.

Cette structure de bande a été comprise petit à petit grâce à une étroite collaboration entre les expérimentateurs et les théoriciens. Les expérimentateurs étaient principalement des opticiens et des spécialistes de cyclotron. Le transport proprement dit apporte des informations trop complexes pour être directement utilisables dans les calculs de structure de bande.

Quant à la théorie, plusieurs pistes très différentes ont été explorées sans qu'aucune jusqu'à présent ne se soit avérée la meilleure, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Cela provient fondamentalement du fait que la théorie de *Kohn-Hohenberg-Sham*, si efficace dans les solides et aussi en chimie, ne s'applique qu'aux états fondamentaux et non aux états excités. D'où la nécessité de paramètres ajustable. Bien que connues depuis longtemps, toutes ces méthodes n'ont cessé de progresser ces dernières années. Il n'y a pas de supériorité d'une méthode par rapport à une autre, tout dépend du but recherché.

En parallèle à l'intérêt porté au domaine privilégié des semi-conducteurs, les années 1980 ont connu avec l'émergence spectaculaire des matériaux composites dans le champ industriel, un regain d'attention pour l'étude de ce que *Pauli* appelait sans complaisance la « matière sale » ou « ordinaire », sans ordre à courte distance et formée de matériaux parents aux propriétés physiques contrastées. L'approche fondamentale a quelque peu tardé à mettre en place les nouveaux outils et concepts propres à assurer la correspondance inédite entre une description nécessairement plurielle de l'état microscopique du système et son comportement macroscopique. [3]

La formulation en terme de percolation a ouvert au physico-chimiste de la matière condensée un champ d'investigation nouveau extrêmement attrayant qui a permis de synthétiser de

manière originale les physiques du microscopique et du macroscopique, au cœur des enjeux industriels actuels.

Il apparaît clairement que les approches physiques mises en œuvre pour l'étude d'une part des cristaux mixtes usuels (VCA) et d'autre part de la matière dense ordinaire (percolation) diffèrent largement sur le fond. La différence tient à ce que la première approche repose à la base sur l'hypothèse d'une absence de contraste entre les matériaux parents tandis que la seconde suppose au contraire un contraste marqué. Pourtant l'opportunité d'une « fertilisation croisée », selon l'expression à la mode, avec élargissement du concept de percolation au champ privilégié et apparemment protégé des cristaux ultra-purs de type semi-conducteurs, s'offre aujourd'hui avec l'apparition d'une nouvelle classe de cristaux mixtes semi-conducteurs impliquant le Zinc dans les *II-VI*.

## **0.2 Contribution**

Depuis l'événement voici une quarantaine d'années d'ordinateurs puissants, les méthodes numériques remplacent de plus en plus les méthodes analytiques. Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée, car maintenant il est possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

La contribution de cette thèse est le prolongement des travaux entrepris par *A.MERAD*. [10,11]

Ce travail est divisé en deux parties. La première, incluant les chapitres 1 et 2, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Dans l'étape suivante, nous présentons les deux approches permettant l'application de cette théorie ; à savoir l'approximation du pseudo-potentiel et La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (*FP LAPW*), développée par l'équipe de *Schwarz*, [12] est basée sur la résolution auto-cohérente

des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs à base de Zinc, nous avons choisi d'étudier dans le deuxième chapitre quelques généralités sur propriétés des semi-conducteurs particulièrement les semi-conducteurs *II-VI* et leurs caractéristiques selon leur domaine d'application.

La deuxième partie (chapitre 3) de ce travail est subdivisée en deux sections.

La première section nous allons décrire l'ensemble des travaux consacrés au traitement des binaire à base de Zinc soit le  $ZnX$  ( $X=S, Se$  et  $Te$ ), où nous appliquons les différentes méthodes d'approximation tel la l'Approximation de la Densité Local (*LDA*) et l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*) et ces différents variante. Au cours de cette section nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

Dans la deuxième section nous apportons d'abord des précisions sur un ensemble de méthodes et d'approximations utilisées dans ce but, nous explorons ensuite les différentes propriétés des alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  ainsi que les paramètres de courbures (Bowling) par le moyen de calculs ab-initio nous utilisons dans ce cas le code *Wien2K-2009*[13] puis nous analysons, finalement, les résultats obtenus. Une conclusion termine notre travail.

## Bibliographie

- [1] J. SOUHABI, thèse de doctorat, « *Réexamen du comportement vibrationnel des alliages modèles  $GaAs_{1-x}P_x$  et  $Si_{1-x}Ge_x$ . Modèle de percolation et calculs ab initio* », Université de Metz (2010).
- [2] M. AJJOUN, thèse de doctorat, « *Etude par spectrométrie Raman de l'alliage  $Zn_{1-x}Be_xSe$  qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique* », Université de Metz (2003).
- [3] D. Stauffer, “in *Introduction to Percolation Theory*”, edited by Taylor and Francis (London, 1985).
- [4] L. Bellaïche, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 54, 17568 (1996).
- [5] C. Vérié, J. Cryst. Growth 184/185, 1061 (1998).
- [6] H. Rezki et A. Abdelhadi, Projet de fin d'étude, « *Propriétés électroniques du  $ZnX$  via des approximations quantiques étudiées par la fonctionnelle de la densité (DFT)* », Université de Chlef (2009)
- [7] C. Chauvet, E. Tournié and J.P. Faurie, Phys. Rev. B 61, 5332 (2000)
- [8] C. Chauvet, Thèse de doctorat, Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CNRS), Valbonne (France, 2001)
- [9] S. Yano, T. Itoh and A. Kasuya : Physics Review B 55 : N. 03 (1997).
- [10] A.E. Merad ,M.B.Kanoun , G. Merad , J. Cibert , H. Aourag, Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe, Materials Chemistry and Physics Elsevier , 92 333–339. (2005)
- [11] A.E. Merad , M.B. Kanoun , S. Goumri-Said, Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Elsevier, 302 536–542. (2006).
- [12] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [14] B.N.Brahmi et Al, « *Physical Bowing Parameters of  $ZnS_x Se_{1-x}$  Ternary Semiconductor from Ab Initio Study* », JMSE-A3, David Publishing, pp195-202 (2013)



# **C**hapitre I

## **THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE**



# Chapitre I

## Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent «raisonnables».[1]

### I.1 Principe des calculs DFT

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [2]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques ( $n$ ) en interaction mutuelle et d'électrons de spin  $\sigma_i$  positionnés à  $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$  et à  $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$  respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (\text{I.1})$$

où dans le cas simple, l'*Hamiltonien* se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{I.2})$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

## I.2 Résolution de l'équation aux valeurs propres

### I.2.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle à ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (*DFT*), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système  $n_0(r)$ . Ceci dit, une fonction scalaire de la position  $n_0(r)$ , détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de *Hohenberg* et *Kohn* [3] ainsi que *Mermin* [4], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système ayant plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [5], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, et ce, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [6] et *Fermi* [7] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la *DFT*. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la *DFT* fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de *Schrödinger* complexe. L'approche de *Thomas-Fermi* a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

### 1.2.2 Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de *Hohenberg* et *Kohn*, vise à faire de la *DFT* une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  où l'*Hamiltonien* s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I.3})$$

Le principe fondateur de la *DFT* se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par *Hohenberg* et *Kohn* [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{ext}(r_i)$  et celui des densités minimisant l'équation (I.3), se basant sur les points suivants :

**a)** L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

**b)** En conséquence obtenir la densité  $n_0(r)$  minimisant l'énergie associée à l'*Hamiltonien* (I.3) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Le principe établi dans le deuxième théorème de *Hohenberg* et *Kohn* qui précisent que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental

$$E^{HK}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (\text{I.5})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ( $3N_e$  dimensions dans l'espace de *Hilbert*) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui devient par conséquent la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules  $\int n(\vec{r}) d^3r = N_e$ . A ce stade la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$ .

### I.2.3 Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par *Kohn* et *Sham* (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de *Kohn* et *Sham* remplace le système à particules interagissant entre elles et qui obéit à l'*Hamiltonien* (I.2), par un système moins complexe facilement résoluble. Cette approche assure que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$ .

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{I.6})$$

$T_s$  est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_s[n] = \langle \Psi_{NI} | \hat{T}_e | \Psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle. \quad (\text{I.7})$$

$E_H$  l'énergie de *Hartree* ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.8})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.9})$$

La solution du système auxiliaire de *Kohn* et *Sham* pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité  $n(r)$ . A l'exception de  $T_s$  qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{I.10})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ , Ceci nous donne la forme de *Kohn Sham* pour les équations de *Schrödinger* :

$$(\hat{H}_{ks} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{I.11})$$

$\varepsilon_i$  représentent les valeurs propres, et  $H_{KS}$  est l'*Hamiltonien* effectif

$$\hat{H}_{ks}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}(r) \quad (\text{I.12})$$

$$V_{ks}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{I.13})$$

Les équations (I.11)-(I.13) sont connues sous le nom des équations de *Kohn* et *Sham*, avec la densité  $n(r)$  et l'énergie totale  $E_{KS}$  résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ , leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que  $E_{xc}[n]$  exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (I.4),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]), \quad (\text{I.14})$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n]. \quad (I.15)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$ .

### I-2-4- Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau ( $V_{ext}$ ), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \underset{\substack{\uparrow \\ (a)}}{\frac{-\hbar^2}{2m}} \nabla^2 + \underset{\substack{\uparrow \\ (b)}}{V_{Ne}(\vec{r})} + V_{Hartree}(\vec{r}) + \underset{\substack{\uparrow \\ (c)}}{V_{xc}(\vec{r})} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \underset{\substack{\uparrow \\ (d)}}{\varepsilon_i} \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.16)$$

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{Ne}$ . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités

- LDA
- GGA (approche semi-locale)

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- Base numérique de type ondes planes.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

#### -La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée  $E_{cut-off}$ . On supprime alors

les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo potentiels ont été mis en place en 1958 par *Phillips* et *Kleinman*. [9]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ( $E_{cut-off}$ ) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés « soft ». *Vanderbilt* a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses. [10] Ces pseudo potentiels sont appelés « ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille.

Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « ultra soft » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par *Blöchl* [11] et appliqué au VASP par *Kresse* et *Joubert*. [12] Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudo potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes (tronquée) est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs (taille minimale), mais nous avons de plus accès à la « vraie » densité électronique du système. La méthode PAW est donc a priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

### -La méthode FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP LAPW), développée par l'équipe de *Schwarz*, [20] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon  $R_{mt}$  (mt = muffin tin), et la

région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure (I-1), sont décrits par différents types de bases:

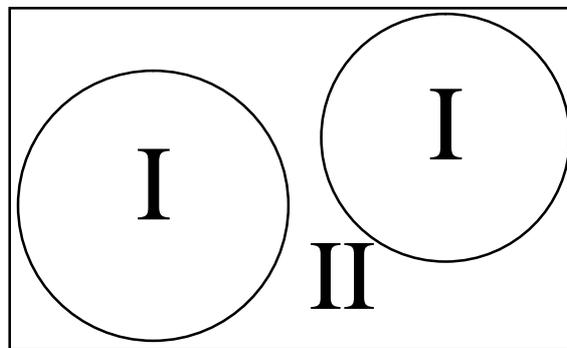
- **Région I** : Dans la sphère atomique  $m$ , de rayon  $R_{mt}$ , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires

- **Région II** : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off »  $R_{mt} K_{max}$  qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin ( $R_{mt}$ ) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k, développé par *Blaha* et *Schwarz* depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne, basé sur la méthode FP-LAPW. [11]



**Figure I-1** : Partition de la maille unitaire en Sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II) [11]

### 1.2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn* et *Sham* (*KS*) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie  $E_{xc}$  peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (1.17)$$

$E_{xc}([n], r)$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point  $r$ , elle dépend de  $n(r)$  dans le voisinage de  $r$ . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

*a. Approximation de la Densité locale (LDA)*

Dans leur article original, *Kohn* et *Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[n]$  LDA n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que  $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ , est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $n$

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] d^3r \\ &= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3r \end{aligned} \quad (1.18)$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$  peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation est calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par *Ceperley* et *Alder* (CA) [13] et ensuite paramétré en différentes formes [14]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue.

Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

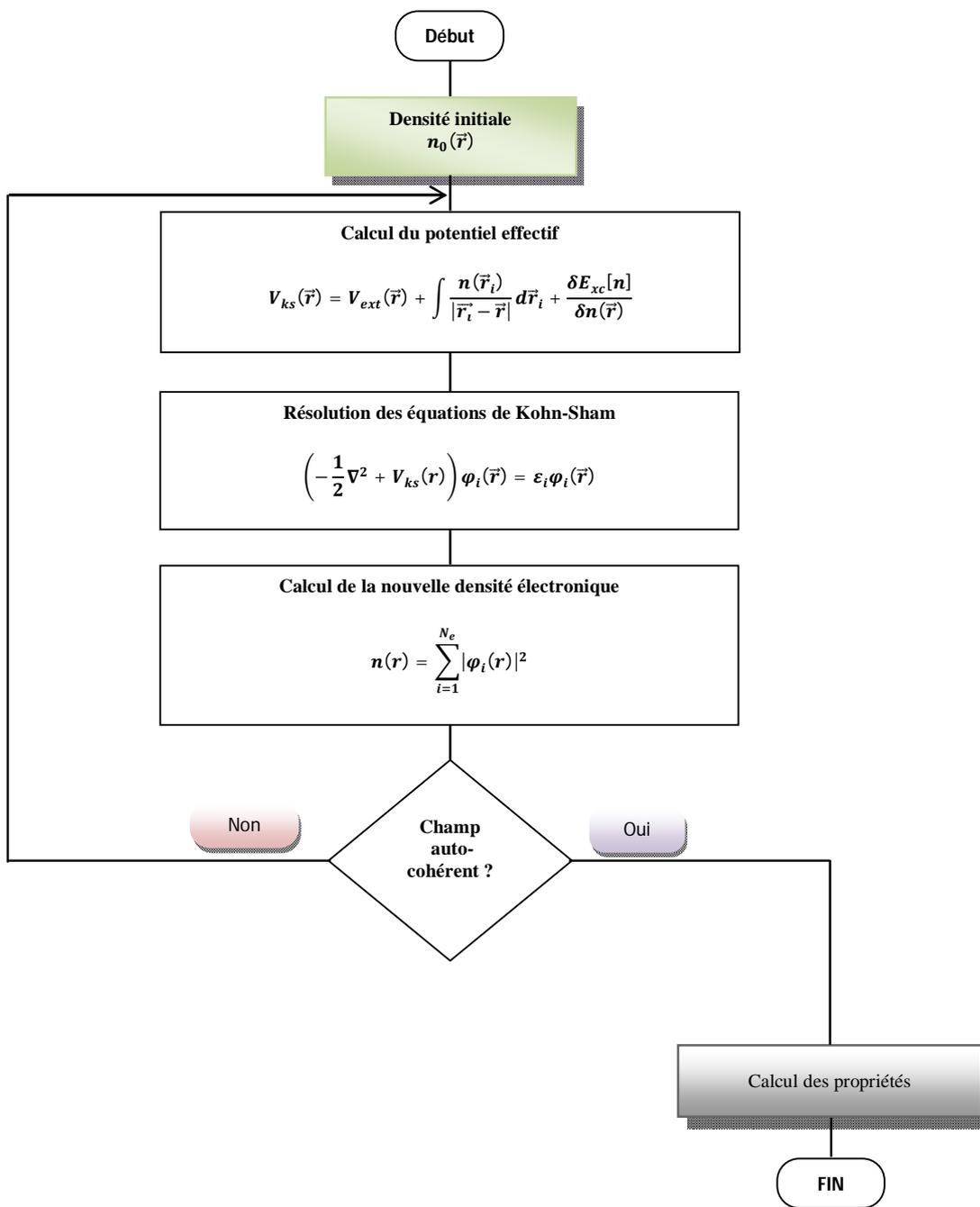


Figure (I-2) : Le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham

En particulier, les formalismes PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), WC (Wu-Cohen) et EV (Engel Vosko) en été utilisé dans cette étude. Ces méthodes non-empiriques sont simples et précise. Elles permettent de garder le meilleur de la méthode LDA tout en l'améliorant.

*b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)*

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla_n|$ . Une première approche ; l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA) a été introduite par *Kohn* et *Sham* et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de *Herman* et al. [15]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [16]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \\ &\equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) + F_{xc}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \end{aligned} \quad (1.19)$$

où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité  $n(r)$ . Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew* et *Wang*[17] et *Perdew*[18]. Meta-GGA introduite par *Tao* al en 2003 et GGA-WC introduite par *Wu-Cohen* en 2006.

*c -L'approximation EV GGA (Engel- Vosko):*

Dans les deux approximations LDA et GGA apparait une lacune majeure dans l'estimation d'énergie du gap qui essentiellement due au terme de corrélation, qui est jugé trop simple. et pour corriger cette lacune *Engel* et *Vosko*[19] ont montré que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales d'où la correction apportée aux termes d'échange et corrélation, En mixant le second ordre avec le terme d'échange et corrélation de *Hartre-Fock* ; cette nouvelle forme (EV-GGA) [19] améliore le calcul du gap.

### **I.3 Conclusion**

Les méthodes de calcul permettent en principe de calculer la réponse de n'importe quels systèmes avec le degré de précision voulu. Ces méthodes nécessitent au préalable, un entraînement dans la pratique. En effet, la diversité des méthodes est telle qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleures conditions un problème donné, d'être en mesure de choisir efficacement la méthode ou des méthodes les mieux appropriées à ce type de problèmes.

## Bibliographie

- [1] A. Rouabhia, Mémoire de magister, « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe<sub>3</sub>MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn) », UST.Oran (2010).
- [2] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] G. Kresse D. Joubert, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [10] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, « *WIEN2k* », Vienna University of Technology (2001).
- [12] A. Aouina, Mémoire de magister, « *Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS* », Université Constantine.
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [15] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.

- [16] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [17] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.
- [18] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.
- [19] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [20] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [21] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7: 5212, 1972.
- [22] A. BERGHOUT, Thèse de doctorat, « Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-VI à base de béryllium », U. P.V-METZ, 2007.
- [23] Aurore Costets, Thèse de doctorat, « RMN de matériaux paramagnétiques mesures et modélisation », Université Bordeaux 1(2011).
- [24] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse C. Masquelier, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 278-284.
- [25] J.C. Phillips L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959), 2, 287-294.
- [26] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990), 11, 7892-7895.
- [27] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994), 24, 17953-17979.
- [28] BOULKROUNE, Mémoire de magister, « Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS », Université Constantine (2008).
- [29] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [30] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.



## **C**hapitre II

# **LES SEMI CONDUCTEURS**



## Chapitre II

# LES SEMI CONDUCTEURS

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour.

On différencie trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi conducteurs. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à  $T = 0 \text{ K}$  un semi conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  et  $10^9 \Omega\text{cm}$ , alors que celle des métaux est de l'ordre de  $10^{-6} \Omega\text{cm}$  et celle des isolants peut atteindre  $10^{22} \Omega\text{cm}$ .

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Dans un semi conducteur il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou [1].

## II-1- Différents types de Semi conducteurs

### II-1-1- Semi conducteur intrinsèque

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semi conducteur).

### II-1-2- Semi conducteur extrinsèque

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour  $10^5$  atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

**II-1-2-a-Type n.** Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que *Si* ou *Ge*. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

**II-1-2-b- Type p.** Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

## II-2-Propriétés Electroniques

### II-2-1 Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de  $\vec{k}$  on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent

à des valeurs de  $\vec{k}$  différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

### II-2-2 Transitions inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [2] :

- *les transitions directes ou verticales*

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de  $\vec{k}$  que le maximum de la bande de valence (figure II-1.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de  $\vec{k}$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- *les transitions indirectes*

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (figure II-1.b). Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait

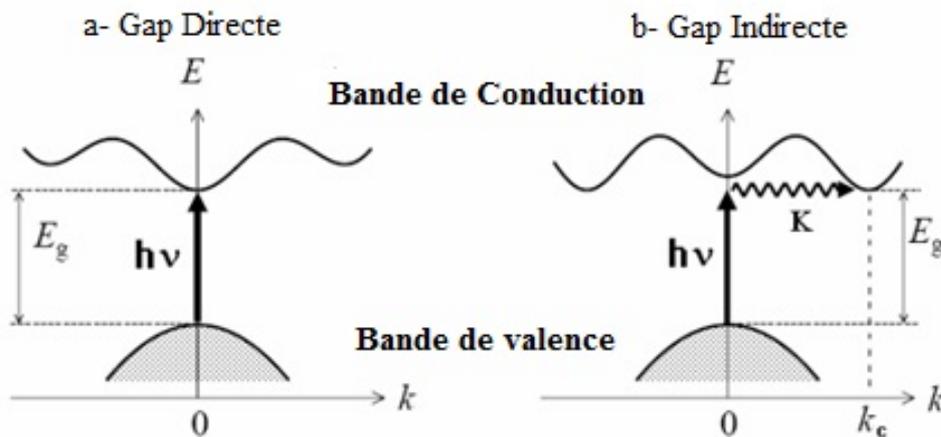
intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de fréquence  $\Omega$  est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k} \text{ (photon)} = \vec{k}_c + \vec{K} \sim \mathbf{0}$$

et

$$\begin{aligned} h\nu_e - E_p &= E_g \text{ (Émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar\Omega) \text{ ou} \\ h\nu_a - E_p &= E_g \text{ (Absorption de phonon)} \end{aligned}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à  $E_g$  (0,01 à 0,03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.



