

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Boudiaf - M'sila



FACULTÉ DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Numéro de série :.....

Numéro d'inscription :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} cycle :

Filière : Physique

Option : Physique Matériaux

THEME

Etude des propriétés physiques du semi-conducteur ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$

Présenté Par :

BENLECHHEB Soumia

Soutenue le : 14 / 09 / 2023

Devant le jury composé de:

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
M. SALMI	Professeur	Uni. de M'sila	Président
M. BOUCENNA	Professeur	Uni. de M'sila	Encadreur
S. SAIB	Professeur	Uni. de M'sila	Examineur
D. MAUCHE	Professeur	Uni. de Setif	Examineur
N. BOUARISSA	Professeur	Uni. de M'sila	Invité

Année Universitaire :2022/2023

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

A mes chers parents,

À mon mari et mes enfants,

À toute ma famille,

À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail,

À mes amis et à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Au terme de cette humble recherche, qui fut intense et intensifiée,

Je me dois de remercier ALLAH le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il m'a donnés pour l'achèvement de ce travail..

Je souhaite exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Professeur Mustapha Boucenna pour avoir accepté de diriger ce travail. J'aimerais lui témoigner ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques. Je voudrais lui avouer que, sans lui ce travail n'aurait jamais vu le jour.

J'adresse mes remerciements les plus profonds et les plus sincères à mon Prof. Nadir Bouarissa Professeur à l'Université de M'sila, pour l'aide et le soutien au cours de l'élaboration de ce travail.

Aussi, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à le professeur Mohamed Salmi qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.

Je remercie aussi très vivement Mme Salima Saib professeur à l'université Mohammed Boudiaf de M'sila et D. Maouch professeurs à l'Université Ferhat Abbès de Sétif, pour avoir accepté d'examiner mon travail, afin de l'enrichir de leurs précieux conseils

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mon collègue, Dr. Hamza Ziani, pour son précieux soutien tout au long de la réalisation de ce travail.

Je réserve une reconnaissance particulière à mes parents et mon mari Nouredine Saidi, ainsi qu'à toute ma famille.

Abstract:

This study focuses on analyzing various properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$) ternary semiconductor alloys in two different crystal structures: zinc blende and rock-salt. The properties studied include structural parameters, electronic band structure, optical spectra, and elastic constants. To conduct the analysis, the full potential linearized augmented plane wave method has been employed. The exchange-correlation potential has been described using two different approximations: the modified local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The results obtained from this study for zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$ ternary alloys are in good agreement with previously reported data. The electronic band structure analysis shows that these alloys are direct band gap semiconductors in the ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) direction for x ranging from 0 to 1. The optical features are influenced by alloying, and the study also examined the variations in elastic constants with respect to composition x . The bulk modulus, shear modulus, and [100] Young's modulus was found to decrease monotonically with increasing x , from ZnS to CdS.

Similarly, the results for rock-salt $Cd_xZn_{1-x}S$ also agree well with previous literature data. The alloy is a metal at $x=0$ and $x=0.50$, and an indirect band-gap $L \rightarrow X$ semiconductor at $x=1$. Overall, the findings suggest that both the zinc blende and rock-salt forms of $Cd_xZn_{1-x}S$ could be promising materials for use in photovoltaic devices, covering a range of applications from visible to ultraviolet light.

ملخص

ركزت هذه الدراسة على تحليل العديد من الخصائص لسبائك نصف الموصلات الثلاثية $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$) في هيكلين بلوريين مختلفين "الزنك بليند" و "الروك صالت" حيث ان الخصائص المدروسة تشمل دراسة البنية الهيكلية، البنية الالكترونية، الاطياف البصرية و ثوابت المرونة، استعملنا في محاكاتها نظرية DFT وذلك باستخدام طريقة FP-LAPW، وقد تم وصف الكمون البديل (exchange-correlation) باستخدام تقريبيين مختلفين : LDA و GGA.

توصلت الدراسة إلى نتائج متوافقة بشكل كبير مع البيانات المذكورة سابقاً بالنسبة لبنية "الزنك بليند" لسبائك نصف الموصلات الثلاثية $Cd_xZn_{1-x}S$ ويشير تحليل البنية الإلكترونية إلى أن هذه السبائك هي نصف موصلات بفجوة مباشرة في الاتجاه ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) للقيم المتغيرة من $x=0$ إلى $x=1$ ، كما ان الخصائص البصرية تتأثر بتشكيل السبائك، وقد تم دراسة التغيرات في الثوابت

المرونية مع احترام قيمة x ، وتم الحصول على أن النسب المتوية لكل من مقياس الضغط، مقياس الانحناء و مقياس المرونة [100] ليونغ حيث لاحظنا انها تنخفض بشكل منتظم مع زيادة x ، من ZnS الى CdS .

و بالمثل، فإن النتائج المتعلقة بالسبائك الثلاثية $Cd_xZn_{1-x}S$ في هيكل "الروك صالت" متوافقة تمامًا مع البيانات الموجودة في الدراسات السابقة، كما وجدنا ان السبيكة هي فلز عند $x=0$ و $x=0.50$ ونصف موصل ذو فجوة طيفية غير مباشرة $L \rightarrow X$ عند $x=1$.

بشكل عام، تشير النتائج إلى أن أشكال "الزنك بليند" و"الروك صالت" لـ $Cd_xZn_{1-x}S$ قد تكون مواد واعدة للاستخدام في أجهزة الطاقة الشمسية، وتشمل مجموعة من التطبيقات تتراوح بين الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية.

Résumé:

Cette étude se concentre sur l'analyse des différentes propriétés des alliages semi-conducteurs ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$) dans deux structures cristallines différentes : Zinc-blende et la structure rock-salt. Les propriétés étudiées comprennent les paramètres structurels, la structure de bande électronique, les spectres optiques et les constantes élastiques. Pour mener à bien l'analyse, la méthode "full potential linearized augmented plane wave" a été utilisée. Le potentiel d'échange-corrélation a été décrit à l'aide de deux approximations différentes : l'approximation de densité locale modifiée (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats obtenus pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ dans la structure zinc-blende sont en bonne concordance avec les données précédemment publiées. L'analyse de la structure de bande électronique montre que ces alliages sont des semi-conducteurs à bande interdite directe dans la direction $(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ pour des valeurs de x allant de 0 à 1. Les caractéristiques optiques sont influencées par l'alliage, et l'étude a également examiné les variations des constantes élastiques par rapport à la composition x . Le module de compression, le module de cisaillement et le module d'élasticité [100] de Young ont été trouvés pour diminuer de manière monotone avec l'augmentation de x , passant de ZnS à CdS .

De même, les résultats pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ dans la structure rock-salt sont également en bonne concordance avec les données de la littérature. L'alliage est un métal pour $x=0$ et $x=0,50$, et un semi-conducteur à bande interdite indirecte $L \rightarrow X$ pour $x=1$.

Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que les formes de zinc-blende et de rock-salt de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ pourraient être des matériaux prometteurs pour une utilisation dans des dispositifs photovoltaïques, couvrant une gamme d'applications allant de la lumière visible à la lumière ultraviolette.

Table des matières

Dedicace.....	
Remerciements.....	
Résumé.....	
Table des matières.....	
Table des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction Générale	1
Références.....	4
Chapitre I Generalites Sur Les Semi-Conducteurs	5
I-1 Introduction	5
I-2 Matériaux semi conducteurs.....	5
I-2-1 Les bandes d'énergie dans un semi conducteur	5
I-2-2 Gap énergétique (bande interdite).....	6
I-2-3 Type de semi conducteurs.....	7
I-2-3-1 Semi-conducteur intrinsèque	7
I-2-3-1-1 Calcul de la concentration et le niveau de Fermi intrinsèque	7
I-2-3-2 Semi-conducteur extrinsèque (dopé)	9
I-2-3-3 Le dopage des semi-conducteurs	9
I-2-3-3-1 Dopage de type P	9
I-2-3-3-2 Dopage de type N	9
I-2-4 Réseau réciproque	10
I-2-5 La classification des semi-conducteurs	13
I-2-5-1 Semi-conducteurs élémentaire	13

Table des matières

I-2-5-2 Semi-conducteurs composés	13
I-3 Les matériaux semi-conducteurs étudiés dans ce travail	14
I-3-1 Les composés binaires Le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cadmium (CdS):	14
I-3-1-1 Structure sphalérite (Zinc blende)	15
I-3-1-2 Structure Wurtzite	16
I-3-1-3 Structure Rock Salt (chlorure de sodium NaCl)	18
I-3-2 L'alliage ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$	19
I-4 Conclusion	20
Références	21
Chapitre II Outils Théoriques	23
II-1 Introduction	23
II-2 L'équation de Schrödinger	23
II-3 L'approximation de Born-Oppenheimer	24
II-4 L'approximation de Hartree	24
II-5 L'approximation de Hartree-Fock	25
II-6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II-6-1 Théorème de Hohenberg et Kohn	27
II-6-2 L'équation de Kohn-Sham	28
II-6-3 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	32
II-6-3-1 Approximation de la densité locale (LDA)	32
II-6-3-2 Introduction du spin dans l'approche locale de la densité (LSDA)	33
II-6-3-3 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	33
II-6-3-3-1 L'approximation PBE-GGA	34
II-6-3-3-2 L'approximation <i>mBJ-GGA</i> (le potentiel de Becke Johnson modifié)	35

Table des matières

II-7 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	36
II-7-1 Introduction	36
II-7-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	37
II-7-2-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	37
II-7-2-2 Principe de la méthode LAPW	39
II-7-3 Le rôle des énergies de linéarisation	41
II-7-4 Développement en orbitales locales	41
II-7-4-1 La méthode LAPW+LO	42
II-7-4-1 La méthode APW+LO	42
II-7-5 Concept de la méthode FP-LAPW	43
II-8 Code Wien2k	43
II-9 Conclusion	46
Références	47
Chapitre III Les Propriétés Des Semi-Conducteurs.....	50
III-1 Introduction	50
III-2 Propriétés Physique des matériaux semi-conducteurs	50
III-2-1 Propriétés structurales	50
III-2-1-1 La structure cristalline	50
III-2-1-2 Constante de réseau	51
III-2-2 Propriétés électroniques	52
III-2-2-1 Concept de bande d'énergie	52
III-2-2-2 Lignes et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin	53
III-2-2-3 Transition inter-bandes	53
III-2-2-4 La densité d'états électroniques PDOS et DOS	54

Table des matières

III-2-3 Propriétés optiques	55
III-2-3-1 L'interaction rayonnement-matière	56
III-2-3-2 Constante diélectrique et polarisation	58
III-2-3-3 Constante diélectrique et indice de réfraction	59
III-2-3-4 La réflexion optique	61
III-2-4 Propriétés mécaniques.....	62
III-2-4-1 Constantes élastiques	62
III-2-4-2 Vitesse de modes	66
III-2-4-3 Modèle de Debye	67
III-3 Conclusion	68
Références.....	69
Chapitre IV Résultats et Discussion.....	72
IV-1 Introduction	72
IV-2 Approche Computationnelle.....	73
IV-3 Étude de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ en structure Zinc-blende	74
IV-3-1 Étude des Propriétés Structurales	74
IV-3-2 Étude des Propriétés électroniques	78
IV-3-2-1 Structures des bandes d'énergie	78
IV-3-2-2 Densité d'états (DOS).....	82
IV-3-3 Propriétés optiques	85
IV-3-3-1 Fonction diélectrique	85
IV-3-3-2 Réflectivité	88
IV-3-3-3 Perte d'énergie	90
IV-3-3-4 L'indice de réfraction	91

Table des matières

IV-3-3-5 Coefficient d'absorption optique	92
IV-3-4 Propriétés élastiques	93
IV-4 Étude de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ en structure rock-salt	100
IV-4-1 Étude des Propriétés Structurales	101
IV-4-2 Étude des Propriétés électroniques	104
IV-4-2-1 Structures des bandes d'énergie	104
IV-4-2-2 Densité d'états	106
IV-5 Conclusion	108
Références.....	109
Conclusion Générale.....	116
Annexe	

Table des figures

Figure (I-1) : Illustration schématique de la substitution d'un atome de Bore à un atome de Silicium (dopage de type P) et la structure de bande énergétique relative. 10

Figure (I-2) : Illustration schématique de la substitution d'un atome d'Arsenic à un atome de Silicium (dopage de type N) et la structure de bande énergétique relative. 10

Figure (I-3) : La première zone de Brillouin de la structure blende de zinc avec les points de haute symétrie 12

Figure (I-4) : *a)* La structure sphalérite, *b)* La projection de la structure sur l'une des faces. 16

Figure (I-5) : La structure cristalline wurtzite. 17

Figure (I-6) : La première zone de Brillouin des structures hexagonales 17

Figure (I-7) : La structure cristalline Rock Salt (RS). 18

Figure (II-1) : Organigramme représentant le self-consistant dans les calculs de la DFT. 31

Figure (II-2) : Illustration de potentiel « *Muffin-Tin* » MT. 37

Figure (II-3) : Schéma de fonctionnement pour les programmes d'initialisation et de cycle SCF du code Wien2k. 45

Figure (III-1) : Structure cristalline Diamant et Sphalérite. 51

Figure (III-2) : Maille cristalline triclinique primitif. 51

Figure (III-3) : Séparation des niveaux d'énergie et de la population d'électrons entre 2 atomes couplés (centres). 52

Figure (III-4) : (a) Transitions optiques directes, (b) Transitions optiques indirectes. 54

Figure (III-5) : L'absorption fondamentale de la lumière. 56

Figure (III-6) : L'émission spontanée. 57

Figure (III-7) : L'émission stimulée. 57

Figure (III-8) : La contraction d'un matériau. 64

Table des figures

Figure (III-9) : Illustration du l'effet de cisaillement.....	65
Figure (IV-1) : Energie total en fonction du volume $E(V)$ du ZnS, $Cd_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$, $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ et CdS de structure de type Zinc-blend.	77
Figure (IV-2) : Structures des bandes d'énergies de $Cd_xZn_{1-x}S$ pour $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.	81
Figure (IV-3) : Densités d'états totales et partielles de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ de zinc-blende pour $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.	85
Figure (IV-4) : (a) Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ de structure zinc-blende.....	88
Figure (IV-5) : Réflectivité R des alliages $Cd_xZn_{1-x}S$	89
Figure (IV-6) : Les spectres de la perte d'énergie des électrons rapides pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$	91
Figure (IV-7) : L'indice de réfraction $n(E)$ pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$	92
Figure (IV-8) : Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ des alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$...	93
Figure (IV-9) : La variation des constantes élastiques en fonction de la composition x	96
Figure (IV-10) : Illustration de la variation du module de Bulk (B) de $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de x	98
Figure (IV-11): La variation de module de cisaillement (C') de $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de x ...	99
Figure (IV-12) : La variation de module d'Young (Y_0) de $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de x	100
Figure (IV-13) : Energie total en fonction du volume $E(V)$ du ZnS, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}S$ et CdS de structure de type rock-salt.....	103
Figure (IV-14) : Structure de bande électronique du $Cd_xZn_{1-x}S$ de type rock-salt calculée pour (a) $x=0$, (b) $x=0,50$ et (c) $x=1$	105
Figure (IV-15) : Densités d'états totales et partielles de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ de rock-salt pour $x=0, 0,50$ et 1.	107

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : Largeur de la bande interdite. 7

Tableau (I.2) : Le réseau réciproque avec son paramètre de maille et la première zone de Brillouin des systèmes cubiques 11

Tableau (I.3) : Les Paramètres de maille de ZnS et CdS [17]..... 15

Tableau (III-1) : La vitesse de propagation des ondes longitudinales (v_L) et transversale (v_{T1} , v_{T2}) selon les directions essentielles de propagation du matériau cubique.....67

Tableau (IV-1) : Les paramètres de maille à l'équilibre $a_0(\text{Å})$ pour l'alliage semi-conducteur ternaire $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ calculés à l'aide des approximations LDA, LDA-spin et GGA par rapport à des calculs expérimentaux et théoriques.....78

Tableau (IV-2) : L'énergie de gap E_g (eV) obtenues à partir de différentes approximations dans le présent travail.....82

Tableau (IV-3) : Les constantes élastiques (C_{ij}) de la zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en fonction de la composition x.....95

Tableau (IV-4) : Module de Bulk (B), module de cisaillement (C') et module d'Young (Y_0) de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de type zinc-blende en fonction de la composition x.....100

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs à large bande II-VI et leurs alliages ternaires ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche des matériaux. Ces matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés physiques remarquables, les plaçant à mi-chemin entre les semi-conducteurs typiques et les isolants. Ils présentent des bandes interdites larges et une forte photoluminescence, qui les rendent particulièrement intéressants pour les applications en lumière bleue et ultraviolette. De plus, leur cristallisation en structure cristalline de la wurtzite ou de la sphalérite (zinc-blende) leur confère des propriétés uniques en termes de conductivité électrique et de réflexion optique [1].