**Figure II-1:** Transitions inter bandes a) Gap directe b) Gap indirecte[3]

### II-2-3-Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes  $\psi$  qui sont les solutions de l'équation de Shrödinger :

$$\frac{2m}{\hbar} (E - V)\Psi = 0 \quad (\text{II-1})$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Shrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une

bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer :

- ✓ La méthode CLOA, appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- ✓ La méthode OPW (Orthogonised Plane waves) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

### **II-3- Propriétés Optiques**

Les propriétés Optiques des semi conducteurs se manifeste sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

#### **II-3-1- Absorption fondamentale**

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

#### **II-3-2- Emission spontanée**

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

#### **II-3-3- Emission stimulée**

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

### **II-4- Phénomène de recombinaison dans les semi conducteurs**

#### **II-4-1 - Recombinaisons radiative et non radiative**

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs : la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier

mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme:

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

#### **II-4-2 - Centres de recombinaison et niveaux pièges**

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

Dans les semi-conducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. Les deux cas de figure suivants peuvent se présenter :

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

#### **II-5- Les excitons dans les semi conducteurs massifs**

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction celui-ci ressent toujours la force d'attraction coulombienne d'un trou restant dans la bande de valence. L'électron peut se lier à ce trou formant ainsi un pseudo - atome d'hydrogène appelé exciton, par analogie avec l'électron et le proton qui forment l'atome d'hydrogène. Pour l'atome d'hydrogène l'énergie de liaison  $E_0$  et le rayon de Bohr  $a_0$  sont donnés par :

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = 0,50 \text{ \AA}$$

$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$
(II-2)

Où  $m_e$  est la masse de l'électron et  $h$  la constante de Planck. Pour l'atome d'hydrogène, la masse réduite de la paire électron - proton est équivalente à celle de l'électron. En ce qui concerne l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont de même grandeur. La masse réduite de la paire électron - trou est exprimée en fonction de la masse effective de l'électron  $m_e^*$  et celle du trou  $m_h^*$  par :

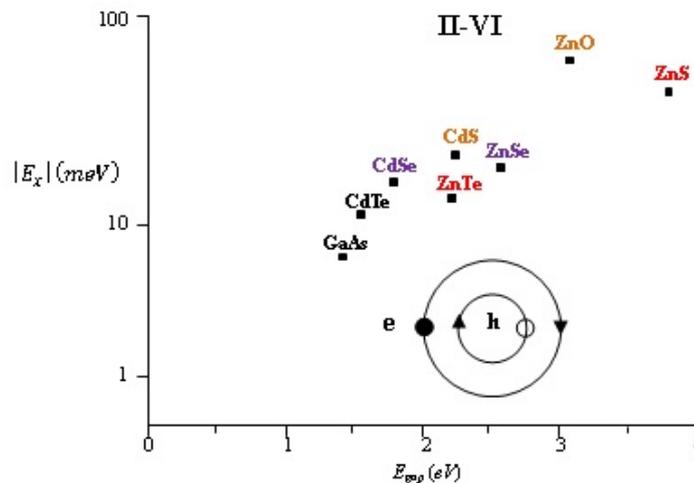
$$u = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$
(II-3)

L'énergie de liaison de l'exciton ( $E_x$ ) et le rayon Bohr ( $a_x$ ) sont donnés par :

$$E_x = -\frac{u e}{8 \epsilon^2 \hbar^2} = \frac{u}{8 \epsilon_r^2 m_e}$$

$$a_x = \frac{\epsilon}{\pi u e^2} = \frac{m_e \epsilon_r}{u} a_0$$
(II-4)

Dans le cas de *ZnS* et *ZnSe* l'objet de ce travail,  $E_x = 34 \text{ meV}$ ,  $E_x = 31 \text{ meV}$  et  $a_x = 5,2 \text{ nm}$   $a_x = 4.49 \text{ nm}$  respectivement [4]



**Figure II-2 :** Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap [5]

Selon que la force d'interaction est faible ou importante, il existe deux types d'excitons. L'exciton de *Mott et Wannier* pour qui la liaison est faible et la distance électron – trou est grande par rapport au paramètre cristallin et l'exciton de *Fränkel* qui considère que l'électron et le trou sont étroitement liés.

## II-6-Semi conducteurs II-VI

### II-6-1-Structure Cristalline

Le semi conducteur dont il est question dans cette recherche est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev (Annexe I) et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale  $s$ , sa configuration électronique étant :  $[Zn] = [Kr] 4d^{10} 5s^2$ .

L'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant :  $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$ , il possède six électrons de valence sur des orbitales  $s$  et  $p$  et l'atome de Sélénium possède six électrons de valence sur des orbitales  $s$  et  $p$  :  $[Se] = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$ . La liaison de ZnS résultant de l'hybridation  $sp$  des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de la liaison entre le soufre et du sélénium et de (2anion) très électronégatif et le zinc ( $Zn^{+2}$ cation) très électropositif est ion- covalente.

L'élément Zn sur sont dernière orbitale  $s$  contre 4 sur les orbitales  $s$  et  $p$  de l'élément IV  $S$ ,  $Se$  et  $Te$ . La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion ( $Se$ ,  $S$  et  $Te$ ) et le cation ( $Zn$ ). Cette ionocité donne aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

#### a) Structure Zinc Blende (sphalérite)

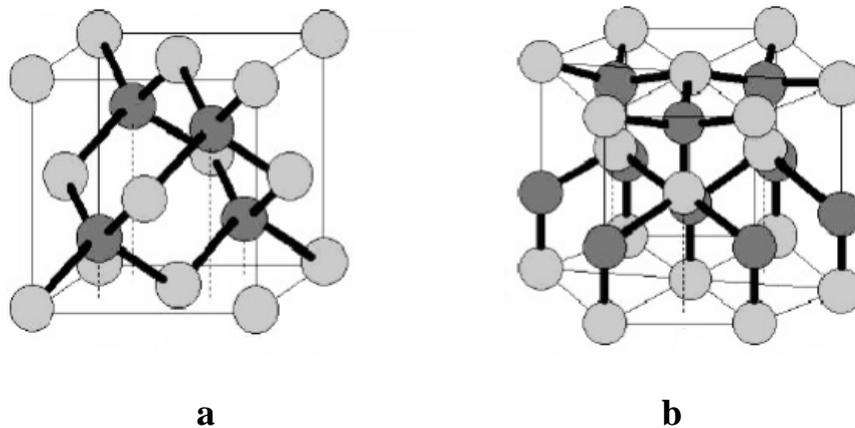
A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, ayant le groupe ponctuel de symétrie  $\bar{F}43m$  (n° 216), présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type II sont situés en :  $(0,0,0)$ ,  $(0,1/2,1/2)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ , et les atomes du type VI en :  $(1/4,1/4,1/4)$ ,  $(1/4,3/4,3/4)$ ,  $(3/4,1/4,3/4)$ ,  $(3/4,3/4,1/4)$ . Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure II.3.a). Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe

de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes.

*b) Structure hexagonale (wurtzite)*

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de  $3/8$  du paramètre  $c$ . De même que pour la structure cubique, un atome de type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure II-3.b). La structure hexagonale dite aussi wurtzite confère au matériau une classe de symétrie ponctuelle ( $6mm$ ) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques :  $(0,0,0)$  et  $(2/3,1/3,1/2)$ , et les atomes du type VI occupent les positions  $(0,0,u)$  et  $(2/3,1/3,1/2+u)$ , avec  $u = 3/8$ .

Bien que le *II-VI* à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint  $1020^{\circ}\text{C}$  [6].



**Figure II-3** : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI  
( a ) Zinc blende à gauche, ( b ) wurtzite [7]

**Tableau II-1 : Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [8]**

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite	Wurtzite	
		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.250
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.6007
CdTe	6.482	4.583	7.484

### II.6.2- Propriétés électronique et propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence telle que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et anti liantes) (Figure II-6). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s, px, py, pz)) donne naissance aux bandes d'énergie (Figure II-4). Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti liantes.

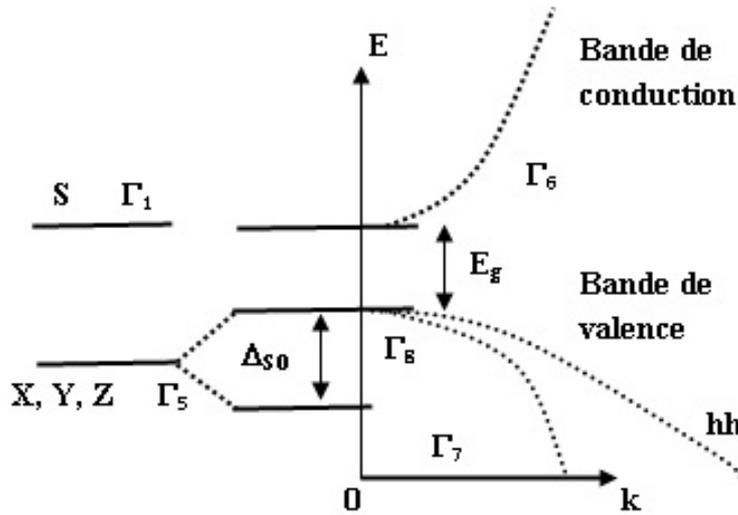
Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique  $E_g$  aussi appelée gap du semi-conducteur.

#### a). Structure de bandes

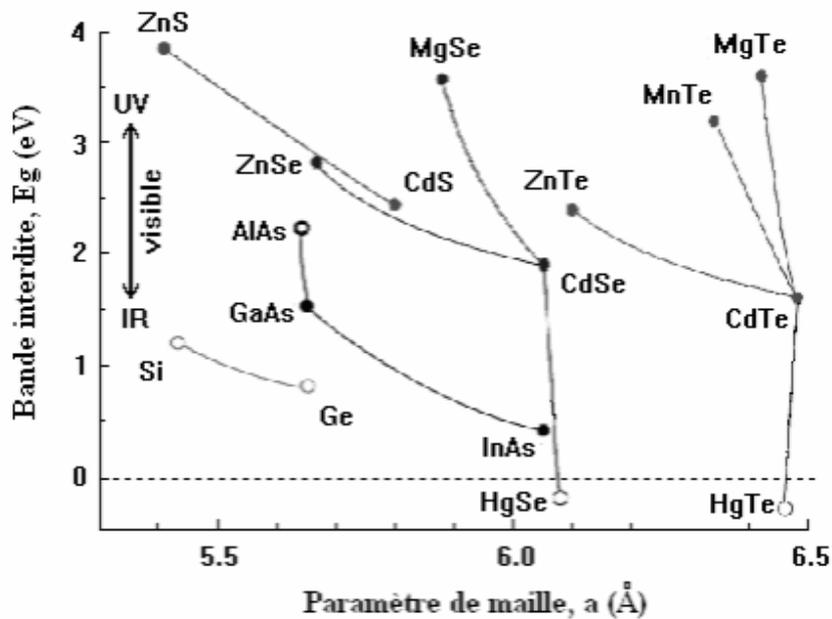
Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [9]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [10].

La prise en compte du spin transforme la symétrie  $\Gamma_1$  de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en  $\Gamma_6$ , deux fois dégénérée, et celle  $\Gamma_5$  de la bande de valence en  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  sont séparées de l'énergie  $\Delta_{so}$  (figure II.4) [5].

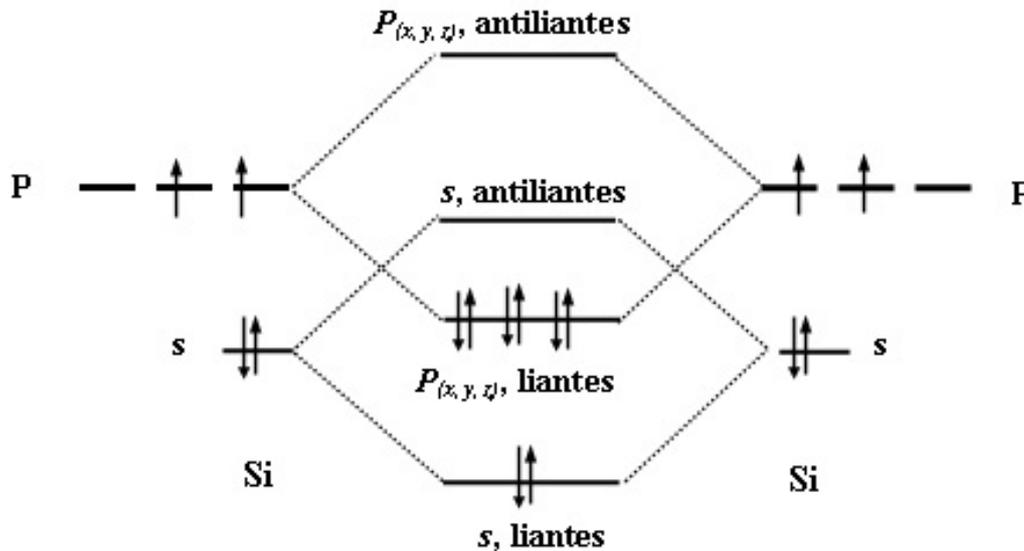
Ceux sont finalement les bandes  $\Gamma_6$  et  $\Gamma_8$  qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence,  $\Gamma_8$ , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).



**Figure. II-4:** Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde  $k$  et en ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ ).



**Figure II-5:** Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [5].



**Figure II-6:** Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p).

### II-6-3-Applications des semi conducteurs

Les semi conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical.

#### II-6-3-1. Sources de la lumière

##### a) Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

##### b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

### *II-6-3-2. Photovoltaïque*

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [11] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [12]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de  $\text{TiO}_2$ .

### *II-6-3-3. Biologie*

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nanoagrégats semi conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [45].

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [14].

## II-7 Conclusion

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [8] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière.

Ils luminescent (figure II-5) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [5].

## Bibliographie

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [2] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [3] R. BOULKROUNE, Mémoire de magister, « Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS », Université Constantine (2008).
- [4] F. W. Wise, Accounts of Chem. Res. 33 (2000) 11.
- [5] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [6] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes Chem. Mater. 12 (2000) 1018.
- [7] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem And Phys. 68 : 22 (2001).
- [8] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [9] A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [10] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [11] M.Graetzel, Coord. Chem Re. 111 (1991) 167.
- [12] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6 (2003) 999.
- [13] C.J. Murrphy, J. L. Coffe, Appl. Micros. 56 (2002)
- [14] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004)
- [15] P.Baranski, V.Klotehkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [16] A. Roanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260, p 85 (1994).



## **C**hapitre III

# **Propriétés Physique des Semi-conducteurs à base de Zinc**



## Chapitre III

# Propriétés Physique des Semi-conducteurs à base de Zinc

### III-1 Propriétés Structural, Électroniques et Optiques Des ZnX (X=S, Se, Te)

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II–VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électron - optiques et optoélectronique et de leurs application à la réalisation récente de diodes lumière (LED a couleur verte basé sur ZnTe). Cela a motivé plusieurs théoriciens et expérimentateurs à faire l'étude sur ces compesée, afin de déterminer leurs propriétés physiques (structurel électroniques, optiques, thermodynamique...) dans cette famille et leurs alliages et réviser beaucoup de propriétés physiques fondamentales basé sur les calculs de l'Ab Initio[1],[2]. Les monochalcogénides à base de zinc (ZnX : X=S, Se, Te) sont des prototypes des semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende et sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique. Ils sont considérés comme d'excellents candidats dans la technologie des dispositifs optiques, des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs lasers solides, des photo-détecteurs, des cellules solaires, ...etc [1,2].

### III-1-1 Propriétés Structurales

Nous avons utilisé dans ce travail des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (*LDA*), l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*) avec ces variantes *GGA-PBE* et *GGA-WC* en utilisant le code *Wien2k-2009*[28]. Le code permet ainsi de calculer les propriétés structural, électronique et Optique. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT.

Nous avons traité les états Zn(  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ), S( $1s^2 2s^2 2p^6$ ), Se ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) et Te ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ ) comme étant des états de cœur et les états Zn( $3d^{10} 4s^2$ ), S( $3s^2 3p^4$ ), Se( $4s^2 4p^4$ ) et Te ( $5s^2 5p^4$ ) comme étant des états de Valence. Les calculs sont performés par le paramètre de convergence  $R_{MT} k_{max}=8$  qui correspond à l'énergie de stabilité. D'autres valeurs de paramètres sont  $G_{max} = 10$  (le maximum des ondes planes utilisées).  $R_{MT}(Zn) = 2.5$  a.u,  $R_{MT}(Te) = 2.33$  a.u,  $R_{MT}(S) = 1.638$  a.u et  $R_{MT}(Se) = 2.0$  a.u. Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de  $10^{-4}$  Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry.

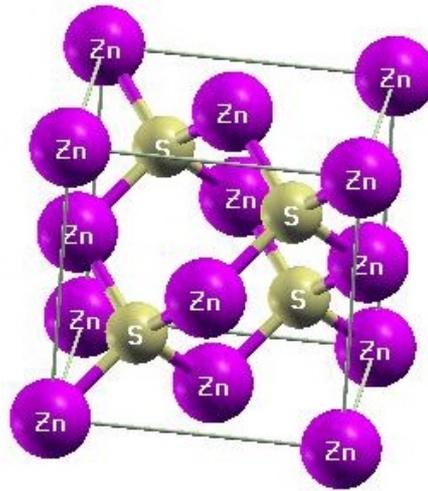
La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de *Murnaghan Bish*[3] définie par l'équation (III.1) à fin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression.

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \cdot \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation (III.2) suivante :

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



**Figure (III-1) :** Représentation de la structure Zinc Blende,

Les résultats sont résumés dans le Tableau III.1 en les comparants avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Pour les composés ZnTe, ZnS, ZnSe, les résultats obtenus ont montré un très bon accord en les comparant à ceux obtenues par l'expérience tels qu'ils sont montrés dans le tableau (III.2). Une comparaison est donnée en pourcentage par l'équation (III.3) suivante :

$$a_{\%} = \frac{a_{exp} - a_{calc}}{a_{exp}} \cdot 100 \quad (III.3)$$

Les énergies de la structure de bande des différents composés *ZnTe*, *ZnS*, *ZnSe* sont représentés respectivement sur les figures (III-2) calculé à partir des différentes approximations (*GGA-PBE*, *GGA-WC*, *LDA*). En les comparants avec d'autres travaux, on a un très bon accord et cela peut être confirmé par la réalisation des densités d'états qui sont donné par les figures (III-2).

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que les gaps obtenus par LDA sont plus important par rapport a celle obtenue par les méthodes de la GGA de point de vue électronique et cela ou niveau de  $\Gamma-\Gamma$  donc le choix de la méthode d'approximation utilisée dans ce travail nous a permis de dire que les deux d'approximations *LDA* et *GGA-WC* donne des meilleures performances par rapport à celle donné par la *GGA - PBE*. Le calcul de l'énergie de l'état *d* et son épaisseur montre qu'il y a une variation pour les différentes méthodes, ce qui nous mène à dire que pour adhérer le couplage *p-d*, il est judicieux d'après les calculs d'utiliser l'approximation de la densité locale, et en comparant les résultats obtenues par rapport a celle de l'expérience nous pouvons remarquer que la méthode de la LDA s'approche le plus des résultats expérimentaux.