Parmi ces semi-conducteurs, le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des plus importants et largement utilisés. Il s'agit d'un semi-conducteur binaire II-VI à large bande interdite qui peut être dopé de type p et de type n. En plus d'être utilisé pour les applications d'affichage d'images, le ZnS est transparent et phosphorescent, ce qui en fait un matériau important pour une variété d'applications électriques et décoratives. Il peut également être utilisé comme pigment pour les peintures, les plastiques et le caoutchouc.

D'autre part, le sulfure de cadmium (CdS) est un autre matériau inorganique important avec de nombreuses applications techniques. C'est un semi-conducteur à bande directe qui présente un aspect coloré en raison de sa bande interdite proche de la longueur d'onde de la lumière visible. Le CdS peut également être associé à d'autres couches sous forme de couches minces pour certains types de cellules solaires [2].

En alliant ZnS avec CdS, nous obtenons l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$. Ce matériau a des propriétés remarquables et diverses applications dans les cellules solaires à hétérojonction, les dispositifs photoconducteurs et comme couche de fenêtre dans l'industrie des cellules solaires à jonction p-n. De plus, il a été rapporté que des lasers à puits quantiques ZnS/ $Cd_xZn_{1-x}S$ pompés peuvent être obtenus [3].

La structure de bande électronique et les propriétés optiques sont des outils très importants pour étudier les états électroniques et les structures de bande de ces matériaux. Ils jouent un rôle crucial dans la conception et la fabrication des dispositifs optoélectroniques et sont donc d'une importance capitale. À notre connaissance, seules quelques propriétés structurales et optiques de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}S$ sont connues. Cela a suscité notre intérêt à

étudier plus en détail les paramètres structuraux, la structure de bande électronique et le spectre optique de l'alliage dans la structure du zinc-blende et la structure de bande électronique dans la structure du rock-salt, avec x variant de 0 à 1[4].

Cette étude fondamentale repose sur des calculs de premier principe réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans ses derniers développements. Cette approche théorique est extrêmement pertinente avant toute procédure de synthèse de matériaux, car elle permet d'évaluer leurs propriétés physiques avec précision, ce qui permet de gagner du temps et de réduire les efforts nécessaires.

L'étude a exploré et analysé toutes les propriétés physiques des matériaux sous charge dans les structures zinc-blende et rock-salt. Les résultats ont été obtenus par une approche rigoureuse basée sur les calculs de premier principe, qui sont considérés comme les plus fiables et les plus précis pour déterminer les propriétés des matériaux. Les résultats ont ensuite été comparés avec des données expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature, chaque fois que cela était possible. Les comparaisons ont montré un accord généralement satisfaisant, ce qui renforce la pertinence et la validité de cette approche théorique [5].

La recherche s'est concentrée sur les structures zinc-blende et rock-salt, ce qui permet de généraliser les résultats obtenus pour d'autres matériaux présentant des structures similaires. Cette approche théorique peut être étendue à d'autres types de structures, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour la synthèse de nouveaux matériaux et la recherche scientifique en général. Les résultats de cette étude sont donc très pertinents et offrent des perspectives de recherche passionnantes pour l'avenir.

Cette thèse se compose de quatre chapitres distincts qui couvrent différents aspects du sujet:

- Dans le premier chapitre, nous chercherons à présenter certaines notions clés de la physique des semi-conducteurs.
- Dans le deuxième chapitre, nous allons fournir une analyse détaillée du cadre théorique que nous avons utilisé pour effectuer nos calculs. Cette section est importante car elle fournit le contexte nécessaire pour comprendre notre travail et les résultats que nous avons obtenus.

- Dans le troisième chapitre de notre étude, nous allons explorer les propriétés physiques des semi-conducteurs en détail. Nous allons examiner les propriétés structurales, optiques, diélectriques, élastiques et mécaniques des matériaux semi-conducteurs, et discuter de leur importance pour les applications pratiques.

- Le quatrième chapitre sera entièrement dédié à l'analyse des résultats des calculs effectués pour l'alliage étudié. Nous allons présenter en détail les différentes méthodes utilisées pour obtenir les paramètres clés de l'alliage, ainsi que les résultats obtenus pour chaque paramètre. Nous allons ensuite interpréter ces résultats en les replaçant dans le contexte théorique et expérimental existant, afin d'en tirer des conclusions significatives.

Références

- [1] Bao, J., Sun, X. W., & Li, Y. (2018). Advances in II–VI semiconductor materials and devices. *Materials Today*, 21(7), 702-723.
- [2] Gul, S., Yousuf, M., Khan, M., Nazir, S., & Ahmed, N. (2011). Study of optical properties of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(11), 6163-6168.
- [3] M. Willander, O. Nur, Q. Xiong, and B. Pal, "Wide bandgap semiconductor nanowires for optical devices," *Materials Science and Engineering R*, vol. 70, no. 4-6, pp. 230-271, 2010.
- [4] K. Hossain, H. Al-Muhanna, S. A. Al-Salamy, and A. Al-Ghamdi, "First-principles investigation of the structural, electronic and optical properties of $CdxZn_{1-x}S$ alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 768, pp. 8-18, 2018.
- [5] Achour, S., Benalia, S., & Ferhat, M. (2017). First-principles study of the physical properties of materials under load in zinc-blende and rock-salt structures. *Computational Materials Science*, 132, 160-169.

Chapitre I : Généralités sur **les semi-conducteurs**

I-1 Introduction :

La science des matériaux repose sur la compréhension de la relation entre les propriétés des matériaux et leur utilisation. Au fil du temps, la manipulation des matériaux est passée d'une approche empirique à l'utilisation de technologies de pointe. Les matériaux sont souvent caractérisés par la présence de défauts tels que les joints de grains, les sites interstitiels et les dislocations, qui leur confèrent des propriétés physiques spécifiques. On peut classer les matériaux en plusieurs catégories, notamment les métaux, les céramiques, les polymères, les composites et les semi-conducteurs [1].

Les matériaux solides peuvent être classifiés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On prend comme isolants les matériaux de conductivité $\sigma < 10^{-8} \text{ s/cm}$ (diamant 10^{-14} s/cm), comme semi-conducteurs les matériaux tels que $10^{-8} \text{ s/cm} < \sigma < 10^3 \text{ s/cm}$ (silicium 10^{-5} s/cm à 10^3 s/cm) et comme conducteurs les matériaux tels que $\sigma > 10^3 \text{ s/cm}$ (argent 10^3 s/cm) [2].

I-2 Matériaux semi-conducteurs :

La conduction dans les semi-conducteurs est faite par les électrons et les trous. Un semi-conducteur pur est dénommé intrinsèque, celui qui comporte des impuretés est appelé extrinsèque. Les liaisons dans les semi-conducteurs binaires II-VI sont à côté des liaisons covalentes. Dans les semi-conducteurs binaires II-VI, un atome de l'élément II prend trois atomes voisins de l'élément VI et l'atome de l'élément VI prend trois atomes voisins de l'élément II. Le réseau de cette structure est une variété de la structure diamant (blende de Zinc), qui est formé de deux structures cubiques à face centrées imbriquées et décalés l'un de l'autre d'un quart de la diagonale principale. Les semi-conducteurs II-VI apparentent une large bande interdite, qui est joint à l'émission ou à l'absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau. Ceci donne un droit aux semi-conducteurs II-VI comme applications dans les composants optiques et électroniques. Ces applications sont destinées aux diodes électroluminescentes, diodes laser et photodiodes et dans le domaine de hautes puissance et fréquence dans les composants forts [1].

I-2-1 Les bandes d'énergie dans un semi-conducteur :

Le comportement électrique des semi-conducteurs est souvent modélisé à l'aide de la théorie des bandes qui est un modèle quantique en physique des solides, établissant les énergies

permises des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, cette théorie est dérivée de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans ce modèle les énergies possibles pour un électron dans un solide constitue ce qu'on appelle des bandes permises, fragmentées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites ou gap. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons adhérant à la continuité de la structure cristalline ; ce sont des bandes appelées bandes de valence.

Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, ce sont des bandes dites de conduction [3].

I-2-2 Gap énergétique (bande interdite) :

Dans un semi-conducteur, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est dit largeur de bande interdite (gap énergétique) E_g . Parmi lequel, un porteur de charge ne peut se retrouver.

E_g est un paramètre fondamental, démontrant les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et mesurant ainsi, leur domaine d'application.

Dans les isolants, tellement la valeur de gap énergétique est grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Alors que pour les semi-conducteurs, la bande interdite est suffisamment petite pour qu'une excitation conforme, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut acheminer de l'électricité et donc devenir conducteur.

Cependant dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons sont aptes à passer directement de la bande de valence à la bande de conduction [4].

Le tableau suivant énonce quelques exemples de largeur de bande interdite [5].

Crystal	E _g , eV	
	0K	300K
Diamond	5.4	
CdS	2.582	2.42
CdSe	1.840	1.74
ZnS	3.91	3.6
InSb	0.23	0.17

Tableau (I-1) : Largeur de la bande interdite

I-2-3 Type de semi-conducteurs :

On différencie deux types de semi-conducteurs, l'un pur appelé intrinsèque et l'autre dopé dit extrinsèque.

I-2-3-1 Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur parfait (pur), régulier et sans défauts structuraux ou impuretés est appelé intrinsèque. Son comportement électrique est défini par la structure cristalline et ne dépend que de la température. Il présente les aspects suivants :

- Un semi-conducteur est appelé intrinsèque si le nombre d'électrons est égale au nombre des trous.
- les électrons et les trous sont produits par les défauts et par l'agitation thermique des électrons de valence.
- le niveau de Fermi intrinsèque E_F est repéré au voisinage du milieu de la bande interdite.

I-2-3-1-1 calcul de la concentration et le niveau de Fermi intrinsèque :

En générale les densités d'électrons et de trous dans les bandes de conduction et de valence sont données par [1]:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f(E) dE \quad \text{I.1}$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) [1 - f(E)] dE$$

Où la probabilité de présence d'un électron sur un niveau d'énergie E est défini par une fonction dit la fonction de Fermi-Dirac [6] :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad \text{I.2}$$

k_B , T et E_F sont respectivement la constante de Boltzmann, la température et l'énergie de Fermi.

N_c et N_v représente respectivement Le nombre de places disponibles aux électrons dans la bande de conduction et aux trous dans la bande de valence est donné par:

$$N_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad \text{I.3}$$

$$N_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}$$

Où \hbar , m_c et m_v sont la constante de Planck normalisée, la masse effective des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence.

Donc, on trouve :

$$n = N_c e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad \text{I.4}$$

$$p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}}$$

N_c et N_v sont la densité effective d'électron dans la bande de conduction, à propos des trous dans la bande de valence.

Avec : $np = n_i^2$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_c - E_v}{2kT}} \quad \text{I.5}$$

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad \text{I.6}$$

Où n_i représente la concentration intrinsèque.

Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, il reste purement théorique à cause d'une absence de technique qui permet d'élaborer un matériau avec des cristaux réguliers, c'est donc pour cela que les études s'orientent vers les semi-conducteurs extrinsèques [6].

I-2-3-2 Semi-conducteur extrinsèque (dopé) :

Ce type de semi-conducteurs est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques dans leurs structures cristallines lui donnant des propriétés électriques. L'adjonction délibérée d'impuretés dans la structure cristalline d'un semi-conducteur intrinsèque est dite dopage [7].

I-2-3-3 Le dopage des semi-conducteurs :

Le dopage est une technique qui comporte à implanter des atomes parfaitement choisis appelé impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque. La forte fluctuation des propriétés électrique est due à la nature des impuretés ou à la manière selon laquelle elles se réunissent dans le semi-conducteur [7].

Le dopage augmente la densité des porteurs de charge donc la conductivité électrique augmente. Il ya deux types de dopage [8] :

I-2-3-3-1 Dopage de type P :

Ce dopage sert à augmenter la densité des trous dans le semi-conducteur intrinsèque, pour parvenir à un tel résultat, on établit un certain nombre d'atome pauvres en électrons dans le semi-conducteur pour créer un excès de trous.

I-2-3-3-2 Dopage de type N :

Ce type de dopage consiste à augmenter la densité des électrons dans le semi-conducteur par mélange d'un certain nombre d'atome généreux en électrons.

De la façon de voir énergétique, la création des bandes interdites à cause de l'arrangement de la structure cristalline, les porteurs libres apportent des états abordables à l'intérieur de ces bandes, donnant le gap plus « perméable » à un niveau accepteur ou donneur d'après le type de dopage, cette aspect est représenté par les figures (1-1) et (1-2) (le cas du silicium) [9].

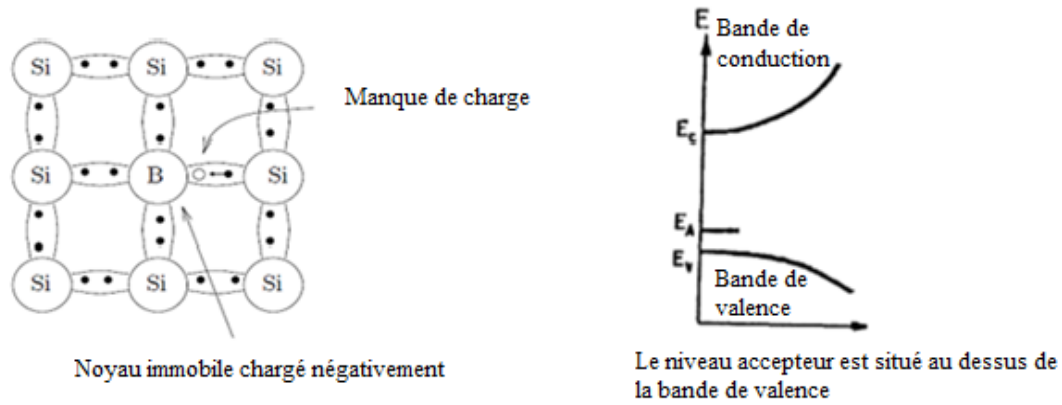


Figure (I-1) : Illustration schématique de la substitution d'un atome de Bore à un atome de Silicium (dopage de type P) et la structure de bande énergétique relative.

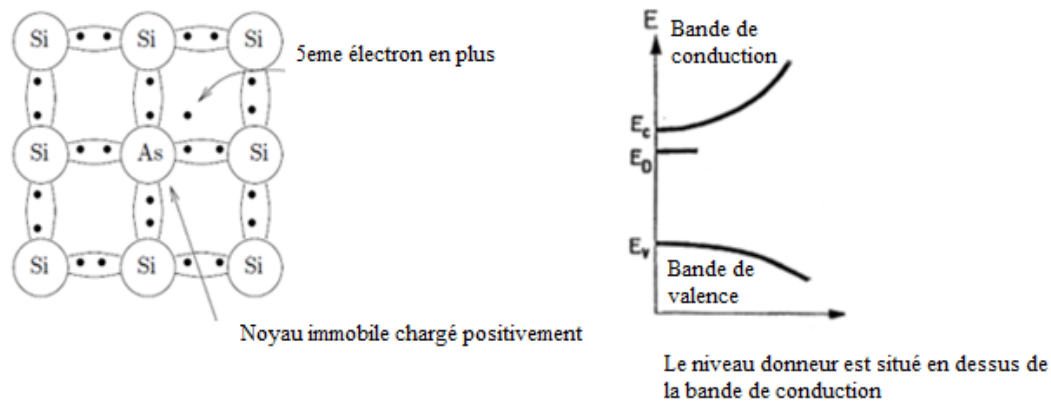


Figure (I-2) : Illustration schématique de la substitution d'un atome d'Arsenic à un atome de Silicium (dopage de type N) et la structure de bande énergétique relative.

I-2-4 Réseau réciproque :

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est caractérisé comme étant la globalité des vecteurs \vec{G} comme celui-ci $e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$ pour chaque vecteur \vec{R} .

\vec{R} : Vecteur de réseau de Bravais.

Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, qui est le réseau de départ.

Le réseau réciproque n'a pas de définition physique réelle, mais il est adéquat pour représenter les familles de plans réticulaires, faciliter certains calculs géométriques est indispensable pour élucider les phénomènes de diffraction. La résolution du réseau réciproque

oblige le savoir de la maille primitive. Le tableau I.2 représente les réseaux réciproques des distinctions systèmes cubiques.

Réseau direct (paramètre)	Réseau réciproque (paramètre)	Première zone de Brillouin
Cubique (a)	Cubique($2\pi/a$)	Cube
Cubique centré (a)	Cubique faces centrées($4\pi/a$)	Octaèdre
Cubique faces centrées (a)	Cubique centré ($4\pi/a$)	Dodécaèdre rhombique

Tableau (I.2) : Le réseau réciproque avec son paramètre de maille et la première zone de Brillouin des systèmes cubiques.

Première zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin est caractérisée comme étant la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais ou la maille primitive dans l’espace réciproque [6]. La première zone de Brillouin montre la maille la plus compacte, dans la pratique Les directions notées Δ , Λ , Σ qui sont représentées dans la figure (1-3) pour un matériau zinc blende, représentent les énergies de la bande de valence et de la bande de conduction dans les directions de haute symétrie du vecteur k .

La forme d’un octaèdre tronqué, représente la première zone de Brillouin de la structure zinc-blende (figure 1-3).

- **Points de haute symétrie :**

Γ : est le centre de la première zone de Brillouin avec (0, 0, 0) les coordonnées de k_{Γ} .

X : ce point situé au centre d’une face carrée de l’octaèdre étant à l’un des axes k_x , k_y ou k_z

Avec l’une des faces carrées. En conclusion [10]:

$$k_x \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0)$$

$$k_y \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0)$$

$$k_z \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

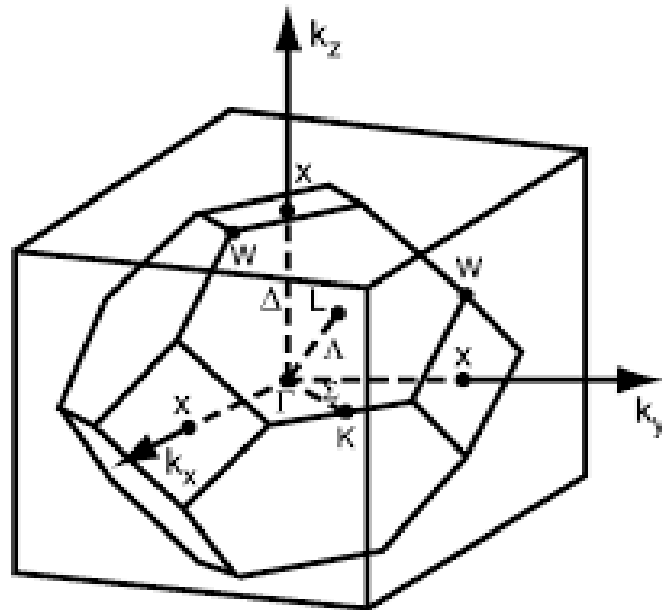


Figure (I-3) : Représentation de la première zone de Brillouin de la structure blende de zinc avec les points et les lignes de haute symétrie [10].

L : situé au centre d'une face hexagonale de l'octaèdre détenant les coordonnées suivantes :

$$k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$$

Z : se trouve sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre et les coordonnées sont :

$$k_Z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

$$k_W = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right)$$

- **Lignes de haute symétrie :**

Δ : Cette ligne signifie la direction $\langle 100 \rangle$. Elle attache le centre Γ au point X.

Σ : point étant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : est une ligne définit la direction. Elle rattache le centre de la zone Γ qui se trouve au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre [11].

I-2-5 La classification des semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs les plus ordinaires sont des solides inorganiques cristallins tels que :

I-2-5-1 Semi-conducteurs élémentaire :

- Simples : In, Sb (colonne IV).
- Complexes : Se (colonne VI) [10].

I-2-5-2 Semi-conducteurs composés :

Un alliage est, par principe, un assemblage homogène de deux ou plusieurs matériaux. D'après [12] les alliages semi-conducteurs sont catégorisés en plusieurs sortes suivant le nombre des éléments composants :

- Alliage binaire de type $A^N B^{7-N}$
 - $A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O, ...
- Alliage binaire de type $A^N B^{10-N}$
 - $A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe, ...
- Alliage binaire de type $A^N B^{8-N}$
 - $A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, ...
 - $A^{III} B^V$: GaAs, InSb, AlAs, InP, ...
 - $A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe, ...
 - $A^{II} B^{VI}$: CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, ...

L'adjonction des éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ passe à la constitution d'un alliage concordant à l'une des alliages suivants :

- Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.
- Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$.

La présence d'un coefficient stœchiométrique x définit ces alliages.

L'évolution de la technologie des semi-conducteurs à donner lieu à des alliages ternaires de type $A_x B_{1-x} C$ à compter de paires de composés binaires (AC et BC). Ainsi la réalisation des dispositifs optoélectroniques grâce ces nouveaux matériaux, dont les alliages II-VI, à débuté petit à petit progressivement. En transformant relativement la concentration x de

l'un des aspects par rapport à l'autre, alors on constate un changement du gap minimal direct ou indirect. Ceci amène à un changement des seuils dans les dispositifs optoélectroniques [13].

I-3 Les matériaux semi-conducteurs étudiés dans ce travail :

Cette thèse se concentre sur l'étude de plusieurs propriétés physiques de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$. Notre travail se distingue par l'examen des propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau pour différentes concentrations : 0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1. Étant donné que ces concentrations nécessitent l'utilisation de super cellules plus grandes, les temps de calcul seront plus longs et l'utilisation de moyens de calculs de pointe sera nécessaire.

Les paragraphes suivants mettront en évidence les propriétés physiques importantes des composés parent de notre alliage, à savoir le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cadmium (CdS).

I-3-1 Les composés binaires Le sulfure de zinc (ZnS) et le sulfure de cadmium (CdS):

Le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium, sont des semi-conducteurs binaire de la famille II-VI et des importants semi-conducteurs à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de 3.65 eV pour le ZnS [14] et 2.42 eV pour le CdS [15]. Il a une grande capacité d'utilisation dans les dispositifs photo-luminescents et électroluminescents, ils sont aussi appliqué comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Ils peuvent être créés en appliquant différentes techniques de croissance.

Le ZnS est un matériau transparent dans la région visible et ses propriétés en tant que telles sont très importantes. Il peut exister sous deux structures cristallines principales : la sphalérite de structure cubique et la Wurtzite de structure hexagonale [14]. En raison de sa transformation polymorphe structurelle, il a suscité un grand intérêt et a trouvé des applications optoélectroniques dans le domaine de la lumière bleue [16].

Le CdS est un semi-conducteur qui peut cristalliser dans trois structures différentes : la structure de type zinc-blende, la structure hexagonale de type Wurtzite et la structure de type NaCl (ou Rock Salt, notée B1). Les paramètres de maille pour le ZnS et le CdS sont présentés dans le tableau I.3.

Composé	Paramètres de maille			
	Sphalérite $a(A^\circ)$	Wurtzite		Rock- salt (NaCl) $a (A^\circ)$
		$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	
ZnS	5.414	3.823	6.253	5.136
CdS	5.832	4.583	7.484	5.41

Tableau (I.3) : Les Paramètres de maille de ZnS et CdS [17].

Des dérivées de la sphalérite et de la wurtzite ne sont que des structures qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes. Elles peuvent former différents poly-types de structures analogues qui se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes.

I-3-1-1 Structure sphalérite (Zinc blende) :

La structure cristalline décrit l'organisation des atomes dans un cristal. Cette organisation est périodique dans l'espace grâce aux opérations de symétrie du groupe d'espace, et constitue ainsi la structure cristalline. Pour nos semi-conducteurs binaires ZnS et CdS, la structure cristalline de type zinc-blende est illustrée dans la figure (I-4).

La structure sphalérite est composée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées s'imbriqués, d'arête a , l'un incarne l'élément II (Zn ou Cd), l'autre est l'élément VI(S), décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale majeure du cube élémentaire. Cet écart vaut un quart de cette diagonale. [18].

La maille élémentaire est composée de quatre atomes classés selon le groupe spatial F_{43m} de numéro 216. Elle constitue un espace tétraédrique équivalent à celui du diamant, à la différence que chaque atome d'un élément donné (Zn, Cd) est lié à quatre atomes du deuxième élément (S). Les atomes occupent des positions bien définies, décrites par les coordonnées suivantes :

- Quatre atomes de Zn ou Cd dans les sites : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$.
- Quatre atomes de S dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

Il convient de noter que la structure zinc-blende a un taux de compacité d'environ 34%, ce qui en fait une structure ouverte qui permet l'insertion d'atomes légers [18]. Le réseau réciproque de la structure zinc-blende est représenté dans la figure (I-3).

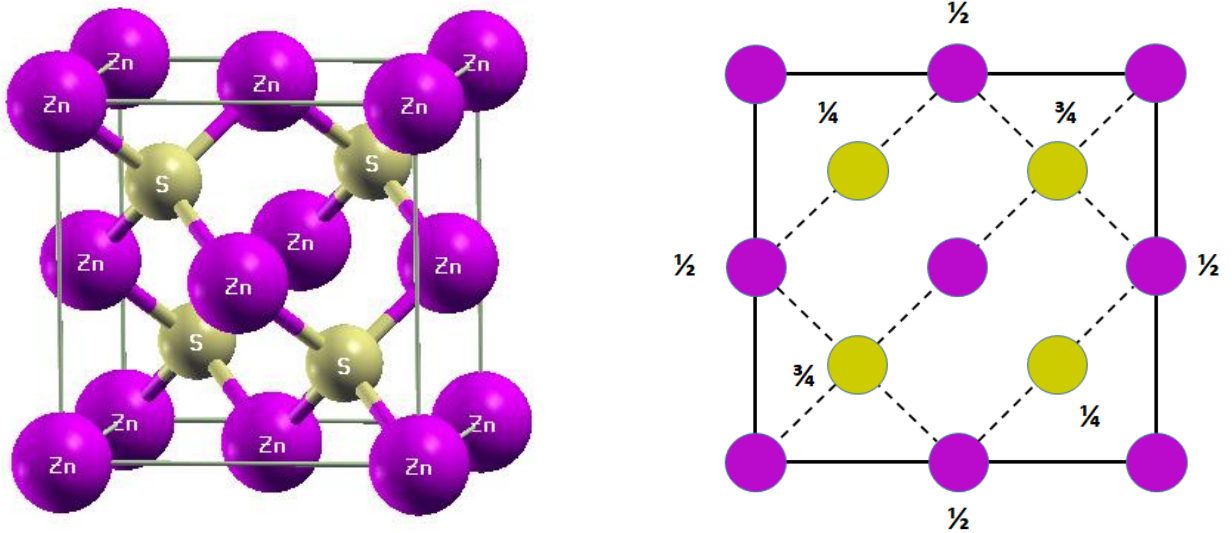


Figure (I-4): a) la structure sphalérite, b) La projection de la structure sur l'une des faces.

I-3-1-2 Structure Wurtzite :

Les composés ZnS et CdS ont la capacité de former des cristaux ayant la structure de la wurtzite, qui est l'espèce hexagonale de ZnS.

L'arrangement des atomes dans la structure de la wurtzite pour nos semi-conducteurs est schématisé dans la figure (I-5).

Le groupe d'espace de cette phase est $P6_3mc$. Chaque maille élémentaire contient deux molécules de ZnS ou CdS, les deux atomes de (Zn, Cd) occupent les sites $(0, 0, 5/8)$ et $(2/3, 1/3, 1/8)$; et les deux atomes de S occupent les sites $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ avec un paramètre de maille $u = a/c \approx 3/8$.

Chaque atome (Zn,Cd) est lié à quatre atomes de S disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [19]. Le réseau hexagonal est le réseau réciproque de la structure wurtzite schématisé dans la figure (I-6).

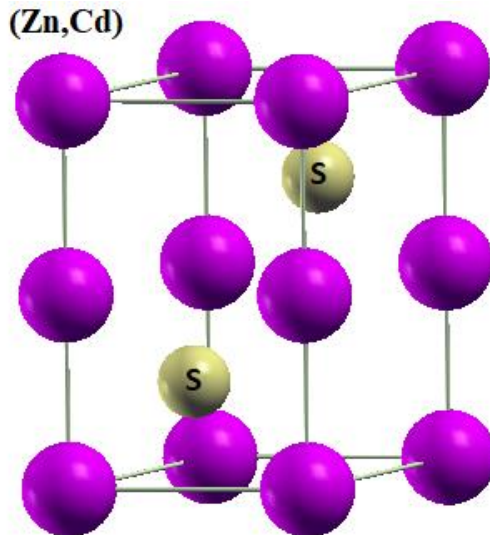


Figure (I-5): la structure cristalline wurtzite.