**Tableau (III-1) :** Le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et la dérivée de la pression  $B'$ 

<i>Matériaux</i>		<i>Méthodes</i>	$a_0$ ( $\text{Å}^0$ )	$B$ (GPa)	$B'$
<i>ZnTe</i>	<i>Exp[1]</i>	-	6.089	50.9	5.04
	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	6.2331	45.8682	2.8526
		GGA-WC	6.1236	50.5554	4.4461
		LDA	6.052	56.1288	5.4647
	<i>Autre travail [LDA]</i>	[1]	6.043	54.18	4.11
		[2]	6.049	-	-
<i>ZnS</i>	<i>Exp[4]</i>	-	5.417	81.8	3.6
	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	5.5336	74.8509	3.7839
		GGA-WC	5.4463	84.0959	4.037
		LDA	5.3928	90.5737	4.77
	<i>Autre travail [LDA]</i>	[4]	5.436	76.9	3.5
		[5]	5.411	-	-
<i>ZnSe</i>	<i>Exp[1]</i>	-	5.681	66.2	3.7
	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	5.79	59.0175	6.5357
		GGA-WC	5.7024	78.2933	8.9625
		LDA	5.6466	74.4516	1.9881
	<i>Autre travail [LDA]</i>	[4]	5.688	63.9	3.8
		[5]	5.669	-	-

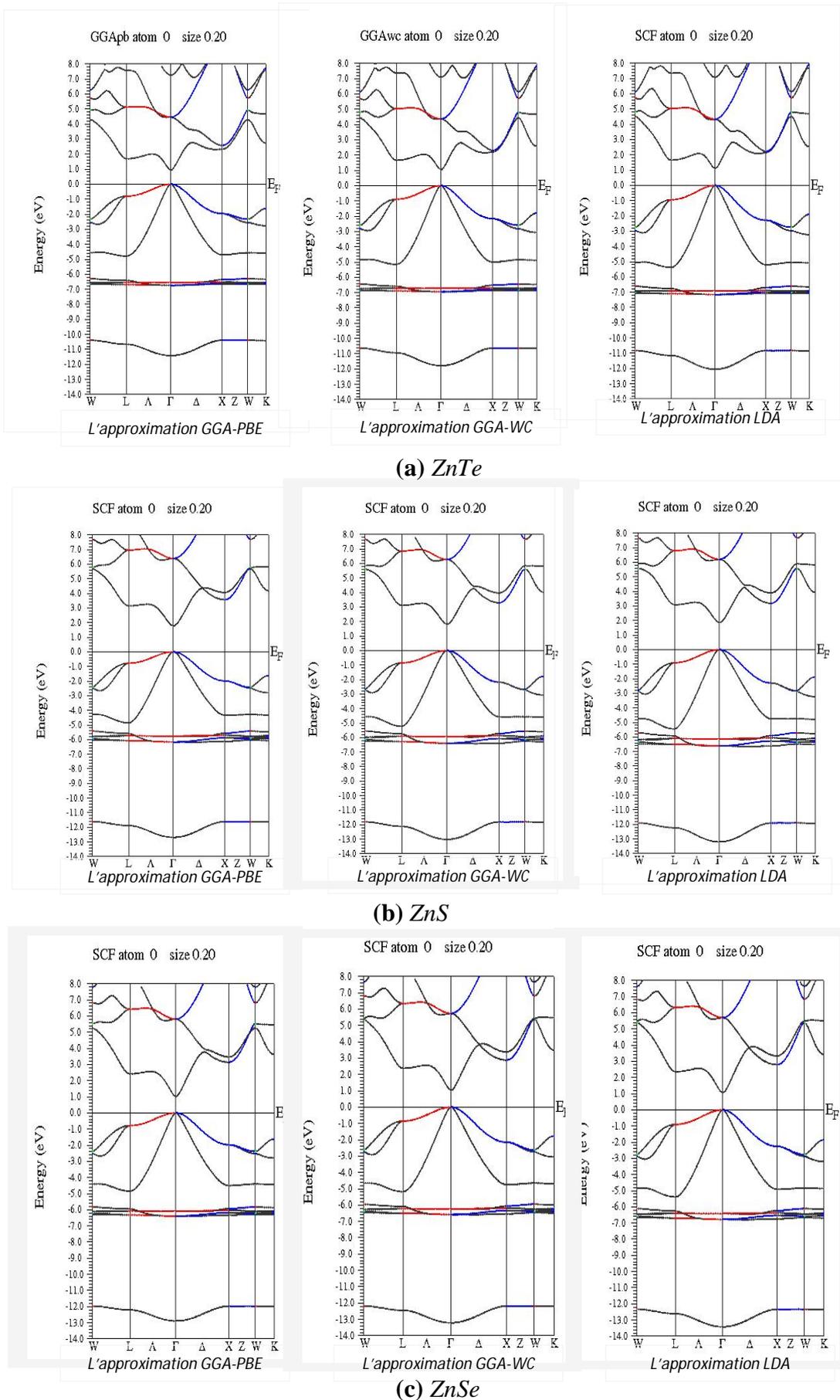
**Tableau (III-2) :** Comparaison en pourcentage des paramètres de maille  $a_0$  des méthodes utilise à celle de l'expérience

<i>Matériaux</i>	<i>Méthodes</i>	<i>Références</i>	<i>Pourcentage (%)</i>
<i>ZnTe</i>	GGa-PBE	notre travail	2.36
	GGa-WC	notre travail	0.56
	LDA	notre travail	0.60
	LDA	Référence [1]	0.75
	LDA	Référence [2]	0.65
<i>ZnS</i>	GGa-PBE	notre travail	2.15
	GGa-WC	notre travail	0.54
	LDA	notre travail	0.44
	LDA	Référence [4]	0.35
	LDA	Référence [5]	0.11
<i>ZnSe</i>	GGa-PBE	notre travail	1.91
	GGa-WC	notre travail	0.37
	LDA	notre travail	0.60
	LDA	Référence [1]	0.12
	LDA	Référence [2]	0.21

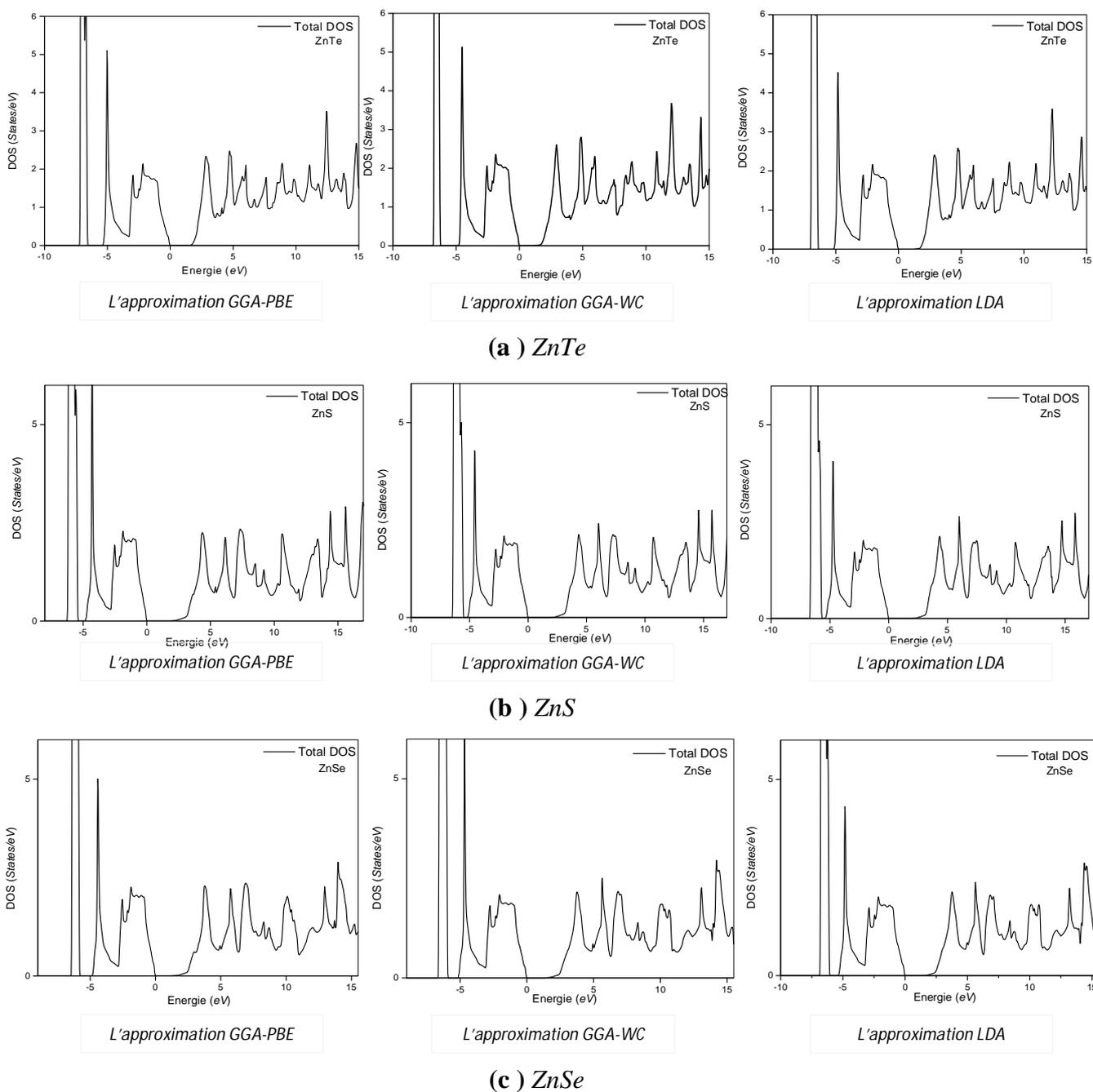
## III-1-2 Propriétés Electroniques

**Tableau (III-3)** : Calcul des différentes énergies par les différentes méthodes d'approximation comparé à d'autres résultats (eV)

<i>Méthodes</i>			<i>Les Energies (eV)</i>						
			$E_g(\Gamma^C - \Gamma^V)$	$E_g(X^C - \Gamma^V)$	$E_g(L^C - \Gamma^V)$	$E_d$	$\delta E_d$	UVBM	TVBM
<i>ZnTe</i>	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	0.938	2.360	1.690	-6.532	0.62	4.789	11.412
		GGa-WC	1.044	2.194	1.657	-6.865	0.68	5.150	11.782
		LDA	1.108	2.161	1.651	-6.910	0.70	5.374	12.047
	<i>Autre</i>	LDA[1]	1.16	2.11	1.65	-7.22	0.24	5.47-	12.12
	<i>Exp</i>	[6]	2.38	-	-	-9.84	-	-	-
<i>ZnS</i>	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	1.781	3.603	3.144	-6.060	0.92	4.858	12.688
		GGa-WC	1.834	3.326	3.106	-5.903	1.03	5.227	13.014
		LDA	1.855	3.223	3.079	-6.117	1.11	5.450	13.196
	<i>Autre</i>	LDA[4]	2.37	-	-	-	0.67	-	-
	<i>Exp</i>	[7]	3.82	-	-	-	-	-	-
<i>ZnSe</i>	<i>Notre travail</i>	GGA-PBE	1.017	3.173	2.417	-6.072	0.73	4.843	12.886
		GGa-WC	1.029	2.879	2.376	-6.484	0.81	5.178	13.206
		LDA	1.048	2.792	2.352	-6.396	0.87	5.380	13.416
	<i>Autre</i>	LDA[4]	1.79	-	-	-	0.60	-	-
	<i>Exp</i>	[7]	2.87	-	-	-	-	-	-



**Figure III- 2 :** Structure de Bande calculée par les approximations GGA-PBE, GGA-WC, LDA



**Figure III-3 :** Les densités d'état total calculé par les approximations GGA - PBE, GGA - WC, LDA

### III-1-3 Propriétés Optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique, sachons que la partie imaginaire d'un tenseur diélectrique peut être calculée à partir du calcul de la structure de bande d'un solide. Dans la limite de l'optique linéaire, dans le cas du non spin polarise et dans le cadre de l'approximation aléatoire de la phase nous pouvons utiliser les relations suivantes :

$$Im\varepsilon_{\alpha\beta}^{\{inter\}}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | P^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | P^\beta | c_k \rangle \cdot \delta(\varepsilon_{c,k} - \varepsilon_{v,k} - \omega), \quad (III.4)$$

Où  $p$  est l'élément de la matrice entre les états de bande  $\alpha$  et  $\beta$  avec un moment cristallin  $k$ . Dans l'équation (III-4)  $c_k$  et  $v_k$  représentent les fonctions d'ondes correspondantes à la bande de conduction et à la bande de valence respectivement, pour le vecteur d'onde  $k$ . L'expression de l'inter band dans les parties réelles correspondantes est obtenue par transformation *Kramers–Kronig*:

$$Re\varepsilon_{\alpha\beta}^{\{inter\}}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' Im\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (III.5)$$

Où la conductivité optique s'écrit :

$$Re\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} Im\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega). \quad (III.6)$$

Le coefficient d'extinction pour une substance particulière est la mesure de radiation électromagnétique (EM) absorbé. Si l'onde EM peut traverser facilement la matière on parle d'un faible coefficient d'extinction. Inversement si la radiation pénètre à peine la matière le coefficient d'extinction deviens important. Cependant les parties réelles et imaginaires sont en fonction de  $k(\omega)$  et  $n(\omega)$  (coefficient d'extinction, indice de réfraction), telle que :

$$n_{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) + Re\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)|}{2}}, k_{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) - Re\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)|}{2}}, \quad (III.7)$$

Donc pour ce calculs des propriétés optique on a utilise un  $k_{maille}=7500$   $k$  points (dans la première zone Brillouin).

Les calculs des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'énergie photonique et du rand de 0 à 14 eV d'où on les voix dans la figure (III-4), (III-5) et (III-6). Les valeurs maximales de la partie réelle du diélectrique sont données dans le tableau (III-4) et fonction des énergies respectives.

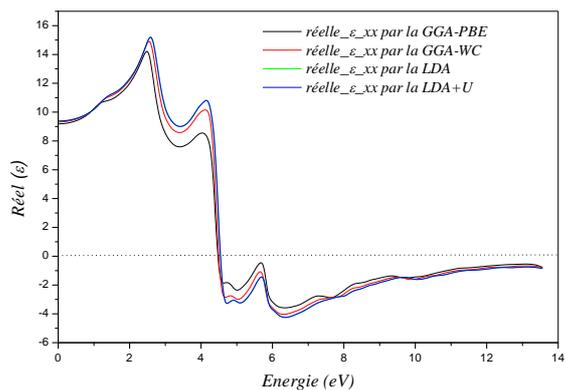
Les positions des trois pics de la partie imaginaire de la fonction du diélectrique calculée dans notre travail sont résumées dans le tableau (III-5).

**Tableau (III-4) :** Les valeurs maximales de la partie réelle du diélectrique en fonction des énergies.

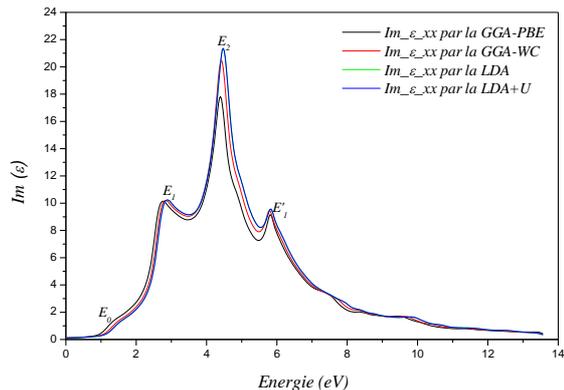
Matériaux	Méthodes d'approximation	Partie réelle		Partie Imaginaire	
		Energie (eV)	Réel ( $\epsilon$ )	Energie (eV)	Im ( $\epsilon$ )
ZnTe	GGA-PBE	2.4898	14.2152	4.3946	17.823
	GGA-WC	2.5442	14.9124	4.4218	20.4981
	LDA	2.5986	15.191	4.4762	21.3628
	LDA+U	2.5986	15.191	4.4762	21.3645
ZnS	GGA-PBE	5.5919	9.0910	5.8368	14.1603
	GGA-WC	5.5375	10.2729	5.8368	15.6553
	LDA	5.5375	10.8175	5.8368	16.5751
	LDA+U	5.5375	10.8176	5.8368	16.5751
ZnSe	GGA-PBE	3.1429	10.5541	5.2926	15.1307
	GGA-WC	3.1973	10.9943	5.2926	17.0064
	LDA	3.2245	11.2111	5.3198	17.8017
	LDA+U	3.2245	11.2111	5.3198	17.8017

**Tableau (III-5) :** Les positions des trois pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique

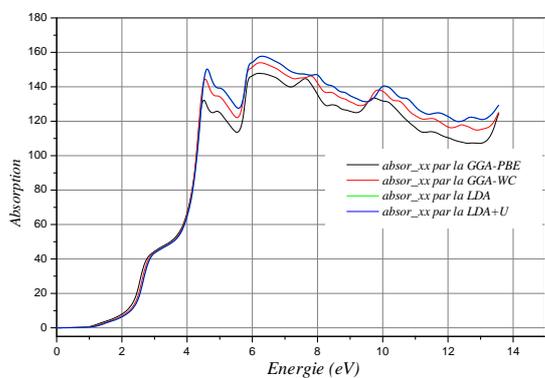
Matériaux	Méthodes	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E'_1$
ZnTe	GGA-PBE	0.938	2.7619	4.3946	5.8096
	GGA-WC	1.044	2.8436	4.4218	5.7824
	LDA	1.108	2.8980	4.4762	5.8368
	LDA+U	1.108	2.8980	4.4762	5.8368
ZnS	GGA-PBE	1.781	4.1497	5.8368	7.3606
	GGA-WC	1.834	4.2041	5.8368	7.3062
	LDA	1.855	4.2313	5.8368	7.30262
	LDA+U	1.855	4.2313	5.8368	7.3062
ZnSe	GGA-PBE	1.017	3.4422	5.2926	6.9253
	GGA-WC	1.029	3.4966	5.2926	6.8708
	LDA	1.048	3.5238	5.3198	6.8980
	LDA+U	1.048	3.5238	5.3198	6.8980



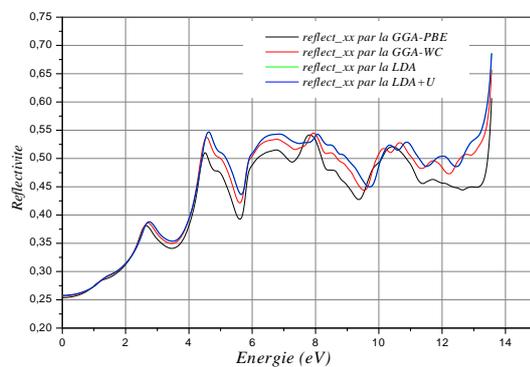
(a) : La partie réelle de la fonction du diélectrique pour le ZnTe par les différentes méthodes



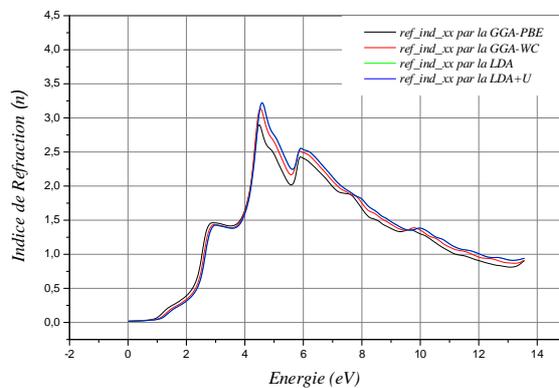
(b) : La partie Imaginaire de la fonction du diélectrique pour le ZnTe par les différentes méthodes



(c) : Coefficient d'absorption pour le ZnTe par les différentes méthodes d'approximation

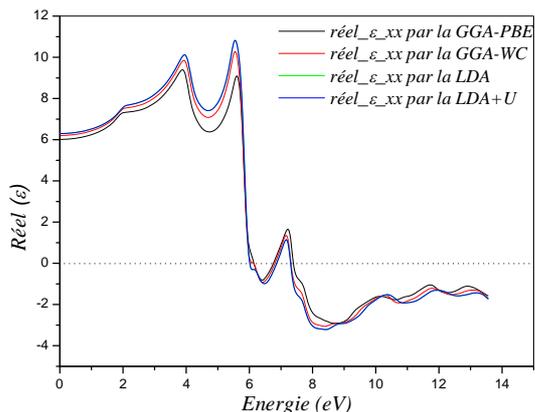


(d) : Coefficient de réfraction pour le ZnTe par les différentes méthodes d'approximation

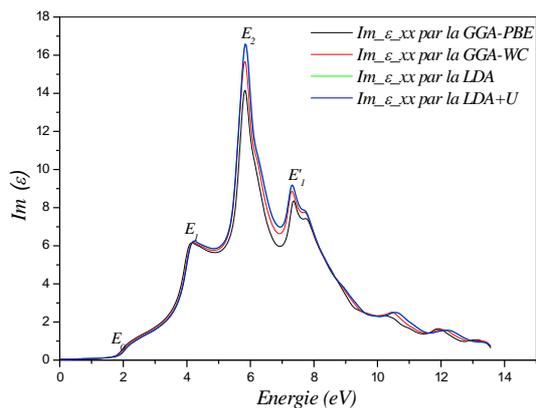


(e) : Indice de réfraction pour le ZnTe par les différentes méthodes d'approximation

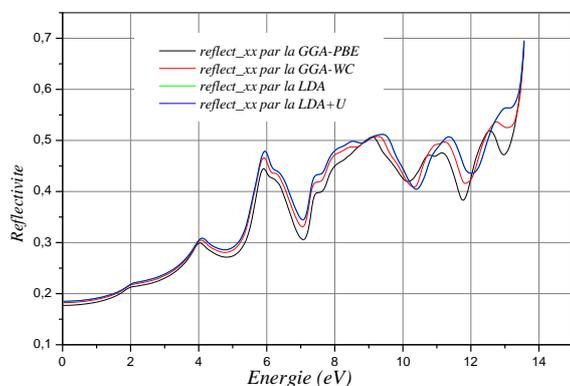
**Figure III-4** : Propriétés Optique de ZnTe pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)



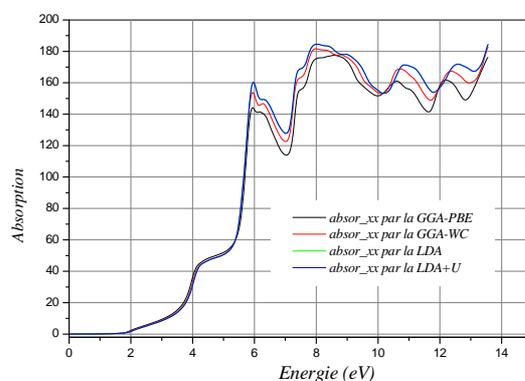
(a) : La partie réelle de la fonction du diélectrique pour le ZnS par les différentes méthodes