Cette corrélation est connue sous le nom de "loi de Bravais" et elle établit une relation entre les paramètres de maille des structures de la blende et de la wurtzite. Plus précisément, si on considère un cristal ayant une structure wurtzite de paramètres de maille a et c , alors la même structure en forme de blende aura un paramètre de maille égal à $a\sqrt{2}$. De plus, la structure de la blende aura une sphère de coordination de 8 voisins (comparé à 12 dans la wurtzite) et aura un centre de symétrie, contrairement à la wurtzite. Cette relation est importante car elle permet de comprendre comment les propriétés physiques et structurales des matériaux peuvent être liées à leur structure cristalline [20] :

$$a (\text{hexagonal}) = \frac{1}{2}\sqrt{2} a (\text{cubique}).$$

$$c (\text{hexagonal}) = \frac{2\sqrt{3}}{3} a (\text{cubique}).$$

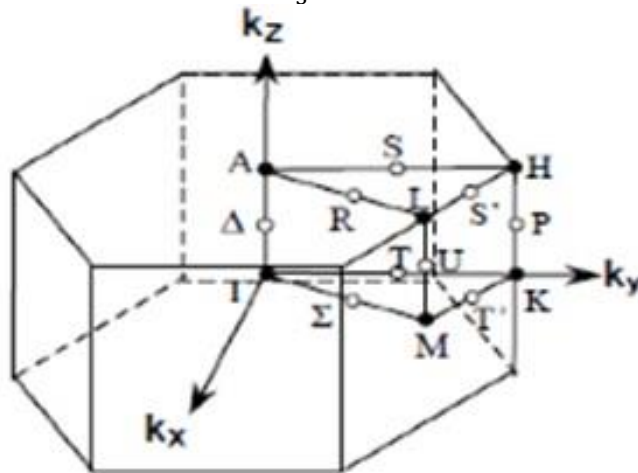


Figure (I-6): Représentation de la première zone de Brillouin des structures hexagonales [21].

I-3-1-3 Structure Rock Salt (NaCl) :

Le ZnS et CdS cristallisent dans la phase Rock Salt (NaCl noté par B1) illustré dans la figure (I-7), elle est constituée à partir de couple d'atomes : l'un des deux est de type métallique (il admet un ou des atomes électrons pendant la constitution du solide, c'est le cas de fait Cd, Zn), or que l'autre est très convoiteux d'électrons (très électronégatif "anti-métallique" c'est le cas de S.

Le nombre des ions Cd^+ ou Zn^+ est égal au nombre d'ions S^- . Dans la phase Rock Salt, chaque ion Cd^+ ou Zn^+ est enclavé de 6 ions S^- placés en octaèdre. De même aux abords de chaque ion S^- , on aperçoit 6 ions (Cd^+ , Zn^+). Cet assemblage est répété des millions de fois, amène à un cristal de constitution cubique. Les ions Cd^+ , Zn^+ occupent les centres et les sommets des faces d'un cube. Il en est de même pour les ions S^- , la cellule unité est un cubique qui comporte 2 emplacements atomiques en $(0, 0, 0)$ a et $(1/2, 1/2, 1/2)$ a [22]. Le groupe d'espace de cette phase est Fm-3m de numéro 225 et son réseau de bravais est cubique à face centré (CFC).

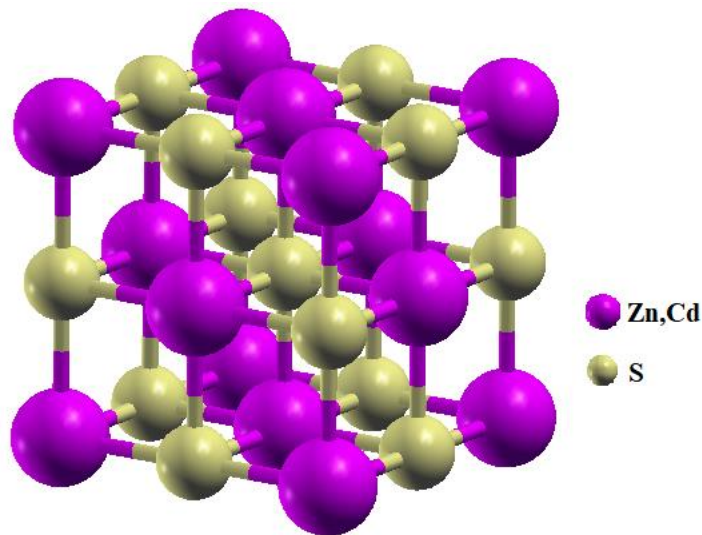


Figure (I-7) : La structure cristalline Rock Salt (RS).

I-3-2 L'alliage ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$:

Les expériences révèlent que la constante des réseaux $a(x)$ de l'alliage ternaire qui suit la loi de Vegard est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante donnée par [24].

$$a(x) = x a_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad I.7$$

a_{AC} et a_{BC} : Représenté les constantes de réseau du composés AC et BC respectivement.

$E_g(x)$ signifie la variation de l'énergie de la bande interdite de l'alliage ternaire est présenté par :

$$E_g(x) = \overline{E_g(x)} + bx(1 - x) \quad I.8$$

$$\overline{E_g(x)} = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} \quad I.9$$

E_{AC} : Signifie le gap du composé AC.

E_{BC} : Représenté le gap du composé BC [25].

b : Le paramètre du bowing il représente l'effet du désordre.

Donc la variation de l'énergie du gap de l'alliage $Cd_xZn_{1-x}S$ est donnée par [26] :

$$E_g(Cd_xZn_{1-x}S) = xE_g(CdS) + (1 - x)E_g(ZnS) - x(1 - x)b \quad I.10$$

Le paramètre de courbure b est fréquemment positif pour des gaps d'énergie moindres. Il est essentiel de souligner les cas où aucun état inédit ne se crée dans un alliage, cependant les niveaux de bandes circulent constamment avec la variation de la composition x [25].

Actuellement, les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications telles que substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse [27]. Les alliages ternaires des composés II-VI ont une grande importance en raison de leur efficacité élevée, leur grande stabilité et leurs gaps convenables. Toutes ces propriétés sont énormément sollicitées pour les diodes émettrices de lumière (LEDs) [28,29]. Les couleurs d'émission de l'alliage ternaire $CdZnS$ [30,31] peuvent être évidemment maîtrisées en changeant la concentration de leurs éléments. C'est une matière captivante qui possède des gaps larges et accordables qui enveloppent la région visible du spectre.

I-4 Conclusion :

Récemment, les matériaux semi-conducteurs ont obtenu énormément d'attention étant du leur pouvoir dans diverses applications importantes, en particulier en optoélectronique. Chaque matériau a ses propres propriétés admettant de la caractériser. Le savoir des propriétés physiques et les actions de ces matériaux sont forcément importants pour l'évaluation de leur champ d'application.

Références:

- [1] Kittel, C., Bardou, N. (trad.), & Kolb, E. (trad.). (1998). Physique de l'état solide. Dunod.
- [2] Singh, K., & Pathak, R. K. (1994). Effect of surface states on the photoelectrochemical properties of p-type CdS. *Electrochimica Acta*, 39(11), 2693-2699.
- [3] Ngô-Hélène Ngô, C. (2007). Physique des semi-conducteurs (3e éd.). Dunod.
- [4] Kittel, C. (1983). Physique de l'état solide. Ed. Dunod Université.
- [5] Félix, C. (2004). Physique du solide II. 66.
- [6] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (2002). Physique des solides. EDP Science.
- [7] Mooser, E. (1993). Introduction à la Physique du solide (1e éd.). Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [8] Beiser, A. (1992). Physique appliquée : Cours et Problèmes. McGraw-Hill, série Schaum.
- [9] www.phytem.ens-cachan.fr/Semicond_transp06.pdf.
- [10] Yu, P. T., & Cardona, M. (2010). Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. Springer-Verlag Berlin.
- [11] Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. Dunod, Paris.
- [12] Kireiev, P. (1975). La physique des semiconducteurs. Editions Mir, Moscou.
- [13] Bernard, J. E., & Zunger, A. (1987). Title of the Article. *Physical Review B*, 36(6), 3199.
- [14] Gode, F., Gumus, C., & Zora, M. (2007). Titre de l'article. *Journal of Crystal Growth*, 299, 136.
- [15] Andre, R., Deshayes, C., Cibert, J., Le Si Dang, Tatarenko, S., & Samina Dayer, K. (1990). Titre de l'article. *Physical Review B*, 42, 11392.
- [16] Frahtia, S., Saib, S., & Bouarissa, N. (2019). Computational studies of mono-chalcogenides ZnS and ZnSe at high pressures. *Results in Physics*, 15, 102626.
- [17] Baranski, P., Klotchkov, V., & Potykeritch, I. (1978). Électronique des semi-conducteurs. Ed. Mir Moscow.

- [18] Kittel, C. (1972). Introduction à la physique de l'état solide. Dunod.
- [19] Viale, Y. (2004). Étude de boîtes quantiques de CdZnTe : processus de relaxation d'énergie et de phase (Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg I)).
- [20] Salmi, L. (2006). Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe (Mémoire de magistère, Université Mentouri-Constantine).
- [21] Murnaghan, F. D. (1944). Titre de l'article. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30, 5390.
- [22] Andersen, O. K. (1975). Titre de l'article. Physical Review B, 12, 3060.
- [23] Bernard, J. E., & Zunger, A. (1987). Titre de l'article. Physical Review B, 36, 3199.
- [24] Vegard, L. (1921). Titre de l'article. Zeitschrift für Physik, 5, 17.
- [25] Lee, S. J., Kwon, T. S., Nahm, K., & Kim, C. Koo. (1991). Titre de l'article. Journal of Physics: Condensed Matter, 2, 3253
- [26] Hernández-Calderón, I. (2002). Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors. In II-VI Semiconductor Materials and their Applications (pp. 113-170). Taylor and Francis.
- [27] Bouarissa, N., Bachiri, R., & Charifi, Z. (2001). Titre de l'article. Physica Status Solidi (b), 226, 293.
- [28] Tessler, N., Medvedev, V., Kzes, M., Kan, S. H., & Banin, U. U. (2002). Titre de l'article. Science, 295(5559), 1506.
- [29] Colvin, V. L., Schlamp, M. C., & Alivisatos, A. P. (1994). Titre de l'article. Nature, 370, 354.
- [30] Deshmukh, L. P., Rotti, C. B., & Garadkar, K. M. (1997). Titre de l'article. Materials Chemistry and Physics, 50, 45.
- [31] Bae, W. K., Nam, M. K., Char, K., & Lee, S. (2008). Titre de l'article. Chemistry of Materials, 20, 5307.

Chapitre II : Outils

Théoriques

II-1 Introduction :

La science des matériaux et la physique de la matière dépendre fondamentalement par la détermination et l'exploitation des propriétés de système des noyaux atomiques et d'électrons interagissant. La compréhension de l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés c'est le problème théorique fondamentale de la physique des solides, la mécanique classique peut être insuffisante dans ce cas et il faut faire un rappel à la mécanique quantique [1].

La résolution de l'équation de Schrödinger c'est la base de la description quantique d'un système à plusieurs corps. Plusieurs approximations ont été faites pour donner un résultat exact à l'équation de Schrödinger et pour le système atomique simple ou complexe [2]. Une des méthodes utilisées est développées par Hohenberg et Kohn c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3] qui est la plus effectif dans le calcul des structures de bandes pour les solides nous adopterons par conséquent dans cette étude [4].

II-2 L'équation de Schrödinger :

Un système contient un très grand nombre de particules (n électrons de masse m_e et de N noyaux de charge Z_n et de masse M_n) en interaction, L'équation de Schrödinger stationnaire et dans le cas non relativiste est comme la forme suivante :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_N) \tag{II.1}$$

Où :

H : Hamiltonien du système.

Ψ_n : Fonction d'onde associée au niveau énergétique E_n .

\vec{r}_i : Coordonnées d'espace des électrons.

\vec{R}_N : Coordonnées d'espace des noyaux.

Avec :

$$H = -\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{M_N}\right) + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|R_N - R_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|R_N - R_i|} \tag{II.2}$$

Les deux premiers termes dans l'équation (II.2) représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie cinétique noyaux.

Les autres termes sont respectivement les interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons [2], clairement, nous ne pouvons pas résoudre ce problème de manière exacte. Afin de trouver des états propres approximations, nous sommes contraints de faire des approximations.

II-3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Les noyaux sont plus lourds et plus lents comparés aux électrons [5], on débute par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige l'énergie cinétique T_n des noyaux et son énergie potentielle devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i,N} \frac{Z_N}{|R_i - R_N|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.3}$$

$$H_{\text{Tot}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad \text{II.4}$$

L'approche de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [6]. La résolution de l'équation (II.3) avec N corps est impossible.

II-4 L'approximation de Hartree :

L'approche de Hartree [6] est de réduire le problème à N_e corps à celui d'une seule particule. Dans cette méthode on considère qu'un électron se déplace dans un champ créé par les noyaux et les autres électrons, donc on exprime la fonction d'onde électronique globale $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ comme un produit des fonctions mono-électroniques $\varphi(r)$ (des fonctions d'onde à une particule).

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) \dots \varphi_N(r) \quad \text{II.5}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques s'écrivent :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i(r) + V(r) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{II.6}$$

Où dans le premier terme de l'équation (II.6) correspond à l'énergie cinétique et $V(r)$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux et de l'interaction des autres électrons dans le système.

$$V_{en}(r) = -\sum_N \frac{Z_N}{|r-R_N|} \quad \text{II.7}$$

Dans cette approximation on compte que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r)$. On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est donnée par :

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

Dernièrement, on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions

$$V_{eff}(r) = V_{en}(r) + V_H(r) \quad \text{II.9}$$

L'équation de Schrödinger pour un électron indépendant avec le potentiel effectif exprimé en (II.9) s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(r) + V_H(r) \right] \varphi(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{II.10}$$

Les fonctions propres déterminées par la solution de la dernière équation permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(r) = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad \text{II.11}$$

II-5 L'approximation de Hartree-Fock :

Le champ moyen de Hartree permet de rapporter l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette approximation néglige les effets d'échange corrélation. En 1930, Fock [7] a exprimé que la fonction d'onde de Hartree ne tiens pas compte le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. il a rectifié ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. Donc la fonction d'onde totale est remplacée par une fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de fonction mono-électronique et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons [8]:

$$\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_E}\sigma_{N_E}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1\sigma_1) & \varphi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \dots & \varphi_1(r_{N_E}\sigma_{N_E}) \\ \varphi_2(r_1\sigma_1) & \varphi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \dots & \varphi_2(r_{N_E}\sigma_{N_E}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_E}(r_1\sigma_1) & \varphi_{N_E}(r_2\sigma_2) & \dots & \dots & \varphi_{N_E}(r_{N_E}\sigma_{N_E}) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

$\vec{\sigma}$: Le spin up \uparrow ou bien le spin Down \downarrow .

Ce déterminant comporte des fonctions d'onde mono-électronique qui construites comme produit de fonctions de Hartree soumis au principe d'exclusion de Pauli.

La fonction Φ définie dans l'équation (II.12) guide nous aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

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

Le problème revient à résoudre N équations intégral-différentielles couplées de Hartree-Fock d'une façon répétitive et auto cohérente.

Le dernier terme à gauche de l'équation (II.13) et à l'origine du déterminant de Slater. Il montre l'échange entre des électrons ayant le même spin. Normalement, on devrait avoir le terme de corrélation qui n'est pas introduit ici.

Le défaut de l'approximation de Hartree-Fock est qu'elle ne prenne pas en compte les effets de corrélation entre les électrons de spin antiparallèles (opposés). Néanmoins, il existe d'autres approximations plus efficaces pour traiter les électrons dans un solide.

II-6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les structures électroniques des solides périodiques contracté par des calculs ab-initio ont connues une importante avancée grâce au formalisme de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory DFT*) connu dans les années 60 par Hohenberg et Kohn. La DFT a prouvé son efficacité pour décrire de nombreux semi-conducteurs, métaux légers et isolants à transfert de charge.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objective de trouver l'énergie d'un système d'électrons en interaction en existence d'un champ extérieur créé par les noyaux du cristal.

Le premier travail sur la DFT a été l'objet de deux publications le premier par Hohenberg et Kohn en 1964 [9] et le deuxième par Lu. J. Sham [10] en 1965.

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn sont la base actuelle de la théorie de la DFT. Ils affirmaient que toute observable d'un système quantique (y compris l'énergie) est trouvée exactement à partir de la densité électronique de son état fondamental, et s'explique comme fonctionnelle de sa densité et que l'énergie soit minimale si la densité est exactement celle de l'état fondamental [11].

La théorie principale de la DFT est de changer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique $\rho(r)$ comme une quantité de base. Cette dernière contient toutes les informations essentielles.

La DFT qui est une théorie de l'état fondamental électronique ne permet donc pas d'exprimer des phénomènes faisant intervenir les états excités, comme les phénomènes optiques, ou même la mesure des gaps des semi-conducteurs [11]. Il y a des autres méthodes comme la méthode basée sur l'approximation dite l'approximation GW [12] pour traiter le problème des excitations.

II-6-1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est dépend sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [13].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont signifié que le potentiel extérieur est minutieusement exprimé par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, alors la fonctionnelle de l'énergie s'écrit en fonction de $\rho(r)$.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad \text{II.14}$$

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

Soit, en prenant en considération l'approximation de Hartree :

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad \text{II.15}$$

$G[\rho]$ Est une fonctionnelle qu'on caractérisera par la suite. Elle incarne l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle exprimé par le terme

d'interaction de Hartree. Les fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme de potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn présentent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Donc, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'adapter ce principe variationnel pour préciser l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne présente aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_e = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_S(R_i) \quad \text{II.16}$$

Alors, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_S(r)]\psi_i(k, r) = E_j \psi_j(k, r) \quad \text{II.17}$$

II-6-2 L'équation de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [10] ont présenté une approche pratique pour faciliter encore la théorie de Hohenberg et Kohn.

Ils ont proposé un système auxiliaire des électrons sans interaction où la distribution de la densité de charge à l'état fondamental est comme la forme suivante :

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} \Psi_i(r) \Psi_i^*(r) \quad \text{II.18}$$

Où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des états occupés.

Souvenons-nous que la densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive de trois variables d'espace.

Elle tend vers zéro quand r tend vers l'infini ($\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0$) et son intégrale dans tout l'espace donne le nombre total des électrons N .

En fonction de $\rho(r)$, l'énergie du système à l'état fondamental peut être déterminée comme le minimum de la fonctionnelle auxiliaire :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E^{xc}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)d^3r \quad \text{II.19}$$

$T[\rho(r)]$: L'énergie cinétique présentée par l'équation suivante :

$$T[\rho(r)] = -\frac{1}{2}\sum_i^{occ} \int d^3r \Psi_i^*(r) \nabla^2 \Psi_i(r) \quad \text{II.20}$$

E_H : L'interaction coulombienne des distributions de la densité de charge à l'état fondamental (Energie de Hartree) exprimées par l'équation :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r'-r|} d^3r' d^3r \quad \text{II.21}$$

E_{xc} : L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad \text{II.22}$$

L'état fondamental du système est déterminé à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto cohérente, un ensemble d'équation aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.23}$$

Avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad \text{II.24}$$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.25}$$

Et :

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = -\sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} \quad \text{II.26}$$

Z_I, R_I : Indiquent charge et position du noyau I.

ε_i : Expriment l'énergie propre associée à l'orbitale Ψ_i .

D'une autre façon, les orbitales de Kohn-Sham sont solution de l'équation de Kohn-Sham:

$$H_{SCF} \Psi_i = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{eff}(r)\right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i(r) \Psi_i(r) \quad \text{II.27}$$

H_{SCF} Représente l'hamiltonien d'un électron sous le potentiel self consistant V_{eff} donnée par l'équation :

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(\rho(r)) = V_{ext}(r) + \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{XC}(\rho(r)) \quad \text{II.28}$$

L'énergie cinétique est approximée par un système fictif d'électrons indépendants dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ qui contient la même densité que les électrons en interaction dans le potentiel extérieur créé par les noyaux.

Ce qui reste comme problème est l'appréciation du terme d'échange et de corrélation qui n'est pas connu, or sa participation dans l'expression de l'énergie totale n'est pas importante par rapport à celle de l'énergie cinétique des électrons dans le système.

Pour calculer le terme d'échange et de corrélation, on doit faire recours à des approximations.

En supposant que ce terme est défini, la résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une façon répétitive et self-consistante en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent. Ceci est important parce qu'au début le potentiel introduit dans les équations de Kohn-Sham dépend de la densité. Cette dernière est à son tour inconnue au début, et ne sera calculée qu'après résolution des équations de Kohn-Sham.

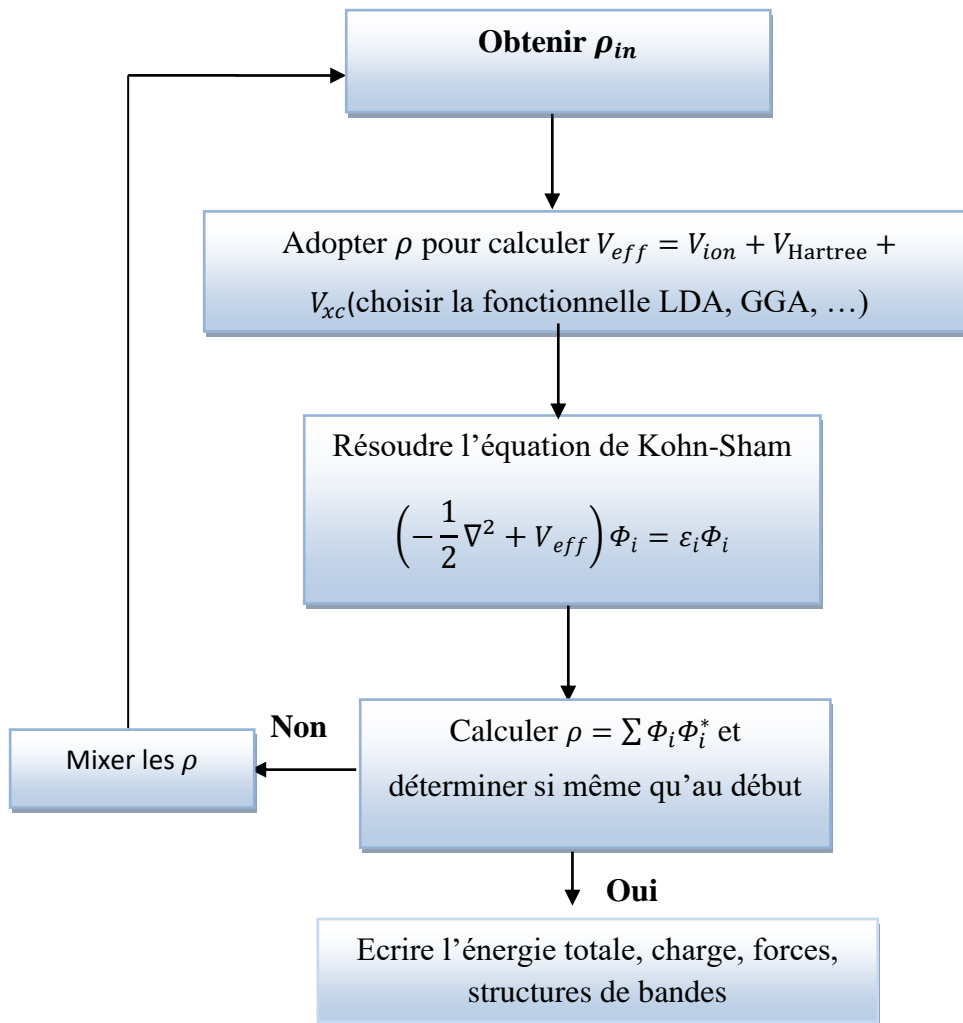


Figure (II-1) : Organigramme représentant le self-consistant dans les calculs de la DFT.

Pour le calcul self-consistent, on commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad \text{II.29}$$

H : c'est la matrice Hamiltonienne.

S : signifie la matrice de recouvrement.

C_i : définie les coefficients de développement des orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi(r) = \sum C_{i\alpha}\Phi_\alpha(r) \quad \text{II.30}$$

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une

sommation sur toutes les orbitales occupées (II.18). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.31}$$

i : l'*i*^{ème} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Pour éviter le problème de l'augmentation du rayon de la convergence avec l'augmentation de la taille de la cellule, un algorithme sophistiqué de mixage qui prend en compte toute information précédente dans les itérations précédentes est utilisé. Pour accélérer la convergence, l'algorithme de Broyden [14] est utilisé. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

II-6-3 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

II-6-3-1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à utiliser. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ de la forme [15] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad \text{II.32}$$

ε_{xc} : Représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation (II.25) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad \text{II.33}$$

Donc les équations de Kohn-Sham s'écrivent :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\varepsilon^3}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad \text{II.34}$$

La fonction ε_{xc} peut-être décomposée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{II.35}$$

La participation d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad \text{II.36}$$

En unité atomique, est donnée par l'équation :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{0,458}{r_s} \quad \text{II.37}$$

r_s : est un paramètre du gaz électronique qui représente le rayon d'une sphère contenant un électron et peut être calculé comme suivant :

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)r_s^3 = \rho^{-1} \quad \text{II.38}$$

La partie de corrélation a été présentée pour la première fois par E. P. Wigner [17]:

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{0,44}{r_s+7,8} \quad \text{II.39}$$

Des valeurs exactes de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder en (1980) [18]. Aujourd'hui, dans la littérature il y a différentes paramétrisations numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$, dont parmi les plus courants, celle due à Heldin et Lundqvist (1971) [19].

II-6-3-2 Introduction du spin dans l'approche locale de la densité (LSDA):

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la *LSDA*. L'introduction du spin consiste à prendre en considération deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{xc} sont alors présentés par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est donnée par [20]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.40}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r}))$: représenter l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II-6-3-3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La majorité des corrections de LDA employées prennent naissance de l'idée dont consiste à tenir compte des variations locales de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ parmi son

gradient $\nabla_{\rho(\vec{r})}$ livre une évaluation accrue considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues. D'autres approches ont été conseillé pour apporter de l'amélioration de LDA, elles visent soit à améliorer la description du quasi particule [21]. En bref, dans l'approximation du gradient généralisé GGA, l'énergie d'échange corrélation E_{xc} est une fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad \text{II.41}$$

$\nabla_{\rho}(\vec{r})$: définie le gradient de la densité électronique.

Ce type d'approximation améliore les valeurs des énergies de cohésion. Elle peut aussi améliorer la description des longueurs de liaisons et les paramètres du réseau malgré les corrections qui sont assignables au gradient ont des résultats amplifiés par rapport aux résultats de l'approximation LDA [22].

Parmi les fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé GGA on cite les travaux de Perdew et al [23] qui sont adoptés sur plusieurs systèmes ont montré des résultats promoteurs.

Nos calculs sont réalisés par les dérivés de la GGA : PBE-GGA et mBJ-GGA. Nous allons l'en annoncer rapidement dans ce qui suit.

II-6-3-3-1 L'approximation PBE-GGA :

Une des approximations appliquées dans l'idée émise est la PBE-GGA (Perdew Burke ernzerhof) [24] l'expression de l'échange est donnée par :

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_x(S) dr \quad \text{II.42}$$

Où $F_x(S) = 1 + K - \frac{K}{1+bs^2/K}$ définie une fonction du radient réduit S.

Avec $s = \frac{|\nabla_{\rho}|}{2k_F\rho}$, $K = 0.804$ et $b = 0.21951$

La fonction de corrélation est assurée par :

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad \text{II.43}$$

Avec :

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad \text{II.44}$$

$$\text{Où } A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\varepsilon_c^{LDA}/\gamma) - 1]^{-1}, t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho} \text{ et } k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869, \beta = 0.066724550$$

Les paramètres dissemblables émergents dans ces équations sont définis à partir de certaines conditions. Toutes les conditions qui doivent répondre à ces paramètres ont été apportées par Perdew et al [24].

II-6-3-3-2 L'approximation mBJ-GGA (le potentiel de Becke Johnson modifié):

Les approximations LDA et GGA et ses dérivées ont suscité une bonne constatation pour les propriétés de l'état fondamental. Selon la structure électronique, elles ont donné une bonne appréciation qualitative, mais elles ont manqué de présenter une indication quantitative des propriétés de l'état excité tel que pour le gap énergétique (la bande interdite). Bien entendu, ces approximations sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs. Afin d'obtenir une meilleure expertise pour les calculs du gap, Tran et Blaha [25] ont récemment émis l'idée concernant l'utilisation d'une copie modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [26] dans la DFT. Le potentiel de Becke-Johnson se définit comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{II.45}$$

Avec : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ définie la densité électronique.

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla\psi_i^*(r) \cdot \nabla\psi_i(r) \text{ Représenté la densité de l'énergie cinétique.}$$

Et : $V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)})$ définie le potentiel d'échange de Becke et Roussel [27], qu'avait été présenté pour former le potentiel de Coulomb réalisé par l'échange du trou.

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x^3 e^{-x}}{8\pi\rho} \right]^{1/3}$$

x_σ : Déterminé à l'origine d'une équation contenant $\rho, \nabla\rho$ et t .

σ : signifier le spin.

En ce qui concerne le potentiel d'échange de Becke et Roussel, ils ont appliqué un potentiel de Slater au lieu de V_x^{BR} . Pour les atomes, les deux potentiels sont quasiment semblables [27]. Le changement important de Tran et Blaha [25] se situe au niveau de l'émergence du paramètre c dans la l'expression de la fonctionnelle dans l'équation (II.45) pour une autonomie linéaire du gradient réduit $\nabla\rho/\rho$. Ce paramètre s'écrit comme suit :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla\rho(r')| / \rho(r') d^3r' \} \right)^{1/2} \quad \text{II.46}$$

Avec : $\alpha = -0.012 \text{ bohr}$, $\beta = 1.023 \text{ bohr}$ [28].

V_{cell} : représenté le volume d'une cellule unitaire.