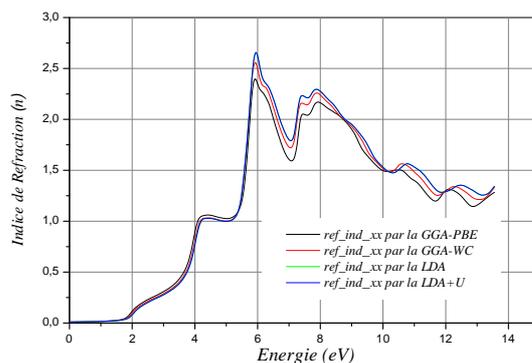
(b) : La partie Imaginaire de la fonction du diélectrique pour le ZnS par les différentes méthodes



(c) : Coefficient de réfraction pour le ZnS par les différentes méthodes d'approximation

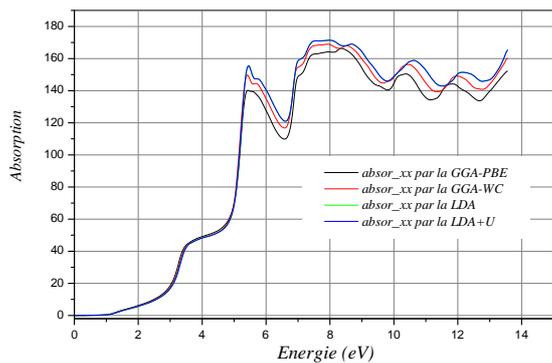


(d) : Coefficient d'absorption pour le ZnS par les différentes méthodes d'approximation

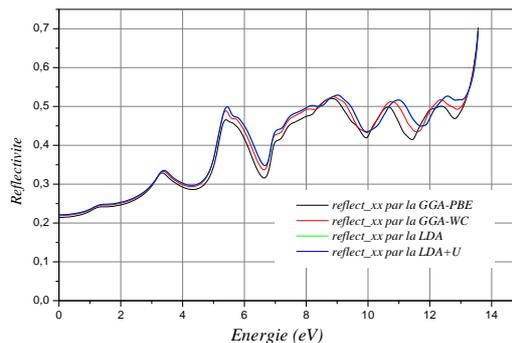


(e) : Indice de réflexion pour le ZnS par les différentes méthodes d'approximation

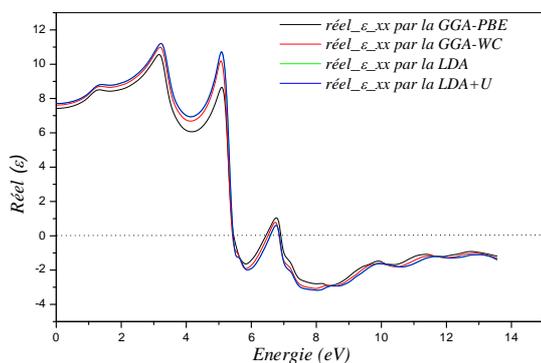
**Figure III-5** : Propriétés Optiques de ZnS pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)



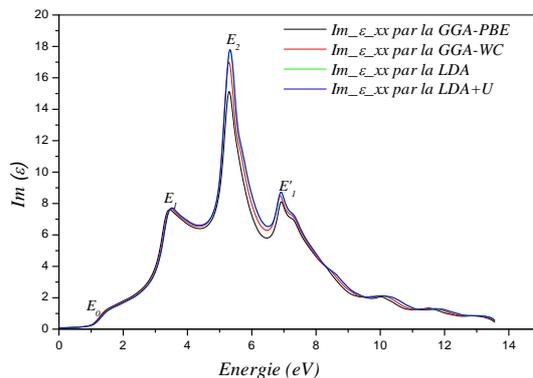
(a) : La partie réelle de la fonction du diélectrique pour le ZnSe par les différentes méthodes



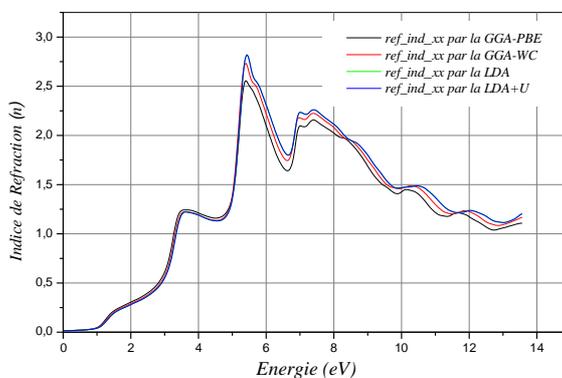
(b) : La partie Imaginaire de la fonction du diélectrique pour le ZnSe par les différentes méthodes



(c) : Coefficient d'absorption pour le ZnSe par les différentes méthodes d'approximations



(d) : Coefficient de réfraction pour le ZnSe par les différentes méthodes d'approximations



(e) : Indice de réflexion pour le ZnSe par les différentes méthodes d'approximations

**Figure III-6** : Propriétés Optiques du ZnSe pour les différentes approximations (GGA-PBE, GGA-WC, LDA)

## III-2 Propriétés Structural, Électroniques et Optiques des alliages à base de Zinc

### III-2-1 Propriétés structurales

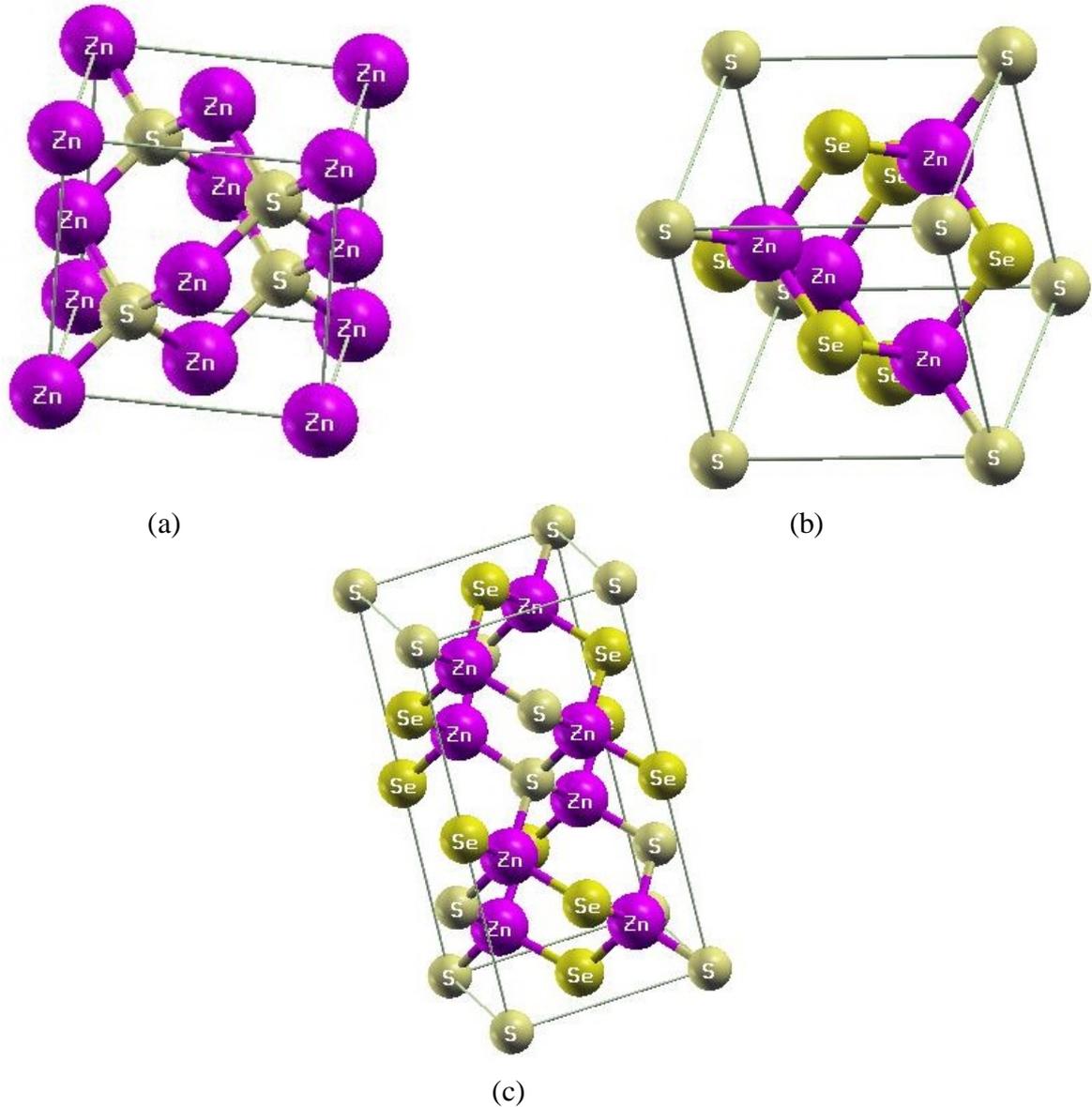
Nous avons vu dans la partie précédente une comparaison entre des différentes fonctionnelles pour des matériaux binaires à base de Zinc ou on a conclu que celle introduite par Wu-Cohen donne des meilleures approches par rapport aux autres tels la *LDA* ou la *GGA-PBE*.

Dans cette partie nous allons étudier et comparer les fonctionnelles de l'Approximation du Gradient Généralisé (*GGA*) avec ces différentes variantes *GGA-PBE*, *GGA-WC* et la *GGA-EV* appliquées à des alliages à base de Zinc pour différentes concentrations tels  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  afin de mieux confirmer notre théorie en utilisant le code *Wien2k-2009*[8]. Le code permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT.

Les calculs sont performés par le paramètre de convergence  $R_{MT} k_{max}=8$  qui correspond à l'énergie de stabilité. D'autres valeurs de paramètres sont  $G_{max} = 10$  (le maximum des ondes planes utilisées).  $R_{MT}(Zn) = 2.5$  a.u,  $R_{MT}(Te) = 2.33$  a.u,  $R_{MT}(S) = 1.638$  a.u et  $R_{MT}(Se)=2.0$  a.u. Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de  $10^{-4}$  Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à  $-6$  Ry.

La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation (III.2).

La structure cristalline des alliages ternaires de  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  ont été modélisés pour des concentrations sélectionnées tel que  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ . Les positions atomiques ont été relaxées par les forces s'appliquant sur les noyaux. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de *Murnaghan Bish*[3] définie par l'équation (III.1) à fin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression. Les valeurs des propriétés structurales obtenues par rapport aux précédents résultats expérimentaux et théoriques sont illustrées dans le tableau (III-6). Nous pouvons voir que la *GGA-WC* donne des résultats plus précis pour les paramètres de maille par rapport à celle obtenue par la *GGA-PBE*.



**Figure III-7 :** Représentation des différentes structures des composants utilisés  
 a- Structure Zinc Blende, b- structure Luzonite, c- Structure Chalcopyrite

La variation des paramètres de maille et du module de compression en fonction de la concentration  $x$  des alliages sont illustrées dans la Figure (III-8), montrant des paramètres s'inclinant vers le bas qui simulent l'effet de désordre dans les alliages. Ce résultat consolide les études théoriques et expérimentales rapportées sur des alliages semi-conducteurs montrant la violation de la loi de Vegard.

$$P(x)^{ABC} = x \cdot P^{AB} + (1 - x) \cdot P^{AC} - bx(1 - x) \quad (\text{III-8})$$

Où  $b$  est le paramètre de courbure (Bowling) de la quantité physique  $P$  [9]. Le calcul du module de compression des différents alliages montrent que ces augmente avec la variation

des compositions de  $S$  et  $Se$  respectivement dans  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  comme il est illustré dans la figure (III-8). La déviation de la Loi de Vegard est due au désaccord des paramètres de maille entre les composés de base formant des alliages ternaires. Nous avons conclu que les valeurs les plus élevées du module volumique  $74.867\text{GPa}$ ,  $71.667\text{GPa}$  et  $68.826\text{GPa}$  obtenu pour  $ZnS_{0.75}Se_{0.25}$ ,  $ZnS_{0.50}Se_{0.50}$  et  $ZnS_{0.25}Se_{0.75}$  respectivement par exemple, impliquent qu'il y a les composés relativement moins compressibles. Nous remarquons que la compressibilité dans ces alliages diminue avec l'augmentation  $x$  de  $S$  ou de  $Se$  ce qui donne une allure de module de compressibilité de bas en haut :  $ZnS_{0.25}Se_{0.75} < ZnS_{0.50}Se_{0.50} < ZnS_{0.75}Se_{0.25}$ . Une amélioration est également obtenue au sein de  $GGA-WC$  par rapport à la  $GGA-PBE$ .

**Tableau (III-6-a):** Paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et la dérivée de la pression  $B'$  ( $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ )

$x(S)$	Méthode	$a_0$ (Å <sup>0</sup> )	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	
	Notre travail	GGA-PBE	5.7900	-	-	59.0175	6.5357
		GGA-WC	5.7014	-	-	67.9590	5.7687
0(S)	Autres calculs	5,674 <sup>a</sup>	-	-	63.9 <sup>f</sup>	3.8 <sup>f</sup>	
		5,743 <sup>a</sup> , 5,801 <sup>b</sup>	-	-	59.58 <sup>b</sup> ,	-	
		Exp.	5.6810	-	-	62.5 <sup>c</sup>	-
0.25	Notre travail	GGA-PBE	5.6900	-	-	60.1026	4.3560
		GGA-WC	5.5981	-	-	68.8256	4.4246
0.5	Notre travail	GGA-PBE	5.6147	1.9954	0.2333	62.8480	4.1152
		GGA-WC	5.5229	1.9952	0.2328	71.6673	4.8150
	Autres calculs	-	1,99 <sup>d</sup>	0,267 <sup>d</sup>	-	-	
0.75	Notre travail	GGA-PBE	5.5491	-	-	67.4093	4.7878
		GGA-WC	5.4734	-	-	74.8669	4.8649
1	Notre travail	GGA-PBE	5.5336	-	-	74.8509	3.7839
		GGA-WC	5.4463	-	-	80.3789	3.4328
	Autres calculs	5.392 <sup>a</sup>	-	-	-	-	
		5.475 <sup>a</sup>	-	-	76.45 <sup>b</sup>	3.5 <sup>f</sup>	
		5.451 <sup>a</sup>	-	-	77.3 <sup>e</sup>	-	
		5.558 <sup>b</sup>	-	-	-	-	
Exp.	5.417	-	-	76.9 <sup>c</sup>	-		

a: [9], b: [10], c:[11], d:[12], e:[13] f[4]

**Tableau (III-6-b):** Paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et la dérivée de la pression  $B'$  ( $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ )

$x(S)$	Méthode	$a_0$ (Å <sup>0</sup> )	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	
	Notre travail	GGA-PBE	6.2331	-	-	44.8682	2.8526
		GGA-WC	6.1241	-	-	50.5554	4.4461
0(S)	Autres calculs	6.043 <sup>a1</sup>	-	-	54.18 <sup>a1</sup>	4.11 <sup>a1</sup>	
		6.049 <sup>b1</sup>	-	-	-	-	
		Exp.	6.089 <sup>a1</sup>	-	-	50.9 <sup>a1</sup>	5.04 <sup>a1</sup>
0.25	Notre travail	GGA-PBE	6.0527	-	-	47.8840	-
		GGA-WC	5.9492	-	-	55.9315	4.9669
0.5	Notre travail	GGA-PBE	5.8894	1.9890	0.2433	52.3504	-
		GGA-WC	5.7918	1.9896	0.2511	62.6158	4.3068
	Autres calculs	-	-	-	-	-	
0.75	Notre travail	GGA-PBE	5.7016	-	-	60.1344	-
		GGA-WC	5.6131	-	-	70.5196	4.6064
1	Notre travail	GGA-PBE	5.5336	-	-	74.8509	3.7839
		GGA-WC	5.4463	-	-	80.3789	3.4328
	Autres calculs	5.392 <sup>a</sup>	-	-	-	-	
		5.475 <sup>a</sup>	-	-	76.45 <sup>b</sup>	3.5 <sup>f</sup>	
		5.451 <sup>a</sup>	-	-	77.3 <sup>e</sup>	-	
		5.558 <sup>b</sup>	-	-	-	-	
Exp.	5.417	-	-	76.9 <sup>c</sup>	-		

a: [9], b: [10], c:[11], e:[13], a1[1], b[2], f[4]

**Tableau (III-6-c):** Paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  et la dérivée de la pression  $B'$  ( $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ )

$x(\text{Se})$	Méthode	$a_0$ ( $\text{Å}^0$ )	$c/a$	$U$	$B$ (GPa)	$B'$	
	Notre travail	GGA-PBE	6.2331	-	-	45.8682	2.8526
		GGA-WC	6.1241	-	-	50.5554	4.4461
0(S)	Autres calculs	6.04 <sup>a1</sup>	-	-	54.18 <sup>a1</sup>	4.11 <sup>a1</sup>	
		6.049 <sup>b1</sup>	-	-	-	-	
	Exp.	6.089 <sup>a1</sup>	-	-	50.9 <sup>a1</sup>	5.04 <sup>a1</sup>	
0.25	Notre travail	GGA-PBE	5.1009	-	-	44.1004	-
		GGA-WC	5.9910	-	-	54.0915	5.8025
0.5	Notre travail	GGA-PBE	5.9943	1.9978	0.2468	48.9401	-
		GGA-WC	5.8895	1.9956	0.2511	57.7003	5.6312
	Autres calculs	-	-	-	-	-	
0.75	Notre travail	GGA-PBE	5.8860	-	-	53.3531	-
		GGA-WC	5.7867	-	-	61.2756	4.9334
1	Notre travail	GGA-PBE	5.7900	-	-	59.0175	6.5357
		GGA-WC	5.7014	-	-	67.9590	5.7687
	Autres calculs	5,674 <sup>a</sup>	-	-	63.9 <sup>f</sup>	3.8 <sup>f</sup>	
		5,743 <sup>a</sup> , 5,801 <sup>b</sup>	-	-	59.58 <sup>b</sup> ,	-	
	Exp.	5.6810	-	-	62.5 <sup>c</sup>	-	

a: [9], b: [10], c:[11], e:[13], a1[1], b[2], f[4]

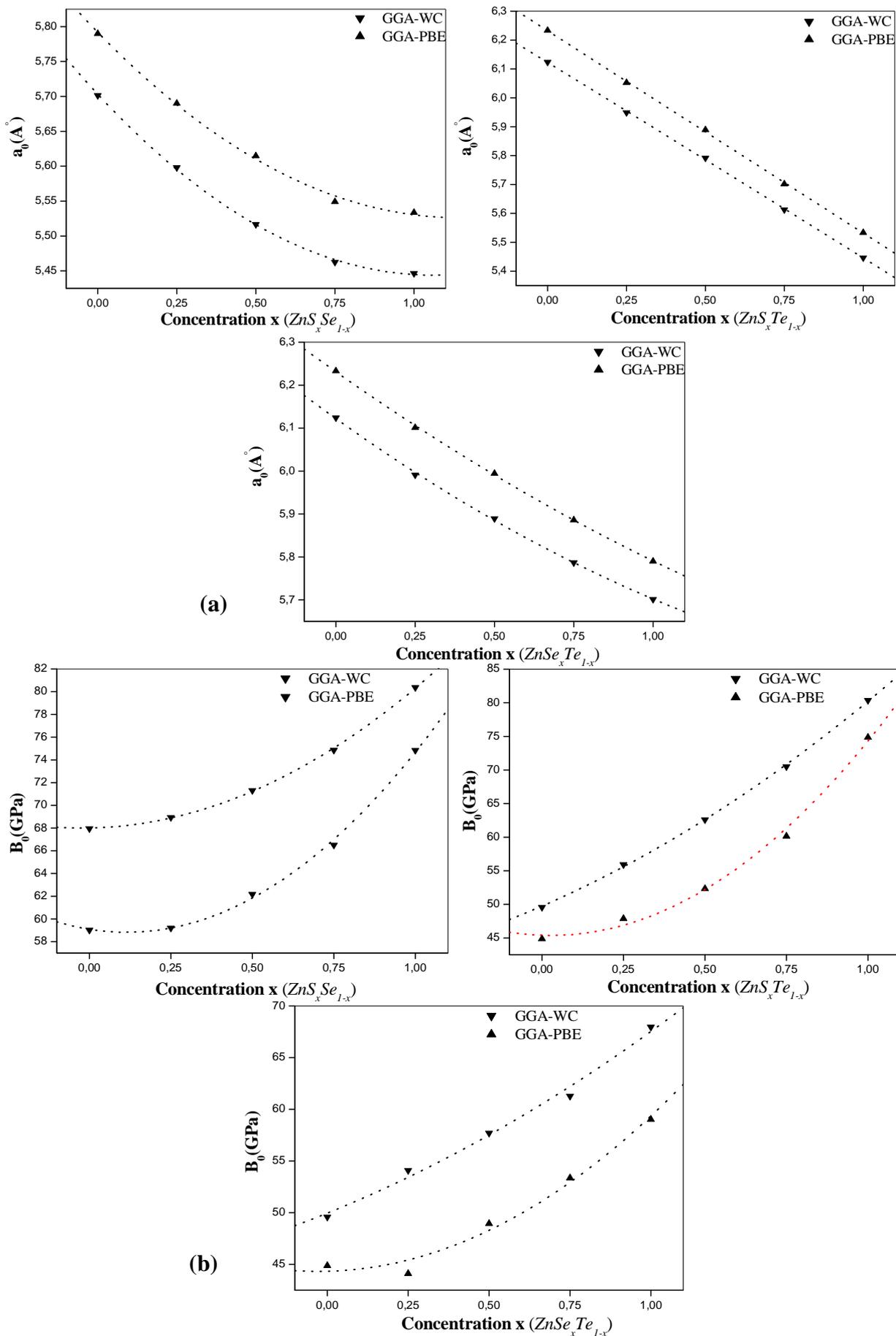


Figure III-8: calcul des variations de : a) paramètres de mail ( $a_0$ ) et b) module de compression en fonction de la concentration  $x$  des différents alliages étudiés