Le potentiel modifié de Becke et Johnson de l'équation (II.45) adoptera comme la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{II.47}$$

Principalement, le gap s'accroît avec le paramètre c [28].

En résumer, l'approximation mBJ fait agrandir le gap énergétique, et donc se rapproche bien de l'expérience [29], à l'opposer aux approximations GGA et LDA qui attribuent des gaps courts. Les gaps acquis par le mBJ accolent une distance de différents systèmes qui s'applique des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps [25]. On aperçoit que le potentiel modifié de (BJ) est un potentiel d'échange qui attire l'attention sur l'échange des trous. Le potentiel d'échange (BJ) a été adapté, d'une façon auto-cohérente, dans le code *WIEN2K* [29, 30].

II-7 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW):

II-7-1 Introduction :

La méthode de calcul utilisée dans cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité DFT [31], ce dernier est une approche forte pour l'intervention du problème à plusieurs corps. Par contre, il est essentiel de faire le choix adéquat d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il peut y avoir plusieurs méthodes qui accordent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes changent par l'aspect utilisé du potentiel et

par les fonctions d'onde prises comme base. À travers elles on trouve les méthodes basées sur un groupement linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [32,33], qui aident à traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [33, 34] sont adéquats aux bandes de conduction d'attribut « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type APW (ondes planes augmentées) [35]. Les méthodes linéarisées élaboré par Andersen [36] sont LAPW (les ondes planes augmentées linéarisées) et LMTO orbitales « *Muffin-Tin* » linéarisées, servent à d'acquérir de multiples rangs de grandeur dans les temps de calcul.

II-7-2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

La méthode FP-LAPW est plus définit pour l'instant bien qu'elle soit relativement lourde. Elle est une révision fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées APW.

II-7-2-1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater établi la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) [35] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn-Sham un électron.

Selon cette méthode est que la cellule unité est divisée en deux sortes de régions :

- Des sphères « *Muffin-Tin* » de rayon R_α saisie à côté du noyau atomique, où la fonction d'onde et le potentiel sont analogues à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils différent fortement, c'est pour cela que dans cette région le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- Une région interstitielle, où le potentiel est considéré durable et les fonctions d'onde du cristal sont des ondes planes Figure (II-2).

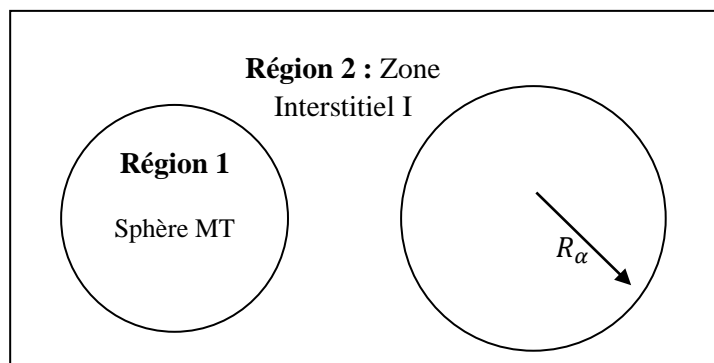


Figure (II-2) : Illustration de potentiel « *Muffin-Tin* » MT.

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha (\text{région2}) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha (\text{région1}) \end{cases} \quad \text{II.48}$$

Où :

R_α : signifie le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

Ω : Représente le volume de la cellule.

C_G, A_{lm} : sont les coefficients du développement.

Y_{lm} : définie les harmoniques sphériques.

$U_l(r)$: sont des fonctions radiale qui représente la solution régulière de l'équation de Schrödinger et donnée par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.49}$$

Avec :

$V(r)$ Définie le potentiel MT et E_l représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales déterminées par l'équation (II.49) sont orthogonales à chaque état propre d'égal Hamiltonien. Cette orthogonalité s'éteint en limite de sphère [37]. Celui-ci est constaté à partir de l'équation de Schrödinger:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{II.50}$$

Avec :

U_1 et U_2 : signifie les solutions radiales correspondantes les énergies E_1 et E_2 .

Slater démontre le choix de ces fonctions en relevant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger quand le potentiel est constant. Dans le cas où que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, quand E_l est une caractéristique appropriée.

Afin de garantir la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de sphère *Muffin-Tin*, les coefficients A_{lm} sont impérativement développés en fonction du coefficient C_G des ondes

planes étant dans les zones interstitielles. C'est comme cela qu'après quelques calculs nous apercevons la relation suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.51}$$

Où :

K : est le vecteur d'onde.

G : est le vecteur de réseau réciproque.

j_l : représente la fonction sphérique de Bessel.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l . Ces deux expressions sont appelées les coefficients variationnels de l'APW. Les fonctions individuelles qui sont illustrées par G et qui disposent les deux aspects, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans les sphères, et ont parvient à des ondes planes augmentées APWs. En déduction, E_l doit être identique à celle de la bande d'indice G . cela veut dire que les bandes d'énergie n'ont pas la capacité d'être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de d'étudier le déterminant ancien comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi fondée, comporte quelques problèmes liés à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui émerge au dénominateur de l'équation (II.51). bien entendu, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut se rendre nulle à la surface de la sphère *Muffin-Tin*, causant une disjonction des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, beaucoup de modifications à la méthode APW ont été apportées, par exemple celles celle mise à disposition par Koelling [38] et par Andersen [36]. Cette modification sert à exposer la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une association linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et des leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , occasionnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-7-2-2 Principe de la méthode LAPW :

En deuxième lieu, on émet la méthode LAPW, qui a été annoncé par Andersen [36]. Dans cette méthode, les fonctions de bases à l'intérieur de la sphère muffin-tin non chevauchées sont des associations linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ en fonction de l'énergie. Les fonctions U sont représentées précisément comme

dans la méthode APW avec E_l fixe équation (II.50). La fonction de la dérivée \dot{U}_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II.52}$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ constituent, à la surface de la sphère MT, mais que la continuité des ondes planes dans la région interstitielle. Donc les fonctions d'onde s'écrivent comme la forme suivante:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 53}$$

Avec A_{lm} et B_{lm} représente les coefficients correspondants à les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ respectivement. On note que dans les fonctions de la méthode LAPW, on applique toujours des ondes planes dans la région interstitielle, la classe similaire que dans la méthode APW. Cependant à l'intérieur de sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées LAPW's qui sont mieux appropriés que les fonctions APW's dans la méthode APW. Les fonctions radiales ont la capacité de s'améliorer au voisinage de E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad \text{II.54}$$

$0((E - E_l)^2)$ Définie l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur établie dans le calcul est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde, sur l'énergie de bande c'est de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Les ondes planes augmentées linéairement LAPW constituent une bonne base sur intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être résolus typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas ou ceci est impossible, n peut souvent diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est d'une énorme facilité par rapport à la méthode APW. Généralement, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente à zéro. Par enchaînement, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT n'aura pas d'impact dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [39] ont avancé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs N-1 dérivées sont adoptés. Chaque fonction ayant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à linéarisation soit évitée. Malencontreusement, la pratique de dérivées d'ordre élevé pour assumer la convergence

occasionne un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [40] a modifié cette approche en complétant avec des orbitales locale à la base sans accroître l'énergie de *Cutoff* des ondes planes.

II-7-3 Le rôle des énergies de linéarisation :

Les fonctions d'onde augmentées $\hat{U}_l(r)$ et $U_l(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont rigoureusement enfermées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas comblée, sauf dans le cas où les états du cœur ne contiennent pas le même nombre, et, ainsi, on prend le risque de tromper les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce souci n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW désire un choix sensible du paramètre E_l . Dans ce fait, on ne peut pas réaliser le calcul sans modifier E_l .

Le meilleur moyen dans de tels cas est d'employer un développement en orbitales locales. Par contre, cette option n'est pas utilisable dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit opter pour un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut constater que les divers E_l devraient être délimités isolément les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul détaillé de la structure électronique, E_l doit être décidé le plus près de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II-7-4 développement en orbitales locales :

L'objectif de la méthode LAPW est d'avoir des énergies de bande détaillées au voisinage des énergies de linéarisation E_l [36]. Dans la majorité des matériaux, il suffit d'adopter ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il y'a des matériaux pour lesquels la sélection d'une seule valeur de E_l n'est pas assez pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux qui ont des orbitales $4f$ [41,42] et les métaux de transition [43,44]. C'est le problème principal de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Afin d'avoir la possibilité de remédier cette situation on a appelé soit à l'utilisation des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II-7-4-1 La méthode LAPW+LO:

L'avancement de la méthode LAPW en orbitales locales comprend à revisiter les orbitales de sa base pour échapper l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. La base est d'étudier l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [40] a donné ces orbitales, décrite « LO » sous aspect d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales répondant à deux énergies distinctes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.55}$$

C_{lm} : sont les coefficients de type équivalent que les coefficients A_{lm} et B_{lm} caractériser précédemment. Par contre, cette modification diminue l'erreur faite dans le calcul des bandes de conduction et des bandes de valence.

II-7-4-2 La méthode APW+LO:

Le problème existant dans la méthode APW était la captivité en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance à peut-être supprimer dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus conséquente, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO adoptent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [45] ont amené une amélioration en émettant une base qui associe les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est nommée « APW+lo » et convient à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne demande qu'une énergie de coupure d'onde planes très faiblement supérieure à celle utile dans le cadre de la méthode APW. Elle constitue à utiliser une base APW standard mais en admettant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée d'allure à conserver l'avantage donné par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne procure pas une représentation satisfaisante des fonctions propres, on y apporte également des orbitales locales qui concède d'assumer une élasticité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base (APW+lo) est déterminée par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec une union d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.56}$$

- Des orbitales locales, mais d'un type qui est distinct de celui de la méthode LAPW+LO:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.57}$$

Pour obtenir des résultats détaillés, l'ensemble de la base APW+lo semble imposer une taille comparable à la base dans la méthode APW. C'est moins que dans la méthode LAPW+LO. On applique APW+lo pour les états qui confluent péniblement (états f ou d , par exemple atomes avec une étroite sphère). Alors la taille de cette base est la même en taille à celle de la méthode APW, et le calcul converge précipitamment.

II-7-5 Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans le procédé des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total « *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW* » [46] nulle approximation n'est faite pour l'aspect du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt améliorés en harmoniques du réseau à l'interne de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'initiative du nom « *Full Potential* ».

La méthode FP-LAPW assume donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le démontre comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{II.58}$$

De façon similaire, la densité de charge est développée comme suit:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.59}$$

II-8 Code Wien2k :

Une exécution aboutit de la méthode FP-LAPW est le programme *Wien2k*, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [47]. Il a été pratiqué avec exploit pour le gradient du champ électrique [48,49], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux,

les surfaces des métaux de transition [50], les oxydes non ferromagnétiques [51] et aussi les molécules [52].

Le code *Wien2k* est formé en programmes distincts dissociés qui sont associés par le C-SHEL SCRIPT. Le processus et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont démontrés dans le diagramme suivant Figure (II-3).

NN : Un programme qui énonce les distances entre plus proche voisins, qui sert à apprécier la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui produit les densités atomiques et définit comment les différentes orbitales sont examinés dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il produit les opérations de symétrie du groupe spatial, désigne le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, engendre l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et définit les matrices de rotation locale.

KGEM : Il engendre une maille **k** dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il produit une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques conçues dans LSTART.

Donc un cycle auto cohérent est débuté et reproduit jusqu'à ce que l'élément de convergence soit examiné, Ce cycle s'enregistre dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Engendre le potentiel à débutant de la densité.

LAPW1 : Définie le calcul des valeurs, les vecteurs propres et les bandes de valence.

LAPW2 : Le calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Définie le calcul des états du cœur et les densités.

MIXER : Hétérogénéité des densités de sortie et d'entrée, et examiner le critère de convergenc

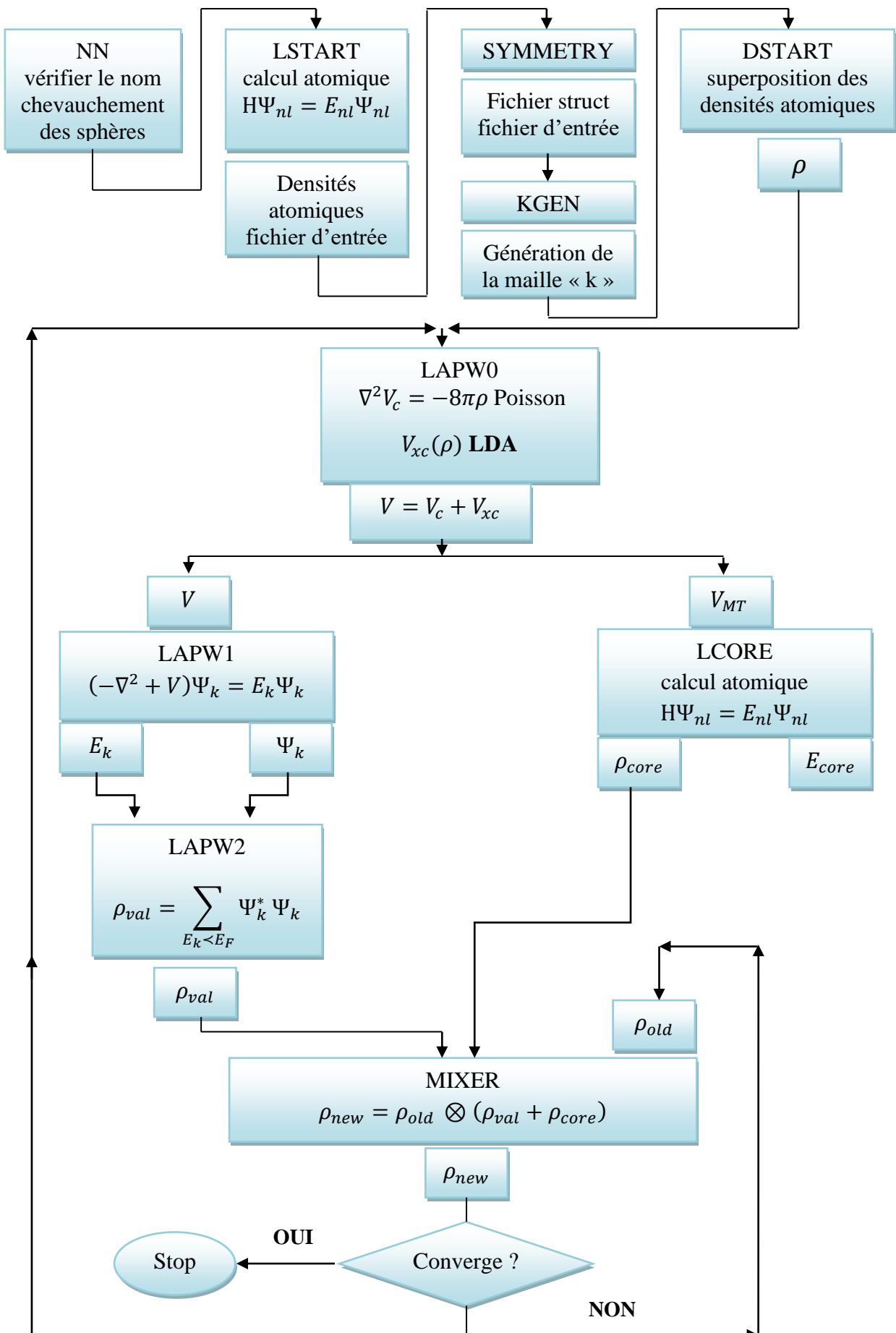


Figure (II-3) : Schéma de fonctionnement pour les programmes d'initialisation et de cycle SCF du code Wien2k

II-9 Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré le formalisme de la DFT et les approches qui ont été adoptées dans notre étude. Nous avons fourni une description détaillée de la théorie DFT ainsi que de la méthode FP-LAPW qui a servi de base à nos calculs. Nous avons également examiné les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation couramment utilisées, telles que LDA, GGA et mBJ, ainsi que les zones de Brillouin et de maillage de l'espace réciproque. En outre, nous avons brièvement présenté le code de calcul Wien2k que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés physiques des matériaux étudiés, y compris ses algorithmes et ses programmes associés. En somme, ce chapitre fournit une base solide pour la compréhension des principes théoriques et des méthodes numériques qui sous-tendent notre étude.

Références :

- [1] Hernandez-Calderon, I. (2002). Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductor materials and their applications. Taylor and Francis.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84, 457.
- [3] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, 864.
- [4] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 87, 457.
- [5] Barrett, J. (1983). *Introduction to Atomic and Molecular Structure*. John Wiley & Sons LTD.
- [6] Hartree, D. R. (1928). Titre de l'article. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89.
- [7] Fock, V. (1930). Titre de l'article. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126.
- [8] Fock, V. (1930). Titre de l'article. *Zeitschrift für Physik*, 62, 795.
- [9] Fock, V. (1930). Titre de l'article. *Zeitschrift für Physik*, 62, 795.
- [10] Richard, N. (2002). Titre du rapport. CEA/DAM-Direction Ile de France.
- [11] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Titre de l'article. *Physical Review*, 136, B864.
- [12] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Titre de l'article. *Physical Review*, 140, A1133.
- [13] Caliste, D. (2005). Titre de la thèse de doctorat. Université Joseph Fourier.
- [14] Hedin, L. (1965). Titre de l'article. *Physical Review*, 139, 796.
- [15] Von Barth, U., & Hedin, L. (1972). Titre de l'article. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5, 1629.
- [16] Broyden, G. (1965). Titre de l'article. *Mathematics of Computation*, 19, 577.
- [17] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). Titre de l'article. *Physical Review*, 145, 561.
- [18] Dirac, P. A. M. (1927). Titre de l'article. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542.
- [19] Wigner, E. P. (1938). Titre de l'article. *Transactions of the Faraday Society*, 34, 678.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 45, 566.

- [20] Heldin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Titre de l'article. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4, 2064.
- [21] Marcus, P. M. (1967). Titre de l'article. *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, 1, 567.
- [22] Elyashar, N., & Koelling, D. D. (1976). Titre de l'article. *Physical Review B*, 13, 5362.
- [23] Cherrad, D. (2002). Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [24] Dal Corso, A., Baroni, S., & Testa, R. (1994). Titre de l'article. *Physical Review B*, 49, 5323.
- [25] Saib, S., & Bouarissa, N. (2007). Titre de l'article. *Physica Status Solidi (b)*, 244(3), 1063-1069.
- [26] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- [27] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 102, 226401-226404.
- [28] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). Titre de l'article. *Journal of Chemical Physics*, 124, 221101-221104.
- [29] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Titre de l'article. *Physical Review A*, 39, 3761.
- [30] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. (2011). Titre de l'article. *Physical Review B*, 83, 195134-195144.
- [31] Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Titre de l'article. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 196208.
- [32] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasicka, D., & Luitz, J. (2008). Titre du programme (WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties). Vienna University of Technology, Austria.
- [33] Bouarissa, N., Gueddin, A., Siddiqui, S. A., Boucenna, M., & Hajry, A. (2014). Titre de l'article. *Superlattices and Microstructures*.
- [34] Bloch, F. (1928). Titre de l'article. *Zeitschrift für Physik*, 52, 555.
- [35] Slater, J. C. (1965). *Quantum Theory of Molecules and Solids (Vol. 2, Chapitre 8)*.
- [36] Herring, C. (1940). Titre de l'article. *Physical Review*, 57, 1169.
- [37] Slater, J. C. (1937). Titre de l'article. *Physical Review*, 51, 846.
- [38] Andersen, O. K. (1975). Titre de l'article. *Physical Review B*, 12, 3060.
- [39] Heine, V., & Lee, M. J. G. (1970). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 27, 811.

- [40] Koelling, D. D., & Arberman, G. O. (1975). Titre de l'article. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5, 2041.
- [41] Takeda, T., & Kubler, J. (1979). Titre de l'article. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9, 661.
- [42] Singh, D. J. (1991). Titre de l'article. *Physical Review B*, 43, 6388.
- [43] Singh, D. J. (1991). Titre de l'article. *Physical Review B*, 44, 7451.
- [44] Goedecker, S., & Maschke, K. (1990). Titre de l'article. *Physical Review B*, 42, 8858.
- [45] Singh, D. J., & Krakauer, H. (1991). Titre de l'article. *Physical Review B*, 43, 1441.
- [46] Singh, D. J., Schwarz, K., & Blaha, P. (1992). Titre de l'article. *Physical Review B*, 46, 5849.
- [47] Sjösted, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). Titre de l'article. *Solid State Communications*, 114, 15.
- [48] Hamann, D. R. (1979). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 212, 662.
- [49] Blaha, P., Schwarz, K., & Luiz, J. (1997). Titre du programme (WIEN97). Technical University, Vienna.
- [50] Blaha, P., & Schwarz, K. (1989). Titre de l'article. *Hyperfine Interactions*, 52, 153.
- [51] Dufek, P., Blaha, P., & Schwarz, K. (1995). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 75, 3545.
- [52] Schwarz, K., Ambrosch-Draxl, C., & Blaha, P. (1990). Titre de l'article. *Physical Review B*, 42, 2051.
- [53] Winkler, B., Blaha, P., & Schwarz, K. (1996). Titre de l'article. *American Mineralogist*, 81, 545.
- [54] Kohler, B., Ruggerone, P., Wilke, S., & Scheffler, M. (1995). Titre de l'article. *Physical Review Letters*, 74, 1387.

Chapitre III Les Propriétés

Des Semi-Conducteurs

III-1 Introduction:

Les matériaux sont soumis à des facteurs externes (milieu extérieur) auxquels ils sont soumis. La réaction du matériau avec des facteurs externes est nommée propriété physique. Les propriétés du matériau sont sous la dépendance de sa composition et de sa structure, et non de sa forme et de ses dimensions.

Les composés semi-conducteurs ont attiré beaucoup d'intérêt au cours des dernières décennies. Cela est principalement dû à leurs applications potentielles dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. La plupart des semi-conducteurs d'intérêt pratique sont des groupes de semi-conducteurs IV, III-V et II-VI [1].

Les matériaux semi-conducteurs II-VI ont la particularité à gap direct et la probabilité de transition inter-bande des porteurs est assez grande, ils ont donc attiré l'attention dans le domaine des applications optoélectroniques [2].

III-2 Propriétés Physique des matériaux semi-conducteurs :**III-2-1 Propriétés structurales :**

Les propriétés structurales des matériaux sont définies par caractéristiques liées à leur arrangement atomique et à leur structure cristalline. Ces propriétés jouent un rôle important dans les comportements physiques, chimiques et mécaniques des matériaux.

III-2-1-1 La structure cristalline :

Les caractéristiques physiques fondamentales des semi-conducteurs se manifestent lorsque le matériau adopte un état solide spécifique, appelé état cristallin. Dans cet état, les atomes se disposent de manière ordonnée, formant une structure cristalline.

La structure cristalline est générée par la répétition périodique [3] d'atomes ou de groupements d'atomes, appelés motifs du cristal ou mailles, selon les trois directions de l'espace. Cette organisation permet de créer un arrangement régulier des noyaux atomiques et des électrons liés entre eux par des forces principalement coulombiennes [4].

La grande majorité des semi-conducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si,Ge) ou optoélectroniques (GaAs, InP) sont basés sur deux types de structures cristallines : la

structure de diamant (Si,Ge) et la structure de type zinc-blende (GaAs, InP). Les deux structures cristallines, sont représentées dans la figure ci-dessous [5] :

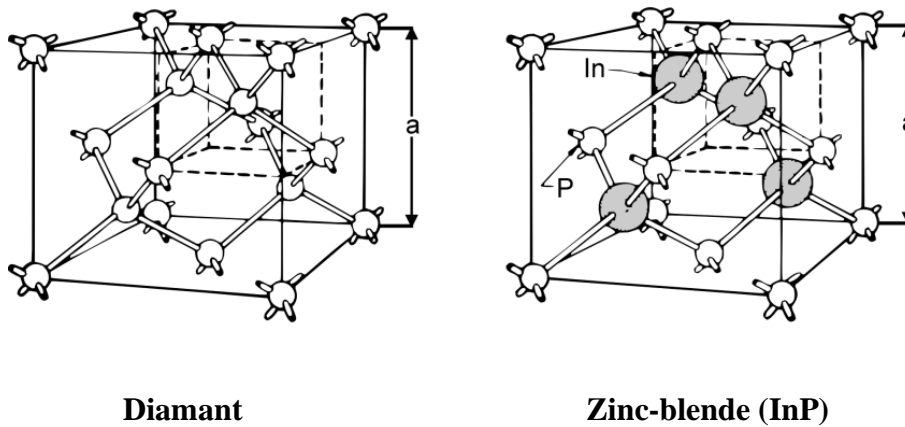


Figure (III-1) : Structure cristalline Diamant et Zinc-blende.

III-2-1-2 Constante de réseau :

La maille cristalline d'un cristal est caractérisée par trois paramètres, a , b et c , ainsi que par trois angles, α , β et γ , qui définissent les relations entre ces paramètres, comme illustré dans la figure (III-2). Les différentes valeurs relatives de ces six grandeurs permettent de définir les différentes structures cristallines existantes [6]

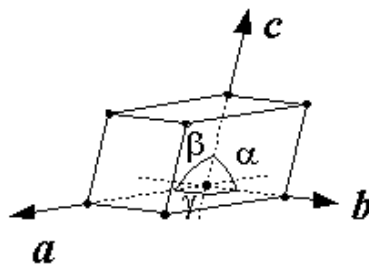


Figure (III-2) : Maille cristalline triclinique primitif.

C'est pourquoi la première étape à franchir consiste à déterminer les constantes du réseau. Pour déterminer la structure cristalline.

Il est vrai que la connaissance de la constante de réseau d'une structure cristalline permet de calculer la densité d'atomes et, par conséquent, la densité d'électrons. Cependant, ces paramètres du réseau ne sont pas constants, ils peuvent modifier en fonction de la température et de la pression.

III-2-2 Propriétés électroniques :

Les semi-conducteurs II-VI à base de cadmium et de zinc sont caractérisés par de grandes bandes interdites correspondant aux longueurs d'onde dans la gamme visible à ultraviolet.

Les bandes interdites directes de ces matériaux semi-conducteurs vont de 2.390 eV (CdS [7]) à 3.741 eV (ZnS [8]).

III-2-2-1 Concept de bande d'énergie :

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent être que dans certains états possibles, qui sont caractérisés par des paramètres quantiques concordant à des niveaux d'énergie discrets. Lorsque les mêmes atomes se réunissent pour former un solide, les interactions qui se produisent entre les électrons des atomes du cristal multiplient chaque niveau d'énergie délicat par un ensemble d'états infiniment proche : Ainsi, les bandes d'énergie des électrons dans le cristal sont déterminées par les niveaux d'énergie individuels l'hybridation des atomes résultants qui combinent le cristal. Les énergies possibles des électrons sous forme solide sont appelées les bandes permises séparées par la bande interdite. Les orbitales liantes constituent la bande de valence (la dernière intacte), et les orbitales anti-liantes constituent la bande de conduction (initialement vide) dissociés par une bande interdite (gap) de largeur E_g comme représenté sur la figure (III-3).

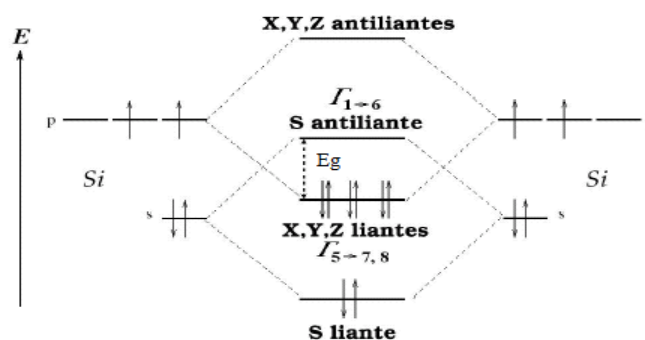


Figure (III-3) : Séparation des niveaux d'énergie et de la population d'électrons entre 2 atomes couplés (centres).

III-2-2-2 Lignes et points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin:

La zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés physiques des cristaux. L'essentiel de la première zone de Brillouin vient de l'aperçu des ondes de Bloch dans les milieux périodiques, où il a été montré que les solutions peuvent être pleinement caractérisées par leur attitude dans cette zone [9]. La théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et l'unité originale de Weigner Seits (dans le réseau de Bravais), qui désigne la première zone de Brillouin (dans l'espace réciproque) [10].

Pour les structures zinc blende de ZnS, CdS et l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ la première zone de Brillouin a une forme octaédrique tronquée par six faces d'un cube S'est schématisé dans la figure (I-3), qui présente une symétrie d'origine centre Γ , et les axes ou les ligne de haute symétrie Δ , Λ , Σ (que nous avons expliqué dans le premier chapitre).

III-2-2-3 Transition inter-bandes :

Les interactions électron-photon se produisent comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et conservation des vecteurs d'onde. Le vecteur d'onde d'un photon est bien inférieur à celui d'un électron. La transition optique directe entre les bandes de valence et de conduction est représentée verticalement dans le diagramme de bande électronique [11]. Dans le cas des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, les transitions optiques à l'intérieur du gap ne peuvent se produire que par des interactions supplémentaires, telles que celles des phonons :

- **Transition directe ou verticale :**

Lors de l'absorption directe, les photons sont absorbés par le cristal un électron et un trou sont produits. Comme la valeur minimale de la bande de conduction est à \vec{k} la même valeur que le maximum de la bande de valence comme illustré sur la figure (III-4-a).n la transition il n'y a pas de changement significatif dans \vec{k} , lorsque l'optique se produit car les photons absorbés ont de très petits vecteurs d'onde.

- **Transition indirecte :**

Dans le développement d'absorption indirecte, la largeur minimale de la bande interdite fait surgir des électrons et des trous divisés par un vecteur d'onde non nul.

Dans ce cas, la transition directe s'accordant à la largeur minimale de la bande interdite ne satisfait pas la condition de conservation du vecteur d'onde ; en plus des électrons et des photons (Figure III-4-b), un phonon est impliqué dans le processus. Typiquement, l'énergie des phonons est bien inférieure à E_g (0.01 à 0.03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé et trois particules sont produites : un trou, un électron et un phonon ; ce genre de processus est moins probable que l'absorption directe.