### III-2-2 Propriétés Electroniques

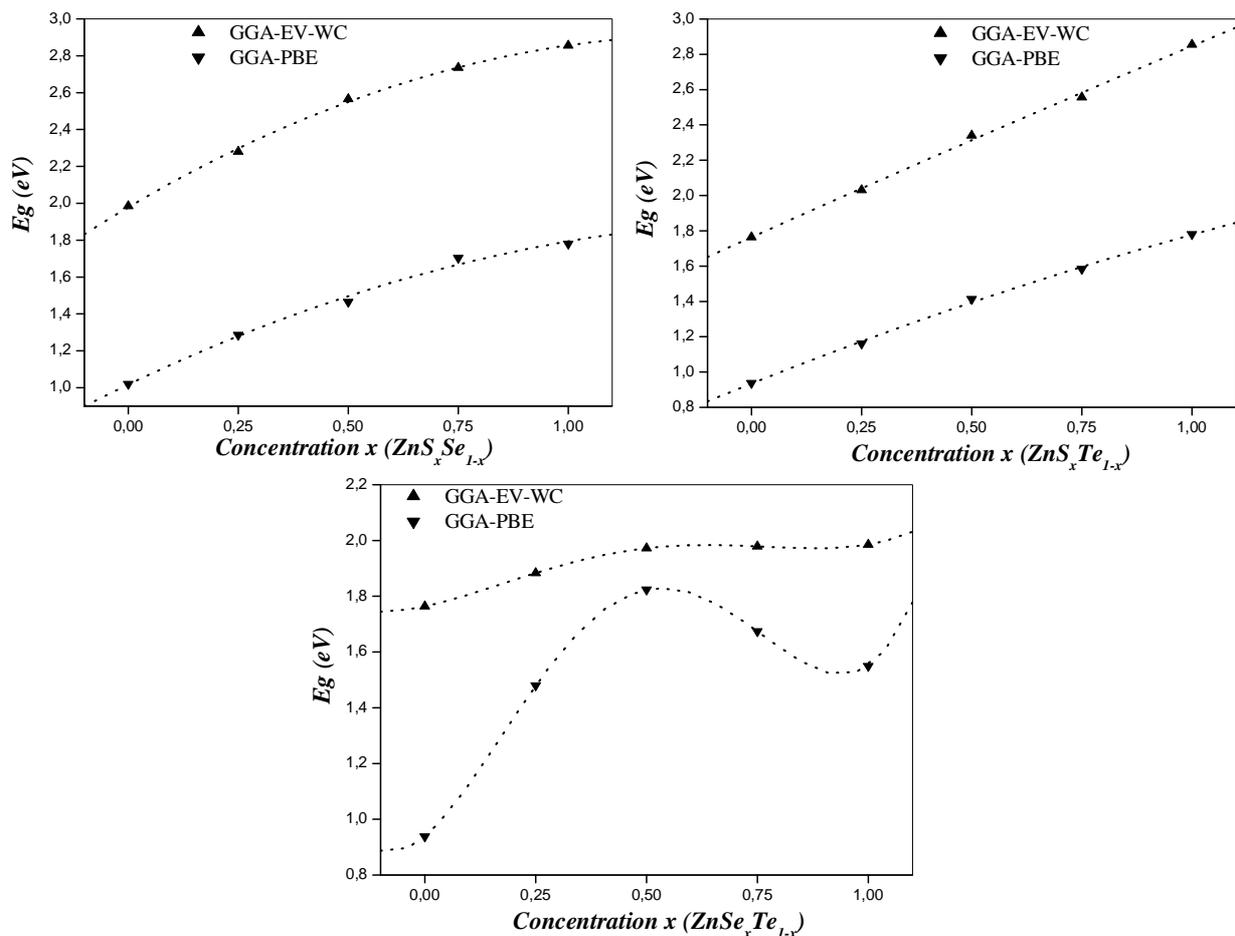
Comme nous l'avons déjà vu, nous pouvons dire que le WC donne des résultats plus précis sur la structure de bande, que la PBE. Pour illustrer cela, nous avons calculé les structures de bande des binaires  $ZnS$ ,  $ZnSe$  et  $ZnTe$  avec les variantes de la de GGA suivantes: PBE, WC et WC\_EV. Les structures de bande d'énergie calculées par les approximations PBE et WC ont été sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales, alors que celles obtenues par l'approximation WC\_EV montrent une nette amélioration pour les structures de bande. Le résultat intéressant dans cette étape, c'est que les sous-estimations relatives des bandes ont été obtenues en utilisant la WC\_EV pour tous les composés binaires étudiés. Par conséquent, ce second mécanisme est appliqué ensuite pour les alliages ternaires. En fait, nous avons calculé la structure de bande des alliages ternaires en utilisant la EV en utilisant les paramètres de maille d'équilibre pour des concentrations de  $x=0,25$ ,  $0,5$  à  $0,75$  obtenu à partir de l'approximation de WC. Les structures de bandes électroniques calculées suivant les points de symétrie de la zone de Brillouin donnent le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point de symétrie  $\Gamma$ . Les calculs des énergies de gaps des différentes alliages ternaire sont illustrées sur dans le tableau (III-7).

**Tableau (III-7) :** Calculs des énergies de gaps des différents alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$

	$x$	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$		Expérimental	Calculer
		GGA-PBE	GGA-EV		
$ZnS_xSe_{1-x}$	0.00	1.020	1.985	2.87 <sup>a</sup>	1.79 <sup>b</sup> , 1.79 <sup>c</sup> , 2.28 <sup>d</sup>
	0.25	1.286	2.300	-	2.70 <sup>d</sup>
	0.50	1.465	2.497	-	3.03 <sup>d</sup>
	0.75	1.704	2.735	-	3.07 <sup>d</sup>
	1.00	1.780	2.850	3.82 <sup>a</sup>	2.37 <sup>b</sup> , 3.68 <sup>e</sup> , 3.12 <sup>d</sup>
$ZnSTe$	0.00	0.938	1.764	2.38 <sup>f</sup>	1.16 <sup>g</sup>
	0.25	1.961	2.030	-	-
	0.50	1.412	2.340	-	-
	0.75	1.583	2.556	-	-
	1.00	1.780	2.850	3.82 <sup>a</sup>	2.37 <sup>b</sup> , 3.68 <sup>e</sup> , 3.12 <sup>d</sup>
$ZnSeTe$	0.00	0.938	1.764	2.38 <sup>f</sup>	1.16 <sup>g</sup>
	0.25	1.483	1.884	-	-
	0.50	1.823	1.973	-	-
	0.75	1.674	1.979	-	-
	1.00	1.549	1.985	2.87 <sup>a</sup>	1.79 <sup>b</sup> , 1.79 <sup>c</sup> , 2.28 <sup>d</sup>

a:[6], b:[22]:LDA, c:[23], d:[24]:GGA-PBE, e:[25], f[5]partie1, g[1]partie1

Dans la figure (III-9), nous avons illustré les variations gap d'énergie calculée par rapport aux fonctionnelle *PBE* et *WC* en fonction de la composition  $x$  de ces alliages. Un comportement non linéaire apparait clairement ce qui donne un archer non négligeable. Cette non-linéarité observée dans les alliages semi-conducteurs est originaire de la non-linéarité de la structure de bande en fonction des potentiels électroniques. Bernard et Zunger ont étudié l'origine physique de cette non-linéarité et ils ont conclu de leurs approches, que de courbure est originaire de trois contributions bVD, bCE et bSR, respectivement par la relaxation structurale, échange de charge et déformation de volume. Cette approche a été largement utilisée par plusieurs auteurs [14]. Dans les alliages semi-conducteurs comme  $ZnS_xSe_{1-x}$ , la relaxation structurale (bSR) est importante. La raison est que les niveaux d'énergie atomiques  $p$  passer de *S*, *Se* et *Te* céder à la réduction de la bande interdite. Par conséquent, le paramètre de courbure augmente. Nos calculs des paramètres de courbure sont obtenus par un ajustement quadratique et qui sont résumés dans le tableau (III-8) pour *PBE* et *WC\_EV*. Nous remarquons clairement que le *WC\_EV* donne des résultats plus précis.



**Figure III-9:** La variation de l'énergie de gap ( $\Gamma$ ) en fonction de la concentration  $x$  pour les différents alliages

### III-2-3 Propriétés Optiques

Les propriétés optiques linéaires des alliages semi-conducteurs  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  ont été étudiées expérimentalement et théoriquement [12, 15-17]. Mais à notre connaissance, aucun paramètre de courbure n'a été étudié. Notre objectif est de présenter, dans ce travail, comment les propriétés optiques peuvent se comporter en fonction de la composition de  $S$  et  $Se$ . Les paramètres de courbure sont déterminés aussi bien en ce qui concerne les principales transitions excitées. Ce résultat est intéressant pour l'exploitation des semi-conducteurs dans des dispositifs optoélectroniques à cause de la dépendance de l'indice de réfraction avec la bande interdite de l'énergie. La propriété optique de principe à déterminer est la  $\epsilon(\omega)$  de la fonction diélectrique qui est indispensable dans l'identification des diverses transitions inter bandes dans les semi-conducteurs (les transitions inter-bandes ne sont pas importantes). La partie imaginaire de la fonction diélectrique est donnée par :

$$\epsilon_2(\omega) = Im\epsilon_{\alpha\beta}^{(inter)}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \quad (III-9)$$

Où  $\langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle$  et  $\langle v_k | p^\beta | c_k \rangle$  sont les éléments de la matrice qui correspond a les directions  $\alpha$  et  $\beta$  du Crystal.

La partie réel  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique et calculer a partir de  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de *Kramers-Kronig* déterminer par l'équation suivant :

$$\epsilon_1(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (III-10)$$

Le calcul de la fonction diélectrique a montré qu'il peut être caractérisé par les quatre pics qui représentent l'énergie. Les valeurs sont données dans le tableau (III-8) et illustrée dans les figures (III-10), (III-11) et (III-12). La variation des différentes propriétés optiques en fonction de  $S$  et  $Se$  respectivement sur les alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  sont obtenues à partir des approximations *PBE* et *WC\_EV*. La comparaison des résultats théoriques obtenus avec l'expérimentale montre une bonne approche. Les paramètres de courbure sont déduits pour tous ces propriétés. Nous avons évalué les paramètres de courbure pour les grandeurs de la fonction diélectrique statique à fréquence nulle  $\epsilon(0)$  de sa variation par rapport à  $S$  et  $Se$  respectivement pour les alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  différent de 0,5 telle que nous montrons sur les Figure (III-10 b), (III-11 b) et (III-12 b). Les  $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ ,  $ZnS_{0.5}Te_{0.5}$  et  $ZnSe_{0.5}Te_{0.5}$  cristallisent dans le groupe d'espace (I-42d) ses composantes

indépendantes de processus de fonction statique diélectrique, donc, afin de les comparer avec les autres alliages de composition  $x$  différente de 0.5, nous avons utiliser l'équation suivante:

$$\varepsilon_1(\omega) = [\varepsilon_{1xx}(\omega) + \varepsilon_{1yy}(\omega) + \varepsilon_{1zz}(\omega)]/3 \quad (\text{III-11})$$

L'indice de réfraction  $n$  est un paramètre physique important dans l'interaction atomique. D'où la fonction diélectrique et déterminer par:

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III-12})$$

Autres propriétés optiques telles que la réflectivité, coefficient d'absorption et de conductivité optique sont déduites des équations ci-dessus. Nous avons tracé ces écarts par rapport à la composition de  $S$  et  $Se$  dans les Figures (III-10, III-11 et III-12 (c,d,e,f)). Comme il est illustré, le  $WC_{EV}$  donne des valeurs plus précises par rapport à l'approximation de  $PBE$ . Nous observons un comportement non linéaire et les paramètres de courbure sont résumés au tableau (III-9). Les résultats  $WC_{EV}$  du coefficient d'absorption et la conductivité optique montrent un comportement non linéaire au voisinage de  $S$  et  $Se$  respectivement pour les alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  séparés par le biais du troisième ordre donnant lieu à des paramètres de courbure important pour ces propriétés. Cela indique que le coefficient d'absorption et la conductivité optique sont plus sensibles à la composition de  $S$  et  $Se$  respectivement pour les alliages  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$  et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  que d'autre étude des propriétés physiques. Nous avons comparé nos paramètres physiques avec des données théoriques et expérimentales disponibles. Pour certaines propriétés, aucune comparaison n'est faite en raison de l'absence dans les données à notre niveau. Il faut alors confirmation nos résultats avec les travaux futurs.

**Tableau (III-8-a):** Les valeurs de pics de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés ( $ZnS_xSe_{1-x}$ )

S(x)	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E'$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$	Critical value					
									$\epsilon_2(0)$ $10^{-1}$	$K$ $10^{-2}$	$\epsilon(0)$	$\sigma$ (1/Ohm Cm)	$\alpha$ $10^2$	
0,00	PBE	1.619	2.843	4.204	5.619	7.143	6.8588	2.6189	0.2001	0.5704	1.0890	6.859	0.1044	0.1502
	EV	2.027	3.134	4.394	6.082	7.578	5.7611	2.4002	0.1696	0.4348	0.9058	5.761	0.0796	0.1249
		2.80 <sup>a</sup>	4.60 <sup>b</sup>	5.00 <sup>c</sup>	7.20 <sup>a</sup>	8.73 <sup>a</sup>	5.75 <sup>a</sup>	2.398 <sup>a</sup>	0.198 <sup>f</sup>	-	-	6.35 <sup>f</sup>	-	-
	Other	2.70 <sup>b</sup>	4.20 <sup>c</sup>	5.20 <sup>b</sup>	7.05 <sup>c</sup>	9.13 <sup>c</sup>	6.66 <sup>d</sup>	2.39 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	-
0,25	PBE	1.374	2.734	4.041	5.428	7.197	6.7401	2.5962	0.1970	0.6741	1.1572	6.740	0.1100	0.1596
	EV	2.272	3.388	4.802	6.326	7.741	5.5046	2.3462	0.1619	0.3804	0.8107	5.505	0.0696	0.1118
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.175 <sup>f</sup>	-	-	5.95 <sup>f</sup>	-	-
0,50	PBE	1.292	2.762	4.095	5.592	7.387	6.4901	2.5476	0.1932	0.5433	1.0660	6.490	0.1036	0.1519
	EV	1.918	3.850	4.857	6.435	8.014	5.3423	2.3113	0.1568	0.3521	0.7616	5.342	0.0644	0.1067
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.169 <sup>f</sup>	-	-	5.65 <sup>f</sup>	-	-
0,75	PBE	1.238	2.898	4.532	5.945	7.442	6.2997	2.4759	0.1803	0.4789	0.9671	6.300	0.0877	0.1334
	EV	1.891	3.877	5.129	6.653	8.041	5.0681	2.2512	0.1481	0.3165	0.7029	5.068	0.0579	0.0969
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.160 <sup>f</sup>	-	-	5.45 <sup>f</sup>	-	-
1,00	PBE	1.156	2.272	3.823	5.456	7.632	6.2258	2.4952	0.1830	0.5936	1.1895	6.226	0.1086	0.1641
	EV	1.864	4.095	5.156	6.707	8.123	4.8548	2.2034	0.1411	0.2947	0.6690	4.855	0.0539	0.0922
	Other	3.70 <sup>e</sup>	5.13 <sup>a</sup>	5.81 <sup>b</sup>	7.45 <sup>c</sup>	9.16 <sup>a</sup>	5.00 <sup>j</sup>	2.249 <sup>a</sup>	0.135 <sup>f</sup>	-	-	5.23 <sup>f</sup>	-	-
		3.70 <sup>i</sup>	4.98 <sup>c</sup>	6.22 <sup>c</sup>	7.71 <sup>a</sup>	9.13 <sup>b</sup>	5.53 <sup>d</sup>	2.22 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	-

a:[18]: LDA, b:[19]:LDA, c:[19]: Exp, d:[20]: Calcul., e:[21]: Exp, f:[22]: GGA-PBE-EV, i:[23]: Exp, j:[20]: Exp

**Tableau (III-8-b):** Les valeurs de pics de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés ( $ZnS_xTe_{1-x}$ )

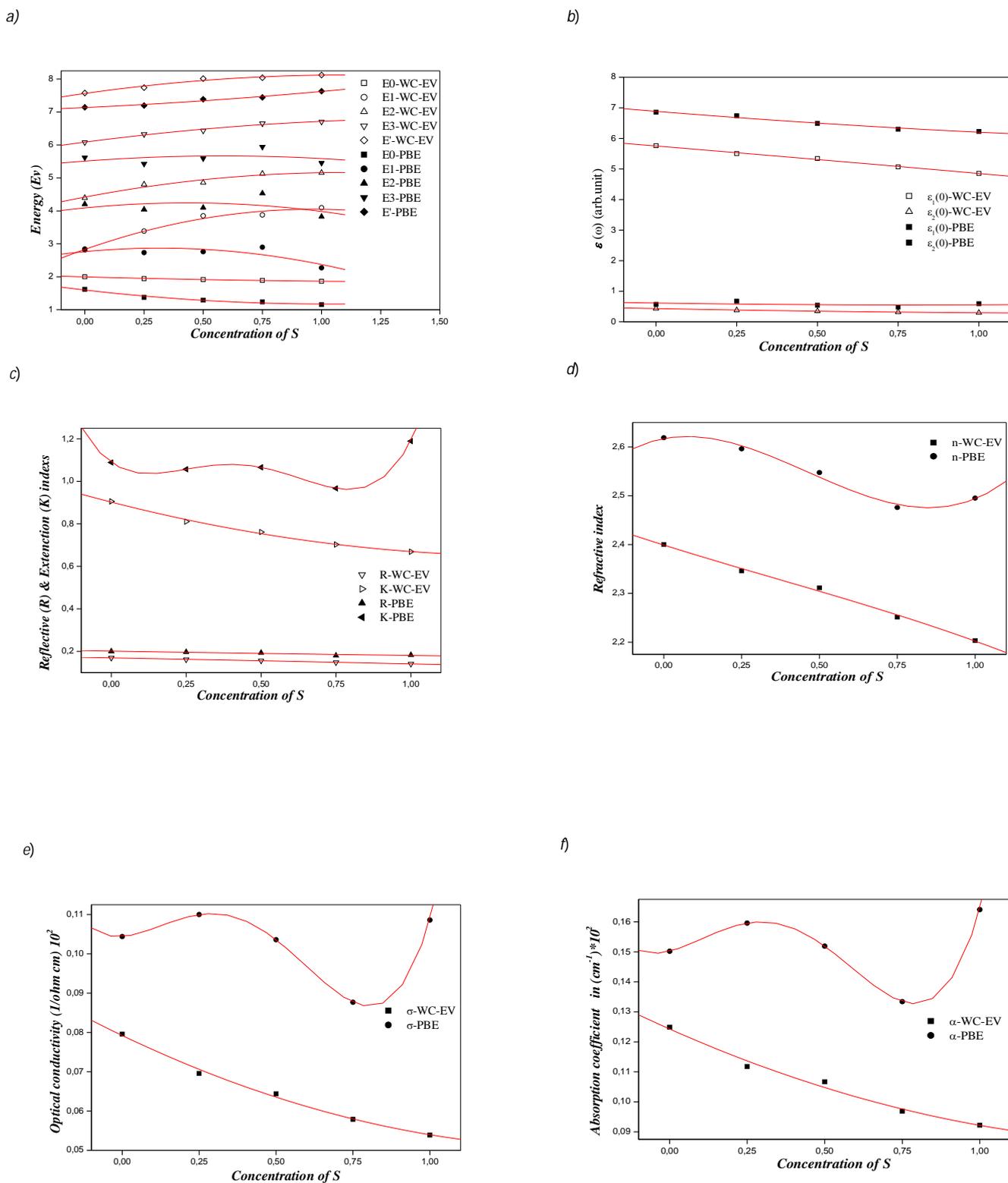
S(x)		E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E'	$\epsilon_1(0)$	n(0)	R(0)	Critical value				
										$\epsilon_2(0)$ 10 <sup>-1</sup>	K 10 <sup>-2</sup>	$\epsilon(0)$	$\sigma$ (1/Ohm Cm)	$\alpha$ 10 <sup>2</sup>
0,00	PBE	0.966	3.4695	4.3674	5.8368	8.7212	8.8002	2.9665	0.2458	0.1071	1.8059	8.800	0.1962	0.2491
	EV	1.764	3.6871	4.9388	6.2994	9.0206	7.1578	2.6754	0.2078	0.6746	1.2607	7.161	0.1235	0.1739
	Autr	1.16 <sup>g</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	PBE	1.961	3.4694	4.7756	5.9729	9.2383	8.1894	2.8617	0.2324	0.9067	1.5841	8.193	0.1656	0.2185
	EV	2.030	3.4966	4.0953	5.3742	6.4082	6.6425	2.5773	0.1944	0.5705	1.1078	6.645	0.1045	0.1528
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,50	PBE	1.412	3.4150	4.9389	6.4627	9.5376	7.3132	2.7043	0.2117	0.7075	1.3082	7.316	0.1295	0.1805
	EV	2.340	4.1768	5.0477	5.5919	7.0069	5.9883	2.4471	0.1762	0.4603	0.9405	5.991	0.0847	0.1297
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	PBE	1.5646	3.8776	5.2654	5.728	9.9457	6.6589	2.5806	0.1948	0.5855	1.1494	6.662	0.1072	0.1565
	EV	2.556	5.2109	5.9729	6.3538	7.4967	5.4532	2.3352	0.1603	0.3767	0.8066	5.456	0.0689	0.1113
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,00	PBE	1.156	2.272	3.823	5.456	7.632	6.2258	2.4952	0.1830	0.5936	1.1895	6.226	0.1086	0.1641
	EV	1.864	4.095	5.156	6.707	8.123	4.8548	2.2034	0.1411	0.2947	0.6690	4.855	0.0539	0.0922
	Other	3.70 <sup>e</sup> 3.70 <sup>i</sup>	5.13 <sup>a</sup> 4.98 <sup>c</sup>	5.81 <sup>b</sup> 6.22 <sup>c</sup>	7.45 <sup>c</sup> 7.71 <sup>a</sup>	9.16 <sup>a</sup> 9.13 <sup>b</sup>	5.00 <sup>j</sup> 5.53 <sup>d</sup>	2.249 <sup>a</sup> 2.22 <sup>e</sup>	0.135 <sup>f</sup> -	- -	- -	5.23 <sup>f</sup> -	- -	- -

a:[18]: LDA, b:[19]:LDA, c:[19]: Exp, d:[20]: Calcul., e:[21]: Exp, f:[22]: GGA-PBE-EV, i:[23]: Exp, j:[20]: Exp,g:[1]

**Tableau (III-8-c):** Les valeurs de pics de la fonction diélectrique  $\epsilon_2(\omega)$ , paramètres optique statique et la valeur critique des paramètres optiques des alliages étudiés ( $ZnSe_xTe_{1-x}$ )

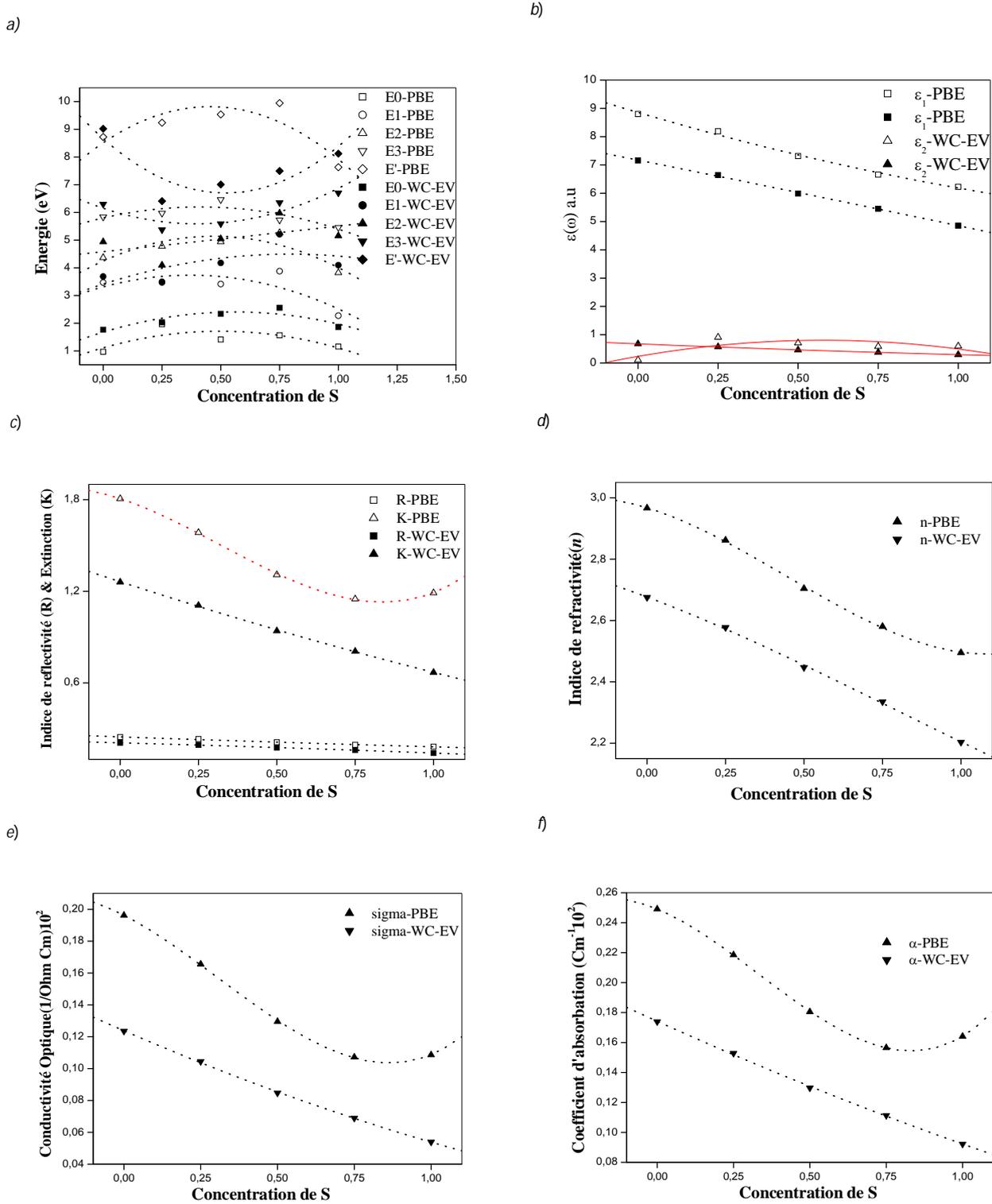
Se(x)		E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	$\epsilon_1(0)$	n(0)	R(0)	Critical value				
										$\epsilon_2(0)$ 10 <sup>-1</sup>	K 10 <sup>-2</sup>	$\epsilon(0)$	$\sigma$ (1/Ohm Cm)	$\alpha$ 10 <sup>2</sup>
0.00	PBE	0.966	3.4695	4.3674	5.8368	8.7212	8.8002	2.9665	0.2458	0.1071	1.8059	8.800	0.1962	0.2491
	EV	1.764	3.6871	4.9388	6.2994	9.0206	7.1578	2.6754	0.2078	0.6746	1.2607	7.161	0.1235	0.1739
	Autr	1.16 <sup>g</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	PBE	1.1564	2.4354	4.6395	6.0545	10.236	7.8867	2.8261	0.2278	0.7318	1.2618	7,887	0.1306	0.1741
	EV	1.884	4.0409	5.1293	6.4899	8.0954	6.9023	2.6272	0.2013	0.6167	1.1737	6,903	0.1129	0.1619
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,50	PBE	1.7823	3.1973	5.0749	6.6532	8.3403	7.7182	2.7781	0.2265	0.7479	1.1972	7,719	0.1219	0.1651
	EV	1.973	3.9321	5.4286	6.8164	8.4219	6.5266	2.5547	0.1913	0.5584	1.0884	6,527	0.1005	0.1482
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,75	PBE	1.5919	4.6395	5.2654	5.9185	6.8981	7.1088	2.6663	0.2065	0.5824	1.0923	7,109	0.1066	0.1507
	EV	1.979	3.9864	5.6191	7.1702	10.3811	6.2008	2.4902	0.1823	0.4981	1.0002	6,201	0.0912	0.1379
	Other	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,00	PBE	1.619	2.843	4.204	5.619	7.143	6.8588	2.6189	0.2001	0.5704	1.0890	6.859	0.1044	0.1502
	EV	2.027	3.134	4.394	6.082	7.578	5.7611	2.4002	0.1696	0.4348	0.9058	5.761	0.0796	0.1249
	Other	2.80 <sup>a</sup>	4.60 <sup>b</sup>	5.00 <sup>c</sup>	7.20 <sup>a</sup>	8.73 <sup>a</sup>	5.75 <sup>a</sup>	2.398 <sup>a</sup>	0.198 <sup>f</sup>	-	-	6.35 <sup>f</sup>	-	-
		2.70 <sup>b</sup>	4.20 <sup>c</sup>	5.20 <sup>b</sup>	7.05 <sup>c</sup>	9.13 <sup>c</sup>	6.66 <sup>d</sup>	2.39 <sup>e</sup>	-	-	-	-	-	-

a:[18]: LDA, b:[19]:LDA, c:[19]: Exp, d:[20]: Calcul., e:[21]: Exp, f:[22]: GGA-PBE-EV, i:[23]: Exp, j:[20]: Exp,g:[1]



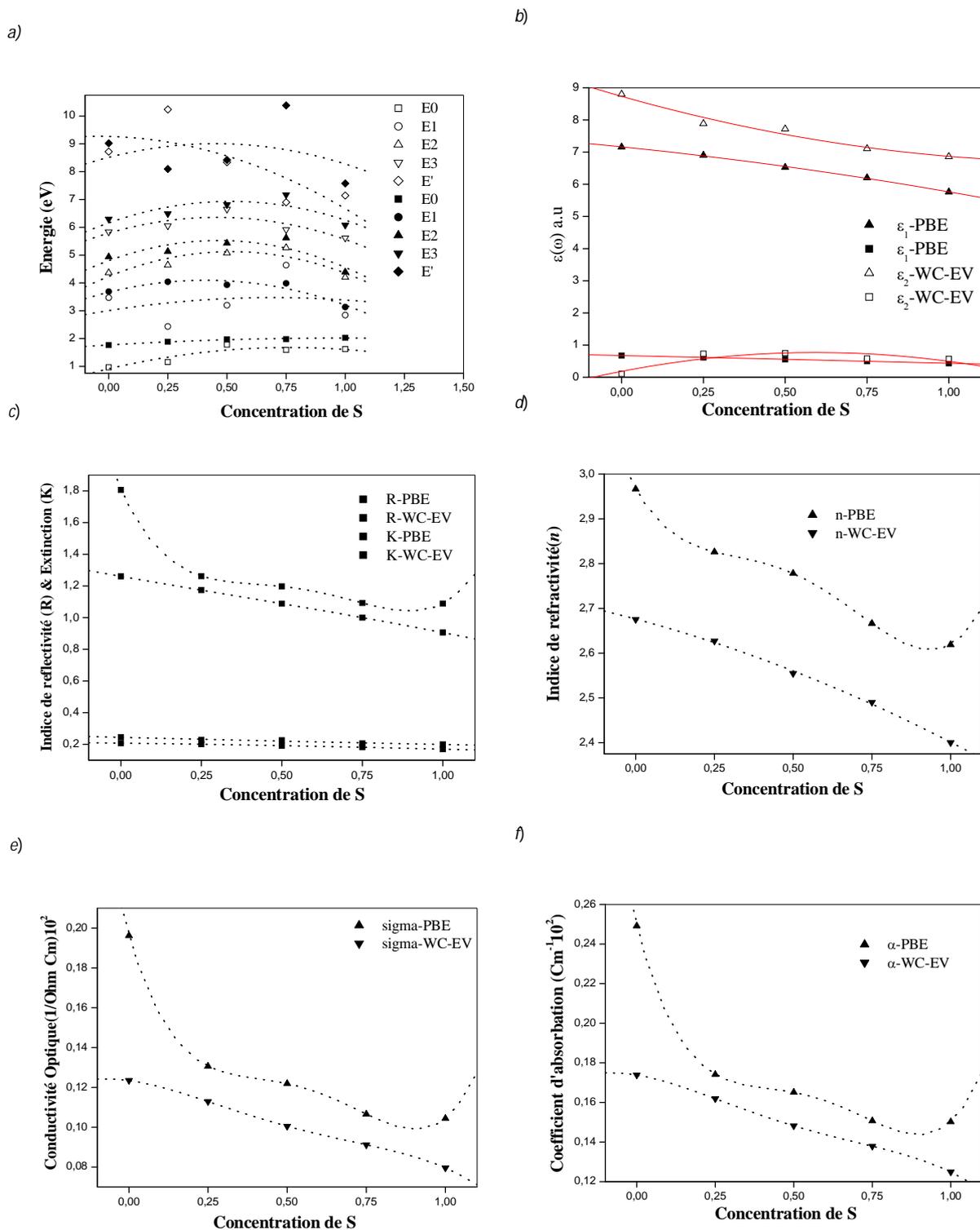
**Figure. III-10:** Variation des calculs des propriétés optiques en fonction de la concentration  $x$  de  $ZnS_xSe_{1-x}$

**a:** Energie, **b:** fonction diélectrique, **c:** l'indice de réflexion et réfraction, **d:** indice d'absorption, **e:** conductivité Optique, **f:**  $\alpha$  en fonction de la concentration  $x$



**Figure. III-11:** Variation des calculs des propriétés Optique en fonction de la concentration  $x$  de  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$

**a:** Energie, **b:** fonction diélectrique, **c:** l'indice de réflexion et réfraction, **d:** indice d'absorption, **e:** conductivité Optique, **f:**  $\alpha$  en fonction de la concentration  $x$



**Figure. III-12:** Variation des calculs des propriétés Optique en fonction de la concentration  $x$  de  $ZnSe_xTe_{1-x}$

a: Energie, b: fonction diélectrique, c: l'indice de réflexion et réfraction,  
 d: indice d'absorption, e: conductivité Optique , f:  $\alpha$  en fonction de la concentration  $x$

**Tableau (III-9-a):** la valeur de courbure pour les paramètres structuraux, électronique et optiques des trois alliages.( $ZnS_xSe_{1-x}$ )

		$b_0$	$a_0$	$B_0$	$E_g$	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E'$	$\varepsilon_i(0)$	$n(0)$	$R(0)$	Valeurs Critiques				
														$\varepsilon_2(0)$	K	$\varepsilon(0)$	$\sigma$	$\alpha$
Notre Travail	PBE	0,204	16,604	-0,367	0,404	-1,058	-0,810	-0,465	0,156	0,170	0,069	0,003	0,101	0,457	0,171	0,024	0,036	
	WC-EV	0,203	11,027	-0,410	0,064	-1,306	-0,622	-0,309	-0,466	-0,029	-0,014	-0,003	0,066	0,129	-0,028	0,012	0,014	
Autres calculs	Other	-	-	0,63 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EV+U	-	-	-0,64 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-0,007 <sup>a</sup>	-	-	-0,07 <sup>a</sup>	-	-	
	PBE+U	-	-	-0,89 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	LDA+U	-	-	-1,03 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PBE-EV	-	-	-0,78 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,016 <sup>a</sup>	-	-0,38 <sup>a</sup>	-	-	
	PBE	-	-26,73 <sup>a</sup>	-1,9 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,015 <sup>a</sup>	-	-0,56 <sup>a</sup>	-	-	
Exp	Exp+u	-	-	0,68 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Exp	-	-	0,68 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

a: [24], b: [23], c: [25], d: [26]

**Tableau (III-9-b):** la valeur de courbure pour les paramètres structuraux, électronique et optiques des trois alliages. ( $ZnS_xTe_{1-x}$ <sup>1</sup> et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ <sup>2</sup>)

	b <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	E <sub>g</sub>	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E'	ε <sub>1</sub> (0)	n(0)	R(0)	Valeurs Critiques				
													ε <sub>2</sub> (0)	K	ε(0)	σ	α
Notre Travail	PBE 1	3.4857	30.536	-0.152	-2.406	-3.078	-4.043	-2.332	-6.341	0.660	0.485	0.008	-1.721	0.732	0.646	0.156	0.208
		WC-EV 1	-	9.413	-0.033	-2.297	-1.711	0.030	3.544	7.278	-0.053	0.073	-0.011	0.081	0.073	-0.058	0.014
	PBE 2	0.081	14.214	8.686	-1.306	-0.965	-3.328	-2.706	-2.384	1.013	3.033	0.005	-1.663	7.058	21.216	0.887	0.967
	WC-EV 2	0.108	4.927	1.424	-0.259	-2.571	-3.36	-2.891	-2.426	-0.364	-0.086	-0.013	-0.015	0.014	-3.541	-0.109	-0.119

### III-3 Conclusion

En effet, la diversité des méthodes d'approximations est tel qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions le problème de structure électronique ou de couplage entre les états  $p$  et les états  $d$ , d'avoir une idée de la méthode ou des méthodes les mieux appropriées pour déterminer les propriétés électroniques et structurales de ces composés tels qu'on peut dire que les deux méthodes d'approximations ( $LDA$ ,  $GGA-WC$ ) donnent des valeurs plus proches à l'expérience.

Nous avons présenté des calculs FP-LAPW des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages de  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ . Nous avons porté notre attention sur les paramètres de courbure correspondant à ces propriétés physiques. Nos résultats montrent que leurs comportements correspondants suivent Loi de la Vegard. En ce qui concerne le rapprochement de GGA, l'utilisation du régime WC\_EV conduit à une amélioration des valeurs par rapport au régime classique de PBE. Nous démontrons que la composition de S et Se n'ont pas un effet important sur la variation des propriétés étudiées, sauf pour le coefficient d'absorption et de la conductivité optique. Notre étude donne de nouveaux résultats concernant les paramètres optiques.

## Bibliographie

- [1] A.E. Merad ,M.B.Kanoun , G. Merad , J. Cibert , H. Aourag, Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe, *Materials Chemistry and Physics Elsevier* , 92 333–339. (2005)
- [2] A.E. Merad , M.B. Kanoun , S. Goumri-Said, Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials Elsevier*, 302 536–542. (2006).
- [3] F.D.Murnaghan *proc.natl.acad.sci.usa* 30 5390 (1944)
- [4] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, *Phys review B Vol52*, 3 (1995).
- [5] N.Kh. abrikosov, V.B.Bankina, L.V.Poretskaya, L. E.Shelimova, and E.V.Skudnova, *Semiconducting II-VI, IV-IV and V-VI Compounds*, P 2 (plenum, New York, 1969).
- [6] M. Lidner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 6401.
- [7] W.H.Strehlow and E.L.Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 163 (1973)
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen,D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K “An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.Karlheinz Schwarz, University of Technology, Vienna/Austria (2009)
- [9] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [10] You Yu, Jingjing Zhou, Huilei Han, Chuanyu Zhang, Tuo Cai, Chengqun Song, Tao Gao, *J. alloy Compd.* 471(2009) 492.
- [11] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlat. Microst.* 46 (2009) 823.
- [12] D. Mesri, Z. Dridi , A. Tadjer, *Computational Materials Science* 39 (2007) 453.
- [13] O. Madelung (Ed.), *Landolt Börnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology*, Vol 17b, Springer, Berlin, 1982
- [14] F. El Haj Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji and O. Pagès, *J. alloy Compd.* 499 (2010) 80.
- [15] Y. P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. T. Ramakrishna Reddy, R. W. Miles, J. Yi, *J. Thin Solid Films* 516 (2008) 7060.
- [16] K. Kassali, N. Bouarissa, *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 255.
- [17] S.Fridjine, S. Touihri, K. Boubaker, M. Amlouk, *J. of Crystal Growth*, 248 (2009) 94.
- [18] A. Boukortt et al., *Physica B* 405 (2010) 763
- [19] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104.
- [20] C.S. Wang, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3417.
- [21] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163.
- [22] Z. Nourbakhsh, *Physica B* 405 (2010) 4173.
- [23] Y.P. Feng, K.L. Teo, M.F. Li, H.C. Poon, C.K. Ong, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 15.
- [24] S.G. Lee, K. J. Chang, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1918
- [25] F.E. Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195202.
- [26] [34] D.J Chadi, *Phys. Rev. Lett.*72,534 (1994).
- [27] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [28] S.H.Weil and A.Zunger, *Phys. Rev. B* 37, 8958 (1988)

- [29] I. Broser et al, in *Physics of II-VI and VII compounds, Semimagnetic Semiconductors*, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, *Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. B* (Springer, Berlin, 1982), and references therein.
- [30] Stephan Lany and Alex Zunger, Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors, *PHYSICAL REVIEW B* 72, 035215 (2005).
- [31] S.M. Hosseini, Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure, *Elsevier, Physica B* 403 (2008) 1907–1915. (2007).
- [32] Ming-Zhu Huang and W.Y. Ching, Calculation of optical excitations in cubic semiconductors. I. Electronic structure and linear response, *Physical review B*, Vol 47, N°15, pp 9449-9462. (1993).
- [33] Yang-Lae Lee and Wha-Tek Kim, Structural and optical properties of  $Zn_{1-x}Cd_xGa_2Se_4$  and  $Zn_{1-x}Cd_xGa_2Se_4:Co^{2+}$  single crystals, Vol 50, N°15, pp10673-10679. (1994)
- [34] Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, R. Kuroda, Y. Fukuzawa, N. Otagawa, Y. Nakayama, Y. Makita and H. Tanoue, *J. of Crystal Growth*, 307 (2007) 82.
- [35] S. Armstrong, P. K. Datta, R. W. Miles, *proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October 2001, p.1184.
- [36] K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fuji, Y. Kuroda, M. Yamanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1399.
- [37] J.-S. Kim, S.-H. Suh, C.-H. Kim, S.-J. Chung, *Solid State Commun.* 100 (1996) 817
- [38] J. Han, R.L. Gunshor, in: R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko (Eds.), *II–VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth, Semiconductor and Semimetals*, 44, Academic Press, 1997, p. 17.
- [39] M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, E. Lusakowska, E. Dynowska, M.M. Godlewski, E.M. Goldys, M.R. Phillips, *J. Luminesc.* 102 (2003) 455.
- [40] D. Shen, S.Y. Au, G. Han, D. Que, N. Wang, I.K. Sou, *J. Mat. Sci. Lett.* 22 (2003) 483.
- [41] Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [42] J. P. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [43] X. Chen, A. Mintz, J. Hu, X. Hua, J. Zinck, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (1995) 4.
- [44] T. Homann, U. Hotje, M. Binnewies, A. Börger, K.D. Becker, T. Bredow, *Solid State Sci.* 8 (2006) 44
- [45] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257.
- [46] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 29.



# **C**onclusion Générale



## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés semi-conducteurs II-VI à base du Zinc et leurs alliages.

Actuellement dans le contexte de la DFT, l'Approximation de la Densité Local (LDA), introduite par *Perdew-Wang* en 1992 est devenue la principale méthode de calcul des propriétés physiques de plusieurs semi-conducteurs. C'est une approximation valide seulement pour les systèmes d'électrons localement homogènes et généralement pour les cristaux réels. De ce fait, nous l'avons comparé à d'autres méthodes d'approximation telle que l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec ces variantes: (GGA-PBE) introduite par *Perdew-Burke-Ernzerhof* en 1996 et (GGA-WC) introduite par *Wu-Cohen* en 2006. Nous avons représenté les structures de bande, leurs densités d'états et leurs propriétés optiques et nous avons comparé nos résultats avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux, et ceci pour les composés binaires à base du Zinc (ZnS, ZnSe et ZnTe). Nous avons conclu les points suivants :

- La diversité des méthodes d'approximations est tel qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions le problème de structure électronique ou de couplage entre les états  $p$  et les états  $d$ , d'avoir une idée de la méthode ou des méthodes les mieux appropriées pour déterminer les propriétés électroniques et structurales de ces composés tels qu'on peut dire que les deux méthodes d'approximations (*LDA*, *GGA-WC*) donnent des valeurs plus proches à l'expérience.
- Cette étude montre un très bon accord avec l'expérience. La diversité des méthodes d'approximations est tel qu'il est important, pour résoudre correctement et dans les meilleurs conditions le problème des propriétés physiques, d'avoir une idée de la l approximation ou des approximations les mieux appropriées.

- L'utilisation des plusieurs méthodes d'approximation a montré que les deux approximations (GGA-WC, et LDA) donnent des valeurs plus proches à l'expérience.

Dans la deuxième étape de notre travail, nous avons consacré notre étude aux propriétés structurales, électroniques et optiques des trois alliages à base du zinc à savoir :  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ . Nous avons comparé les deux versions de l'approximation (GGA) qui sont GGA-WC et GGA-PBE pour des propriétés structurales et les versions GGA-WC-EV et GGA-PBE pour les propriétés électroniques et optiques. Cette étude nous a permis d'établir les conclusions suivantes :

- les énergies du gap obtenues par nos calculs sont acceptables en les comparant à d'autres données théoriques et expérimentales. Nous avons confirmé les résultats trouvés dans la première partie de notre travail en disant que la GGA-WC donne des résultats proches de l'expérience.
- L'introduction de l'approximation GGA-EV nous a permis d'avoir une bonne amélioration des calculs du gap au niveau des propriétés électroniques. Elle nous a donné des valeurs plus proches de l'expérience.
- Enfin nous avons porté notre attention sur les paramètres de courbure correspondant à ces propriétés physiques, pour les trois alliages à base de zinc, soient  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ . L'étude des structures de bandes électroniques et des propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, indice de réflexion, indice d'extinction, coefficient d'absorption,...) a montré un bon accord avec l'expérience malgré le manque d'information sur ces paramètres à notre niveau.

Nos résultats montrent que leurs comportements correspondants suivent la loi de Vegard. En ce qui concerne l'utilisation de la GGA, l'utilisation de l'approximation WC\_EV conduit à une amélioration des valeurs par rapport à l'approximation classique PBE. Nous avons montré que les compositions de  $S$  et  $Se$  n'ont pas un effet important sur la variation des propriétés étudiées, sauf pour le coefficient d'absorption et de la conductivité optique. Notre étude donne de nouveaux résultats concernant les paramètres optiques.

Enfin le travail entrepris dans le cadre de cette thèse ouvre une direction de recherche qui mérite à notre avis, d'être approfondi, en particulier :

- La présence d'un fort couplage  $p-d$  nécessite une sérieuse révision des propriétés en tenant compte des différentes approximations quantiques basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*).
- Faire d'autres calculs pour d'autres propriétés physiques (Elastiques par exemple) afin de voir leurs paramètres de courbure.
- Faire des études similaires pour d'autres composés...

# **Annexe**



# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	GROUPE IUPAC										18 VIIIA					
1	1 1.0079 <b>H</b> HYDROGÈNE																	2 4.0026 <b>He</b> HÉLIUM
2	3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM			5 10.811 <b>B</b> BORE									6 12.011 <b>C</b> CARBONE	7 14.007 <b>N</b> AZOTE	8 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE	9 18.998 <b>F</b> FLUOR	10 20.180 <b>Ne</b> NÉON
3	11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIIUM											13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE	17 35.453 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.948 <b>Ar</b> ARGON
4	19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANE	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROME	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.845 <b>Fe</b> FER	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROME	36 83.798 <b>Kr</b> KRYPTON
5	37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	42 95.96 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> ETAIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMOINE	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE	53 126.90 <b>I</b> IODE	54 131.29 <b>Xe</b> XÉNON
6	55 132.91 <b>Cs</b> CÉSIUM	56 137.33 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINE	79 196.97 <b>Au</b> OR	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	104 (267) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	105 (268) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (271) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (272) <b>Bh</b> BOHRIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (276) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Ds</b> DARMSTADTIUM	111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	112 (285) <b>Cn</b> COPERNICIUM	113 (...) <b>Uut</b> UNUNTRIUM	114 (287) <b>Ffl</b> FLEROVIUM	115 (...) <b>Uup</b> UNUNPENTIUM	116 (291) <b>Lv</b> LIVERMORIUM	117 (...) <b>Uus</b> UNUNSEPTIUM	118 (...) <b>Uuo</b> UNUNOCTIUM

MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)

GROUPE IUPAC

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

- Métaux
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Lanthanides
- Actinides
- Métalloïdes
- Non-métaux
- Chalcogènes
- Halogènes
- Gaz nobles

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz      Fe - solide

Hg - liquide      Tc - synthétique

## LANTHANIDES

57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTTERBIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

## ACTINIDES

89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.



# Physical Bowing Parameters of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Ternary Semiconductor from Ab Initio Study

Badr-eddine Nabil Brahmi, Abdelkrim Elhasnaïne Merad and Samiha Dergal

Team: Solid State Physics, Theoretical Physics Laboratory, University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria

Received: November 04, 2012 / Accepted: December 25, 2012 / Published: March 10, 2013.

**Abstract:** Structural, electronic and optical properties of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ternary alloys have been studied using (FP-LAPW) ab initio approach. Lattice parameter and bulk modulus are estimated using both PBE and WC schemes of the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential. The electronic band structure and optical properties are evaluated by adding the EV scheme to the PBE and WC optimized lattice parameters. It is observed that the WC\_EV gives more improvement. Focussing on the bowing parameters corresponding to these physical properties, new results are presented for optical properties. We have shown that the S composition have not a large effect on the variation of the studied properties, except for the absorption coefficient and the optical conductivity. Comparison was made with the available theoretical and experimental data. Good agreement is observed.

**Key words:** Structural properties, electronic properties, optical properties, bowing parameter, FP-LAPW,  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ternary semiconductor alloys.

## 1. Introduction

There is an increasing interest in II-VI wide band gap semiconductor for their interested technological applications such as light-emitting and laser diodes, solar cells and medical instrumentation [1-7]. For example,  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  heterostructure is used as a blue semiconductor laser with high optical power output device and differential quantum efficiency at room temperature [3].

A number of theoretical investigations have been carried out: Ventkata, et al. [8] have studied a buffer on  $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  based thin film solar cells, Kassali, et al. [9], using the empirical pseudo-potential method and VCA have reported a composition and temperature dependence of optical band gaps, in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Mesri, et al. [10], have reported a first-principles study lattice constants and bowing parameter in this compound using a different structure.  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films had been

studied by Fridjine, et al. [11].

Regarding the large difference in the theoretical values of the bowing parameter, in the earlier studies, for this ternary alloys, we have aimed in this work to review all the possible bowing parameters related to the structural, electronic and optical properties. The study was performed by using a full potential linearized augmented plan-wave method within the frame work of density functional theory. The exchange-correlation potential was calculated using the new form of the generalized gradient approximation (GGA-WC) parameterized by Wu, et al. [12]. The improvement obtained by this approach for the structural properties, compared to the classical Perdew-Burke-Ernzenhof [13], suggests us to extend it to the electronic and optical properties because of the strong correlation between the structural parameters and other physical properties. It is shown recently the improvement given by this approach for structural properties [14]. In parallel, as it is known, a strong correlation is observed between the crystalline structure and the electronic and optical properties. Therefore, one attends that the use of

---

**Corresponding author:** Abdelkrim Elhasnaïne Merad, Ph.D., professor, research fields: materials sciences and renewable energies, E-mail: aemerad@gmail.com and k\_merad@mail.univ-tlemcen.dz.

this approach for these properties will give more improvement. El-Hadj Hassan, et al. [14] have applied this procedure for studying the electronic, optical and thermodynamic properties of III-V ternary alloys (Ga, Al) (As, Sb).

The paper is organized as follows: The calculation procedure is presented. Our results are detailed in Section 3, in which the different structural, electronic and optical bowing parameters are determined and discussed. The conclusion is given which summarized our main results.

## 2. Calculations

The calculations were performed using the full potential linear augmented orbital plane wave plus local orbital method (FP-LAPW+lo) as implemented in the Wien2K code [15]. The exchange-correlation potential was calculated using the new form of the generalized gradient approximation (GGA-WC) parameterized by Wu, et al. [12]. The Engel-Vosko (EV) [16] scheme was used after with GGA-WC for the calculation of the energy band structure.

Scalar relativistic approximation without spin-orbit effects was considered. Fully relativistic approximations are used for core electrons, and scalar relativistic approximations are used for valence electrons. The electronic wave function, the charge density and the crystal potential were expanded in spherical harmonics inside the non-overlapping spheres surrounding the atomic sites (muffin-tin spheres) and by a plane-wave basis set in the remaining space (interstitial region). The muffin-tin radii were chosen as 2.5, 2.09 and 2.09 a.u for Zn, S and Se, respectively. A mesh of 56 special  $k$  points for ternary alloys was taken in the irreducible edge of Brillouin zone. The maximum quantum number for the wave function expansion inside atomic spheres was confined to  $l_{\max} = 10$ . The charge density and the potential were Fourier expanded in the interstitial region up to  $G_{\max} = 10 (Ry)^{1/2}$ . The wave function cut-off for the plane-waves expansion of the wave

function in the interstitial region was  $K_{\max} \times R_{MT} = 8$ , where,  $R_{MT}$  is the smallest Muffin-Tin radius in the unit cell.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Bowing in Structural Properties

The crystalline structure of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ternary alloys was modeled for the selected compositions  $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ . The atomic positions were relaxed with applying the forces on the nuclei. After optimization the equilibrium lattice parameters, bulk modulus and its first pressure derivative were obtained by fitting the obtained total energies at different volumes  $E_{tot}(V)$  to the empirical Murnaghan-Bish equation of state. Table 1 displays the values of the obtained structural properties compared to previous experimental and theoretical results. One can see that the GGA-WC gives more accurate results for the lattice constants compared to the GGA-PBE.

The variation of the calculated lattice constants ( $a_0$ ) and bulk modulus as a function of the  $x$  composition of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys were presented in Fig. 1, showing a downward bowing parameters which simulate the disorder effect in the alloys. This result consolidates the experimental and theoretical studies reported on semiconductor alloys showing the violation of the Vegard's law:

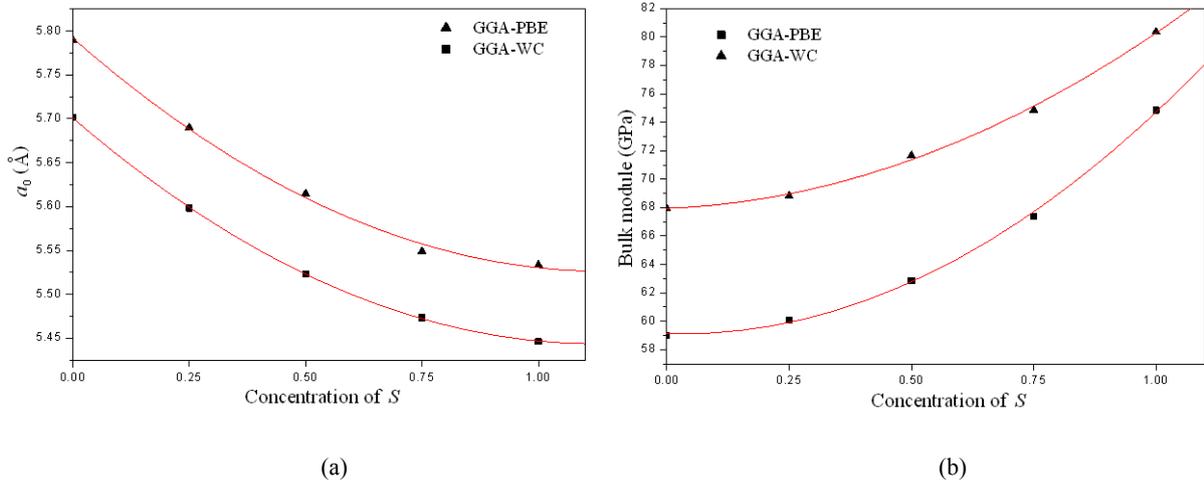
$$P(x)^{alloys} = x \cdot P^{ZnS} + (1 - x) \cdot P^{ZnSe} - bx(1 - x) \quad (1)$$

where,  $b$  is the bowing parameter of the physical quantity  $P$  [17]. The calculated bulk modulus of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys show that these increase with the increasing of the compositions of S respectively as it is illustrated in Fig. 1. The deviation from Vegard's law is due to the lattice mismatch between the parent compounds forming the ternary alloys. We have concluded that the largest values of bulk modulus 74.867, 71.667 and 68.826 GPa obtained for  $\text{ZnS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ,  $\text{ZnS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$  and  $\text{ZnS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$  respectively implies that there are relatively less

**Table 1** Calculation of lattice constants ( $a_0$ ) and bulk modulus for  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys.

$x(\text{S})$	Method	$a_0$ (Å)	$c/a$	$u$	$B$ (GPa)	$B'$	
0(S)	Our work	GGA-PBE	5.7900	-	-	59.0175	6.5357
		GGA-WC	5.7014	-	-	67.9590	5.7687
0(S)	Other calculations	5,674 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
		5,743 <sup>a</sup> , 5,801 <sup>b</sup>	-	-	59.58 <sup>b</sup>	-	-
0(S)	Exp.	5.6810	-	-	62.5 <sup>c</sup>	-	
0.25	Our work	GGA-PBE	5.6900	-	-	60.1026	4.3560
		GGA-WC	5.5981	-	-	68.8256	4.4246
0.5	Our work	GGA-PBE	5.6147	1.9954	0.2333	62.8480	4.1152
		using equation	-	-	0.2511	-	-
		GGA-WC	5.5229	1.9952	0.2328	71.6673	4.8150
		using equation	-	-	0.2512	-	-
0.5	Other calculations	-	1.99 <sup>d</sup>	0.267 <sup>d</sup>	-	-	
0.75	Our work	GGA-PBE	5.5491	-	-	67.4093	4.7878
		GGA-WC	5.4734	-	-	74.8669	4.8649
1	Our work	GGA-PBE	5.5336	-	-	74.8509	3.7839
		GGA-WC	5.4463	-	-	80.3789	3.4328
		5.392 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
		Other calculations	5.475 <sup>a</sup>	-	-	76.45 <sup>b</sup>	-
		5.451 <sup>a</sup>	-	-	77.3 <sup>e</sup>	-	
		5.558 <sup>b</sup>	-	-	-	-	
1	Exp.	5.417	-	-	76.9 <sup>c</sup>	-	

a: [17], b: [18], c:[19], d:[10], e:[20]



**Fig. 1** Variation of the calculated : (a) lattice constants ( $a_0$ ) and (b) bulk modulus as a function of the  $x$  concentration of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys.

compressible compounds. It can be seen that the compressibility in these alloys decreases with increasing the concentration of S yielding to the sequence of the compressibility from low to high:  $\text{ZnS}_{0.25}\text{Se}_{0.75} < \text{ZnS}_{0.50}\text{Se}_{0.50} < \text{ZnS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ . More

improvement is also obtained within GGA-WC compared to the GGA-PBE.

### 3.2 Bowing in the Electronic Band Structure

As we have mentioned above, we attend that the WC

will give more accurate band gap than the popular PBE. In order to illustrate this, we have calculated the band gaps of the binaries ZnS and ZnSe within the following GGA versions: PBE, WC, PBE\_EV and WC\_EV. The calculated energy band gaps within PBE and WC were underestimated in comparison with experimental values, while the PBE\_EV and WC\_EV improve the band gaps considerably. The interesting result in this step is that the more accurate band gaps were obtained within WC\_EV for all the studied binaries. As a consequence, this latter scheme is applied then for the ternary alloys. In fact, we have calculated the band structure of the ternary alloys within the EV scheme by using the equilibrium lattice parameters for  $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$  obtained within the WC scheme. The calculated electronic band structures along the symmetry points of the Brillouin zone give the maximum of the valence band and the minimum of the conduction band at the symmetry point  $\Gamma$ . The calculated energy gaps of the ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ternary alloys are displayed in the Table 2.

In Fig. 2, we have reported the variation of the calculated energy band gap versus the composition  $x$  of these alloys within the PBE and WC schemes. A nonlinear behaviour is seen clearly yielding to the non negligible bowing parameter. This nonlinearity observed in the semiconductors alloys is originated from the nonlinearity of the band gap versus the electronic potentials. Bernard and Zunger have studied the physical origin of this nonlinearity and concluded from their approach, that the bowing is originated from three contributions bVD, bCE and bSR, resulting from volume deformation, charge-exchange and structural relaxation respectively. This approach was used

extensively by several authors [14]. In common-cation semiconductor alloys like ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, the structural relaxation (bSR) is significant. The reason for this is that the atomic p energy levels increase from S, Se to Te yielding to the reduction of the band gap. As a consequence, the bowing parameter increases. Our calculated bowing parameters obtained by a quadratic fit are given in Table 4 within PBE, PBE\_EV and WC\_EV. It is clearly seen that WC\_EV gives more accurate results than the PBE\_EV approximation.

### 3.3 Bowing in Optical Properties

Linear optical properties of the ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> semiconductor alloys have been studied experimentally and theoretically [8-11]. But to our knowledge, no bowing parameters for detailed quantities are reviewed. We aim to present in this study how the optical properties can behave as function of the S composition. Related bowing parameters are then determined as well as for the main excited transitions. This information is useful for the exploitation of semiconductors in optoelectronic devices because of the dependence of the refractive index with the energy band gap. The principle optical property to be determined is the dielectric function  $\epsilon(\omega)$  which is indispensable in the identification of the various interband transitions in the semiconductors (the intraband transitions are not important). The imaginary part of the dielectric function is given by :

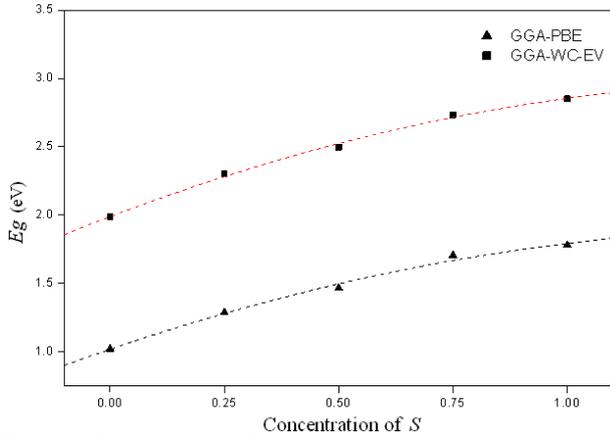
$$\epsilon_2(\omega) = \text{Im}\epsilon_{\alpha\beta}^{(inter)}(\omega) = -\frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \quad (2)$$

Where,  $\langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle$  and  $\langle v_k | p^\beta | c_k \rangle$  are the dipole matrix elements corresponding to the  $\alpha$  and  $\beta$  directions of the crystal.

**Table 2** The calculated energy band gaps of the ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> ternary alloys.

$x$	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$		Experiment	Calculations
	GGA-PBE	GGA-EV		
0.00	1.020	1.985	2.87 <sup>a</sup>	1.79 <sup>b</sup> , 1.79 <sup>c</sup> , 2.28 <sup>d</sup>
0.25	1.286	2.300	-	2.70 <sup>d</sup>
0.50	1.465	2.497	-	3.03 <sup>d</sup>
0.75	1.704	2.735	-	3.07 <sup>d</sup>
1.00	1.780	2.850	3.82 <sup>a</sup>	2.37 <sup>b</sup> , 3.68 <sup>e</sup> , 3.12 <sup>d</sup>

a:[6]; b:[22]:LDA; c:[23]; d:[24]:GGA-PBE; e:[25].



**Fig. 2** The variation of the band gap energies versus the composition  $x$  for ZnS <sub>$x$</sub> Se<sub>1- $x$</sub>  alloys.

The real part  $\varepsilon_1(\omega)$  of the diagonal dielectric function is computed from  $\varepsilon_2(\omega)$  using the Kramers-Kronig relation in the form:

$$\varepsilon_1(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

The calculated dielectric function is shown to be characterized by four peaks  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  and  $E'$  represented the threshold of energy. These assignments

are collected in Table 3. Fig. 3 illustrates the variations of these main optical transitions (peaks) as function of the S composition, obtained with PBE and WC\_EV approximations. The comparison of the theoretical results with the experimental one shows a good agreement. The bowing parameters are deduced for all these transitions. We have evaluated the bowing parameters of the static dielectric function at zero frequency  $\varepsilon(0)$  from its variation versus S composition as it is shown in Fig. 3b. Since the ZnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> crystallise in the (I-42d) space group its processes two independents components of static dielectric function, So, to compare it with the other alloys at composition  $x$  different from 0.5, we have taken the average value of:

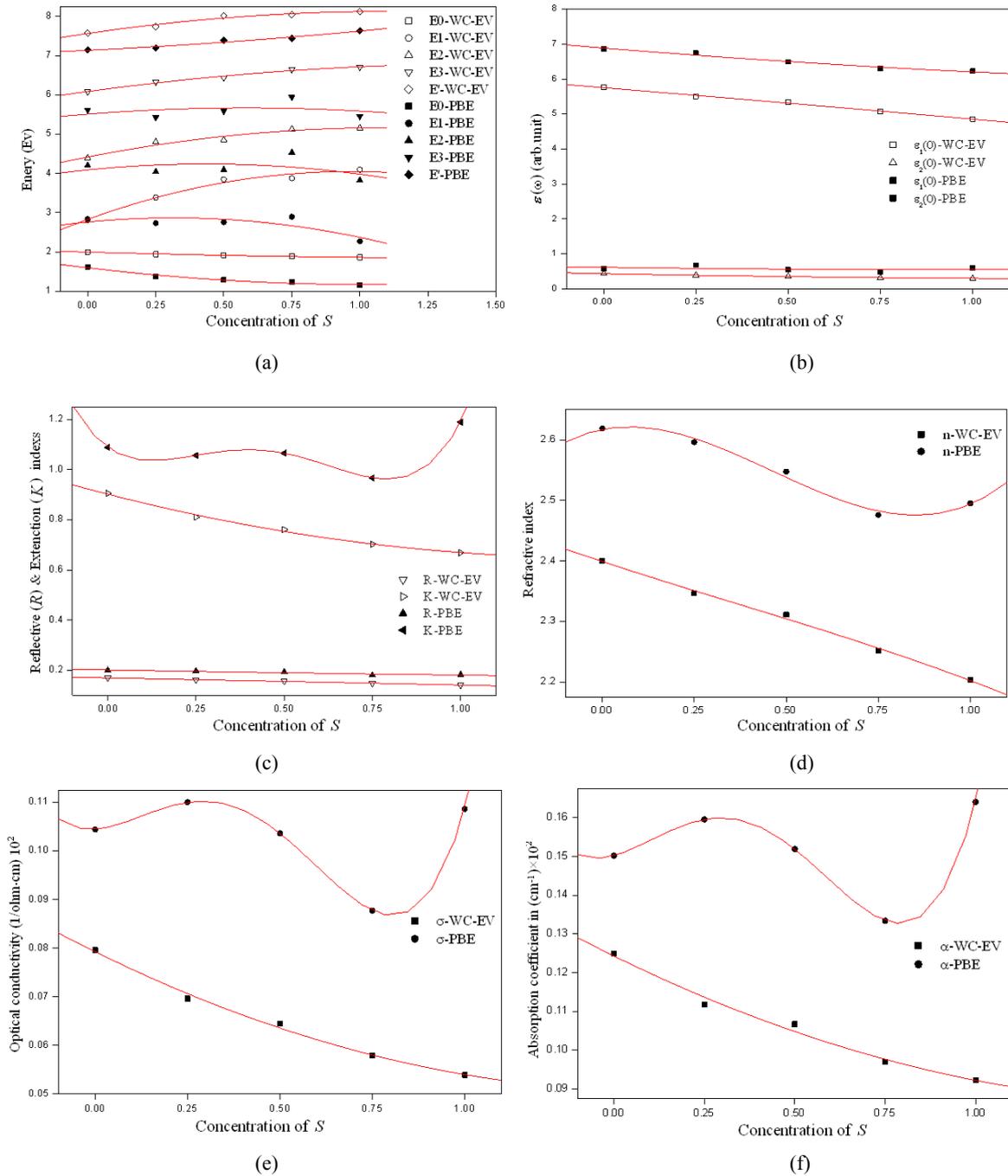
$$\varepsilon_1(\omega) = [\varepsilon_{1xx}(\omega) + \varepsilon_{1yy}(\omega) + \varepsilon_{1zz}(\omega)]/3 \quad (4)$$

The refractive index  $n$  is a very important physical parameter related to the microscopic atomic interactions. As function of the dielectric function, it is given by:

**Table 3** Calculation of the peaks in the dielectric function  $\varepsilon_2(\omega)$ , static optical parameters and critical value of optical parameters of ZnS <sub>$x$</sub> Se<sub>1- $x$</sub>  alloys.

S(x)		$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E'$	$\varepsilon_1(0)$	$n(0)$	Critical value					
									$R(0)$	$\varepsilon_2(0)$ $10^{-1}$	$K$ $10^{-2}$	$\alpha(0)$	$\sigma$ 1/Ohm Cm)	$\alpha$ $10^2$
0.00	PBE	1.619	2.843	4.204	5.619	7.143	6.8588	2.6189	0.2001	0.5704	1.0890	6.859	0.1502	0.1502
	EV	2.027	3.134	4.394	6.082	7.578	5.7611	2.4002	0.1696	0.4348	0.9058	5.761	0.1249	0.1249
	Other	2.80 <sup>a</sup> 2.70 <sup>b</sup>	4.60 <sup>b</sup> 4.20 <sup>c</sup>	5.00 <sup>c</sup> 5.20 <sup>b</sup>	7.20 <sup>a</sup> 7.05 <sup>c</sup>	8.73 <sup>a</sup> 9.13 <sup>c</sup>	5.75 <sup>a</sup> 6.66 <sup>d</sup>	2.398 <sup>a</sup> 2.39 <sup>e</sup>	0.198 <sup>f</sup>	-	-	6.35 <sup>f</sup>	-	-
0.25	PBE	1.374	2.734	4.041	5.428	7.197	6.7401	2.5962	0.1970	0.6741	1.1572	6.740	0.1596	0.1596
	EV	2.272	3.388	4.802	6.326	7.741	5.5046	2.3462	0.1619	0.3804	0.8107	5.505	0.1118	0.1118
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.175 <sup>f</sup>	-	-	5.95 <sup>f</sup>	-	-
0.50	PBE	1.292	2.762	4.095	5.592	7.387	6.4901	2.5476	0.1932	0.5433	1.0660	6.490	0.1519	0.1519
	EV	1.918	3.850	4.857	6.435	8.014	5.3423	2.3113	0.1568	0.3521	0.7616	5.342	0.1067	0.1067
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.169 <sup>f</sup>	-	-	5.65 <sup>f</sup>	-	-
0.75	PBE	1.238	2.898	4.532	5.945	7.442	6.2997	2.4759	0.1803	0.4789	0.9671	6.300	0.1334	0.1334
	EV	1.891	3.877	5.129	6.653	8.041	5.0681	2.2512	0.1481	0.3165	0.7029	5.068	0.0969	0.0969
	Other	-	-	-	-	-	-	-	0.160 <sup>f</sup>	-	-	5.45 <sup>f</sup>	-	-
1.00	PBE	1.156	2.272	3.823	5.456	7.632	6.2258	2.4952	0.1830	0.5936	1.1895	6.226	0.1641	0.1641
	EV	1.864	4.095	5.156	6.707	8.123	4.8548	2.2034	0.1411	0.2947	0.6690	4.855	0.0922	0.0922
	Other	3.70 <sup>e</sup> 3.70 <sup>i</sup>	5.13 <sup>a</sup> 4.98 <sup>c</sup>	5.81 <sup>b</sup> 6.22 <sup>c</sup>	7.45 <sup>c</sup> 7.71 <sup>a</sup>	9.16 <sup>a</sup> 9.13 <sup>b</sup>	5.00 <sup>j</sup> 5.53 <sup>d</sup>	2.249 <sup>a</sup> 2.22 <sup>e</sup>	0.135 <sup>f</sup>	-	-	5.23 <sup>f</sup>	-	-

a:[26]: LDA, b:[27]:LDA, c:[27]: Exp, d:[28]: Calcul., e:[29]: Exp, f:[24]: GGA-PBE-EV, i:[30]: Exp, j:[28]: Exp.



**Fig. 3** Variation of the calculated optical properties such as (a) energy peaks; (b) dielectric function; (c) reflective and refractive index; (d) absorption coefficient; (e) optical conductivity and (f)  $\alpha$  as a function of the  $x$  concentration for  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys.

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Other optical properties such as reflectivity, absorption coefficient and optical conductivity are deduced from the above equations. We have plotted these variations with respect to the S composition in

Figs. 3c-3f. As it is illustrated, the WC\_EV gives more accurate values compared to the PBE approximation. Strong nonlinear behaviour is observed and the deduced bowing parameters are summarized in Table 4. The WC\_EV results of the absorption coefficient and the optical conductivity show strong nonlinear behaviour

**Table 4** Calculated bowing parameters of structural, electronics and optical properties for ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloys.

$b_0$		$a_0$	$B_0$	$E_g$	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E'$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$	Critical value					
													$\epsilon_2(0)$	$k$	$\epsilon(0)$	$\sigma$	$\alpha$	
Our work	PBE	0.204	16.604	-0.367	0.404	-1.058	-0.810	-0.465	0.156	0.170	0.069	0.003	0.101	0.457	0.171	0.024	0.036	
	WC-EV	0.203	11.027	-0.410	0.064	-1.306	-0.622	-0.309	-0.466	-0.029	-0.014	-0.003	0.066	0.129	-0.028	0.012	0.014	
Other calculations	LDA	-	-13.17 <sup>a</sup>	-2.0 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-0.015 <sup>a</sup>	-	-	-0.64 <sup>a</sup>	-	-	
	PBE	-	-26.73 <sup>a</sup>	-1.9 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-0.015 <sup>a</sup>	-	-	-0.56 <sup>a</sup>	-	-	
	PBE-EV	-	-	-0.78 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-0.016 <sup>a</sup>	-	-	-0.38 <sup>a</sup>	-	-	
	LDA+U	-	-	-1.03 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	PBE+U	-	-	-0.89 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EV+U	-	-	-0.64 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.007 <sup>a</sup>	-	-	-0.07 <sup>a</sup>	-	-
	Other	-	-	0.63 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp	Exp	-	-	0.68 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Exp+u	-	-	0.68 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

a: [23], b: [30], c: [31], d: [32]

with S composition through the third order giving rise to the large bowing parameters for these properties. This can be indicated that the absorption coefficient and the optical conductivity are more sensible to the S composition than other studied physical properties. We have compared our physical bowing parameters with available theoretical and experimental data. For some properties no comparison is made because of the lack in the data from our level. Confirmation of our results with future works is then necessary.

#### 4. Conclusions

We have presented FP-LAPW calculations of the structural, electronic and optical properties of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloys. We have focussed our attention to the bowing parameters corresponding to these physical properties. Our results show that their corresponding behaviours follow the Vegard's law. Concerning the GGA approximation, the use of the WC\_EV scheme leads to an improvement in the values compared to the classical PBE scheme. We demonstrate that the S composition has not a large effect on the variation of the studied properties, except for the absorption coefficient and the optical conductivity. Our study gives new results concerning the optical bowing parameters.

#### Acknowledgments

This work is supported by the National Research Program (PNR) under Project N° 43/08 and the CNEPRU Project of the code No. D02020090064.

#### References

- [1] Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, R. Kuroda, Y. Fukuzawa, N. Otagawa, et al., Effect of a Fe<sub>3</sub>Si buffer layer for the growth of semiconducting  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> thin film on stainless steel substrate, J. of Crystal Growth 307 (2007) 82-86.
- [2] S. Armstrong, P.K. Datta, R.W. Miles, Thermal Evaporation of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> for application in thin film solar cells, in: Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, p. 1184.
- [3] K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fuji, Y. Kuroda, M. Yamanishi, High output power (> 20 W) and high quantum efficiency in a photopumped ZnSe/ZnSSe blue laser operating at room temperature, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1399-1401.
- [4] J.S. Kim, S.H. Suh, C.H. Kim, S.J. Chung, Defect reduction in ZnMgSSe epilayers on GaAs by using ZnMgSe ZnSSe strained-layer superlattices, Solid State Commun. 100 (1996) 817-820.
- [5] J. Han, R.L. Gunshor, II-VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth, Semiconductor and Semimetals, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko (eds.), Academic Press, 1997, p. 17.
- [6] M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, E. Lusakowska, E. Dynowska, M.M. Godlewski, et al., Origin of white color light emission in ALE-grown ZnSe, J. Luminesc.

- 102 (2003) 455-459.
- [7] D. Shen, S.Y. Au, G. Han, D. Que, N. Wang, I.K. Sou, MBE growth and structural characterization of  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  thin films on ITO/glass substrates, *J. Mat. Sci. Lett.* 22 (2003) 483-487.
- [8] Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy, R.W. Miles, J. Yi, Studies on  $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  buffer based thin film solar cells, *J. Thin Solid Films* 516 (2008) 7060-7064.
- [9] K. Kassali, N. Bouarissa, Composition and temperature dependence of electron band structure in  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ , *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 255-261.
- [10] D. Mesri, Z. Dridi, A. Tadjer, First-principles investigation of lattice constants and bowing parameter in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys, *Computational Materials Science* 39 (2007) 453-456.
- [11] S. Fridjine, S. Touihri, K. Boubaker, M. Amlouk, Some physical investigations on  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  films obtained by selenization of ZnS sprayed films, *Journal of Crystal Growth* 248 (2009) 91-94.
- [12] Wu, R.E. Cohen, Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [13] J.P. Perdew, J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [14] F.E.H. Hassan, A. Breidi, S. Ghemid, B. Amrani, H. Meradji, O. Pagès, First-principles study of the ternary semiconductor alloys (Ga,Al)(As,Sb), *J. Alloy Compd.* 499 (2010) 80-89.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in: *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, University of Technology, WIEN2K, Vienna/Austria, 2009.
- [16] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164-13174.
- [17] L. Vegard, Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Z. Phys.* 5 (1921) 17-26.
- [18] Y. Yu, J.J. Zhou, H.L. Han, C.Y. Zhang, T. Cai, C.Q. Song, et al., Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende  $\text{ZnX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), *J. Alloy Compd.* 471(2009) 492-497.
- [19] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, Fundamental and transport properties of  $\text{ZnX}$ ,  $\text{CdX}$  and  $\text{HgX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) compounds, *Superlat. Microst.* 46 (2009) 823.
- [20] O. Madelung, Landolt Börnstein: Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, (Ed.), Springer, Berlin, 1982, Vol. 17b.
- [21] X. Chen, A. Mintz, J. Hu, X. Hua, J. Zinck, William A. Goddard, First principles studies of band offsets at heterojunctions and of surface reconstruction using Gaussian dual-space density functional theory, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13 (1995) 4.
- [22] S.G. Lee, K.J. Chang, First-principles study of the structural properties of  $\text{MgS}$ -,  $\text{MgSe}$ -,  $\text{ZnS}$ -, and  $\text{ZnSe}$ -based superlattices, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1918-1925.
- [23] Z. Nourbakhsh, First principles study of the structural, electronic and optical properties of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloys, *Physica B* 405 (2010) 4173-4187.
- [24] T. Homann, U. Hotje, M. Binnewies, A. Börger, K.D. Becker, T. Bredow, Composition-dependent band gap in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ : a combined experimental and theoretical study, *Solid State Sci.* 8 (2006) 44-49.
- [25] A. Boukortt, A. Boukortt, S. Berrah, R. Hayn, A. Zaoui, First-principles calculation of the optical properties of zinc-blende  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ , *Physica B* 405 (2010) 763.
- [26] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, Electronic structure and optical properties of  $\text{ZnX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ): A density functional study, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104-155117.
- [27] C.S. Wang, B.M. Klein, First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. II. Optical properties, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 3417-3728.
- [28] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhaf, B. Sahraoui, Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ , *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 163-171.
- [29] Y.P. Feng, K.L. Teo, M.F. Li, H.C. Poon, C.K. Ong, J.B. Xia, Empirical pseudopotential band-structure calculation for  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  quaternary alloy, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 15.
- [30] F.E.H. Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Density functional study of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Te}_{1-y}$  quaternary semiconductor alloys, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195-202.
- [31] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Quaternary alloy  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ , *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257-2263.
- [32] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 29-38.

## Résumé

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électro-optiques et optoélectroniques et de leurs application à la réalisation récente des diodes lumineuses. Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur ces composées, leurs propriétés structurales et thermodynamiques dans cette famille et leurs alliages et réviser beaucoup de propriétés physiques fondamentales basé sur les calculs de l'Ab Initio et y compris le couplage  $p-d$  qui leurs sont associé. De ce fait, notre travail consiste à étudier et réviser au même temps les propriétés physiques des composés ( $ZnX$  :  $X=S, Se, Te$ ) en utilisant les différentes approximations basées sur la densité locale ( $LDA$ ) et le gradient généralisé ( $GGA$ ). Ainsi les résultats obtenus, à savoir, les structures de bande, les énergies de gap, les densités d'états et les propriétés optiques sont bien déterminées et améliorées.

Ensuite, nous avons présenté des calculs FP-LAPW des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages de  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ . Nous avons porté notre attention sur les paramètres de courbure (Bowing) correspondant à ces propriétés physiques.

Au cours de cette étude nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

**Mots clés :** propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, paramètres de courbure, FP-LAPW, semi-conducteurs II-VI, alliages ternaires,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ ,  $ZnSe_xTe_{1-x}$ .

### ملخص

تعاطم في الآونة الحالية الاهتمام بالمواد شبه موصلة II-VI والأخلطة الناتجة عن استعمالها داخل الأجهزة المنتجة للأشعة الضوئية كالألماح الإلكتروني-بصرية والبصرية الإلكترونية واستعمالتهما قصد الانجازات الحديثة للمصابيح المشعة. هي ظاهرة حفزت العديد من المنظرين بالميدان، لدراسة المكونات وخواصها الهيكلية والحرارية الحركية، ضمن هذه المجموعة من الأخلطة، مع مراجعة حسابات العديد من الخواص الطبيعية القاعدية، المعتمدة على الحسابات الابتدائية بما فيها ظاهرة التزاوج  $p-d$  المشتركة معها.

وعليه نهدف إلى دراسة ومراجعة الخواص المكونة ( $Zn$ :  $X=S, Se, Te$ ) باستعمال مختلف المقاربات المعتمدة على الكثافة المحلية ومؤشر التغيير المعمم، لذا فالنتائج المحققة على مستوى الهيكلية والطاقة والكثافة والخواص البصرية جاءت مضبوطة ودقيقة.

ثم قدمنا بحسابات FP-LAPW للخواص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للأخلطة التالية  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$  مع التركيز على مؤشر الانحناء (Bowing) المناسب لخصائصها الطبيعية.

وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بالتجربة وبالاعمال النظرية المتعلقة بها.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الهيكلية - الخصائص الإلكترونية - الخصائص البصرية - مؤشر الانحناء FP-LAPW - الألياف شبه موصلة - الأخلط الثلاثية.  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ ,  $ZnSe_xTe_{1-x}$ .

## Abstract:

Recently, there is considerable interest in II - VI semiconductors and their alloys due to their application in photovoltaic appliances, such as electro-optical and optoelectronic crystals and their application to recent accomplishment of the LEDs. This has motivated several theorists to do the study on the compound, their structural and thermodynamic properties in this family and their alloys and revise many fundamental physical properties based on the calculations of the Ab Initio and including the  $p - d$  coupling that there are associated. Therefore, our work is to study and review at the same time the physical properties of compounds ( $ZnX$ :  $X = S, Se, Te$ ) using different approximations based on local density ( $LDA$ ) and generalized gradient ( $GGA$ ). Thus the results obtained, namely, band structures, energies of gap, the densities of states and optical properties are well determined and improved.

Then, we presented calculations FP-LAPW of the structural, electronic and optical properties of alloys,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , and  $ZnSe_xTe_{1-x}$ . We focused our attention on bowing parameters corresponding to these physical properties.

In this study we compare these predictions to the results already obtained experimentally as well as theoretical work in this regard.

**Key words:** Structural properties, electronic properties, optical properties, bowing parameter, FP-LAPW,  $ZnS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnS_xTe_{1-x}$ , et  $ZnSe_xTe_{1-x}$ , ternary semiconductor alloys.