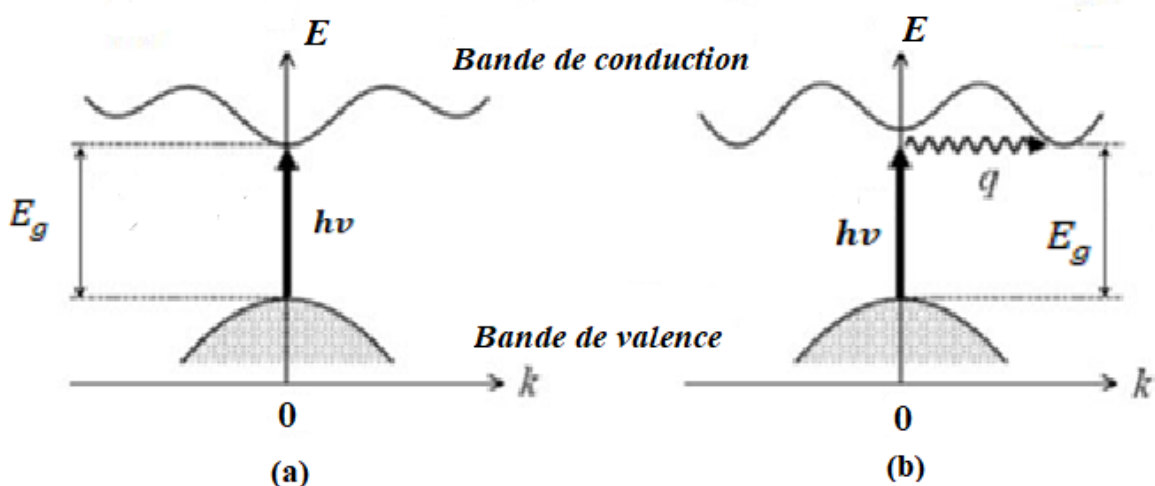


Figure (III-4) : (a) Transitions optiques directes, (b) Transitions optiques indirectes.

III-2-2-4 La densité d'états électroniques PDOS et DOS:

La densité des états électroniques est un gradeur important pour le calcul de la Distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et les bandes de conduction [12].

Certaines propriétés nécessitent une compréhension de la densité totale d'états (Density Of States) DOS ou de la densité partielle d'états (Partial Density Of States) PDOS, telles que : analyse des propriétés des fonctions diélectriques, de transport et de photoémission pour comprendre les liaisons....

La densité d'états quantifie le nombre d'états électroniques qui ont une énergie donnée dans le matériau envisagé. Il est généralement représenté par l'une des lettres g, ρ, n ou N , plus exactement, on décrit la densité d'états $N(E)$ comme le nombre d'états d'énergie électronique par unité de volume de solide entre E et $E+dE$, ou plus communément, par unité

de maille du cristal étudiée, c'est-à-dire le premier l'intégrale de la fonction spectrale ($N(E)$) de la zone de Brillouin, du niveau minimum au niveau de Fermi. Par conséquent, cela nous donne le nombre total d'électrons dans la cellule primitive. De plus, DOS est fréquemment utilisé pour une meilleure compréhension des changements dans la structure de bande et la structure électronique lorsque les mille primitives est affecté par une contrainte externe [13].

L'analyse PDOS des caractéristiques s, p ou d a affirmé une représentation qualitative d'hybridation des niveaux d'énergie électronique dans le système et l'origine des caractéristiques majeures dans les spectres optiques, etc... [13].

La distribution de la densité électronique totale des états (DOS) peut être calculée pour calculer le nombre d'états électroniques par unité formulaire [14]. La projection de ces DOS sur des orbitales atomiques sert à expertiser la part de chaque sorte d'orbitale atomique aux liaisons solides. La structure en bande sert à apprécier la dispersion de l'énergie des électrons dans les points de hauts symétriques de la structure. Dernièrement, le passage des charges dans les solides peut être affiché en calculant la densité la densité de charge électronique, sa représentation permet de mieux comprendre la répartition des électrons dans tous les systèmes et de comprendre la nature des connexions qui composent les cristaux étudiés. Par exemple, la délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est un cas typique de liaisons covalentes. Au lieu de cela, la distribution sphérique des électrons autour de chaque atome signale que la liaison est intégralement ionique [14].

III-2-3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des semi-conducteurs (absorption, réflexion, transmission) peuvent être déterminé comme des propriétés impliquant l'interaction avec le rayonnement électromagnétique ou la lumière et les semi-conducteurs, incluant la diffraction, l'absorption, la réflexion, la diffusion, la polarisation, la réfraction. Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont indissociables des propriétés spécifiques de leurs structures de bandes électroniques. Leur structure de bande électronique est à son tour unie au type de structure cristalline (symétrie du groupe spatial), aux atomes spécifiques et à leur liaison [15].

III-2-3-1 L'interaction rayonnement-matière :

La lumière interfère beaucoup avec la matière, elle probablement absorbée, réfléchi, déviée ou émise par la matière.

Les interactions avec les électrons semi-conducteurs, peuvent se dérouler selon trois mécanismes : émission transitoire, émission stimulée ou absorption [4, 16].

- L'absorption de la lumière :

Les photons d'énergie $h\nu$ peuvent admettre des électrons à passer de l'état occupé de la bande de valence avec l'énergie E_1 à l'état libre de la bande de conduction de l'énergie E_2 , également appelé état excité ($h\nu=E_2-E_1$), qui est l'absorption fondamentale illustrée à la figure (III-5). Ce procédé sera utilisé pour les capteurs de rayonnement.

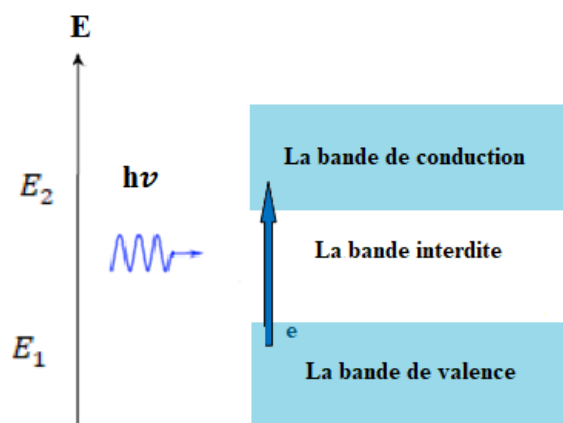


Figure (III-5) : l'absorption fondamentale de la lumière.

- L'émission spontanée :

Si l'état excité est déséquilibré, les électrons dans la bande de conduction ont desirs à revenir à leur état d'équilibre et peuvent redevenir naturellement sur un état vide de la bande de valence.

L'émission d'un photon d'énergie $h\nu$ entraîne une recombinaison électron-trous, qui est une recombinaison radiative, la figure (III-6) représente l'émission spontanée.

Les émetteurs de rayonnement et les diodes électroluminescentes démontrent ce phénomène [4].

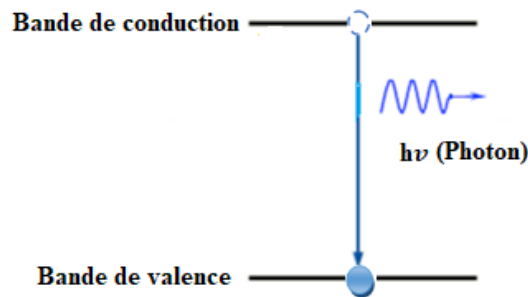


Figure (III-6) : Représentation de l'émission spontanée.

- **L'émission stimulée :**

Si un photon produit par émission spontanée existant dans un semi-conducteur excite un atome voisin, le retour à l'état d'équilibre de cet atome peut inciter les électrons à passer de la bande de conduction à l'état vide de la bande de valence et une émission d'un deuxième photon de même énergie, il s'agit donc d'émission stimulée.

Ce fondement est appliqué dans le fonctionnement des lasers à semi-conducteurs. Ce phénomène est illustré dans la figure ci-dessous.

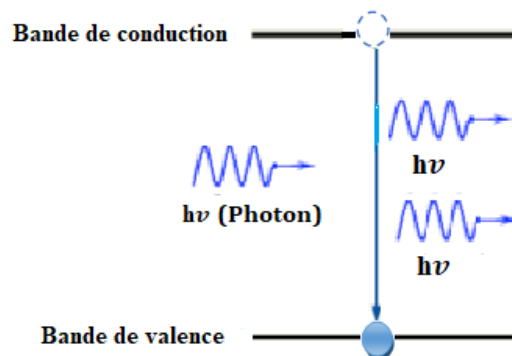


Figure (III-7) : Représentation de l'émission stimulée.

Ces différents mécanismes sont délimités par les règles qui orientent l'impact élastique entre deux particules (les électrons et les photons), les règles sont : la conservation du mouvement et la conservation de l'énergie, représentées par les relations suivantes :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{III.1}$$

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad \text{III.2}$$

On note les états initial et final de l'électron par i et f , et l'état de l'électron par l'indice p photons, puis écrivez la règle de conservation :

$$E_f - E_i = \pm E_p \quad \text{III.3}$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \pm \vec{k}_p \quad \text{III.4}$$

\vec{k} : Représente le vecteur d'onde.

Le vecteur d'onde d'un photon, négligeable devant celui d'un électron, est une conséquence de la conservation du vecteur d'onde, et l'équation (III.4) s'écrit comme suit :

$$\vec{k}_f \approx \vec{k}_i \quad \text{III.5}$$

Par conséquent, la transition de l'électron se produit avec la conservation du \vec{k} , nous disons les transitions sont radiales, c'est-à-dire verticales dans l'espace k .

C'est pourquoi le processus d'émission ou d'absorption de photons à proximité du gap fondamental est plus important dans les matériaux à gap directs que dans les matériaux à gap indirects [4].

III-2-3-2 Constante diélectrique et polarisation :

Sous l'action du champ électrique, le diélectrique est polarisé et le centre de masse des charges positives et négatives est déplacé, ce qui entraîne un momentané dipôle \vec{P} [15]. La polarisation macroscopique d'un solide au point r , $\vec{P}(r)$ est définie comme la densité de moments dipolaires par unité de volume $\vec{P}(r) = \frac{\vec{P}}{V}$, où V est l'unité de volume centrée en r , qui est très petite comparé à la proportion de changement de moment \vec{P} .

Dans un diélectrique non magnétique homogène, \vec{P} varie linéairement avec le champ électrique \vec{E} , la permittivité de vide ϵ_0 et la susceptibilité χ , ce dernier représentant capacité d'un diélectrique à être polarisé par un champ électrique faible. Inductif \vec{D} est représenté par la relation linéaire de \vec{P} et \vec{E} suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad \text{III.6}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad \text{III.7}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad \text{III.8}$$

ϵ_r : La permittivité relative (constante diélectrique) liée au champ total, au champ appliqué et à la polarisation dans le solide [17].

III-2-3-3 Constante diélectrique et indice de réfraction :

La permittivité $\epsilon(\omega)$ est une fonction compliquer de la fréquence du champ électrique [18, 19] et a la forme : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

Il existe deux types de transitions qui confortent à $\epsilon_1(\omega)$, une transition intra-bande, qui est plus importante pour les métaux, et une transition inter-bande, directement ou indirectement. Ce dernier nécessite la contribution de phonons et est fréquemment délaissé. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ peut être calculée comme la somme de toutes les transitions directes parmi les états électroniques occupés et inoccupés.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique on la capacité d'être compté en utilisant le nombre de transitions par unité du temps et de volume résulté du le rayonnement de champ électrique de la pulsation ω [19], qui concernent :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{i,f} \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e, p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{III.9}$$

i et f : les états initial et final.

e : représente l'opérateur de polarisation.

$\langle \varphi_{fk} | e, p | \varphi_{ik} \rangle$: représentant les composantes de la matrice des moments dipolaires.

Ce nombre de transition peut être directement lié par le coefficient d'absorption α et la partie imaginaire par la formule suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u(c/n)} \quad \text{III.10}$$

De plus, nous avons : $u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}$ et $\alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc}$

u : représente la densité d'énergie du flux.

$\frac{c}{n}$: Définie la vitesse du rayonnement dans le matériau.

Pour la procédure, on remplace u et α dans l'équation (III.10), puis on recueille la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe [20] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e, p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{III.11}$$

BZ : signifié la première zone de Brillouin.

La partie réelle peut être exprimée sous la forme ci dessous en utilisant la relation de dispersion de Kramers-Kronig [21] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' \varepsilon_2(\omega') \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III.12}$$

Nous substituons la représentation de ε_2 de l'équation (III.11) dans l'équation (III.12), nous recueillons :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \frac{|\langle \varphi_{fk} | e, p | \varphi_{ik} \rangle|^2}{[E_c(k) - E_v(k)]/\hbar} \frac{1}{[E_c(k) - E_v(k)]^2/\hbar^2 - \omega^2} \quad \text{III.13}$$

L'indice de réfraction est une échelle employée pour modéliser un milieu et est lié à la permittivité ε par la relation suivante : $\varepsilon = n^2$

Cependant, l'indice de réfraction et l'indice d'extinction peuvent être liés aux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique par les formules :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.14}$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.15}$$

En règle générale, l'indice de réfraction n sera lié à l'énergie de bande interdite de la structure de bande du matériau. Divers modèles empiriques associant n à E_g l'énergie de gap ont été édifiés [22], l'appréciation de ce paramètre est capitale pour les guides d'ondes optiques et les structures optoélectroniques ; telles que les amplificateurs optiques, les diodes laser et les fibres optiques [23], nous présenterons quelques exemples au chapitre 4. Par contre, dans ces relations, l'indice de réfraction est distinct de la température et de l'énergie du photon incident.

III-2-3-4 La réflexion optique :

La mesure optique de la réflexion lumineuse alimente les informations les plus complètes sur un système électronique. Si une onde plane se développe entre deux milieux de permittivité distincte, elle se divisera en deux types : onde réfléchie et onde réfractée.

Pour une onde électromagnétique d'angle d'incidence φ se développant à partir d'un vide à la limite moyen de l'indice de réfraction complexe N , elle est donnée par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{III.16}$$

$n(\omega)$: représente l'indice de réfraction.

$k(\omega)$: définie l'indice de décroissance également appelé coefficient d'extinction.

Les conditions aux limites conduisent à la règle de Fresnel [22] :

$$r_p = \frac{N^2 \cos \varphi - (N^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}}{N^2 \cos \varphi + (N^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}} \quad \text{III.17}$$

$$r_n = \frac{\cos \varphi - (N^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}}{\cos \varphi + (N^2 - \sin^2 \varphi)^{1/2}} \quad \text{III.18}$$

r_p et r_n : sont les quantités des intensités des coefficients de réflexion des composantes parallèle et normale de l'onde incidente.

La force des coefficients de réflexion r_p et r_n est généralement nommée coefficient de réflexion et est caractérisé par le rapport de l'onde incidente à l'onde réfléchie :

$r_p = |r_p|^2$ et $r_n = |r_n|^2$ pour l'exposant normale ($\varphi = 0$) les équations (III.17) et (III.18) donnent les résultats:

$$R_p = R_n = R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad \text{III.19}$$

n Est nombre réel pour $K=0$, alors le coefficient de réflexion donne [24] :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right)^2 \quad \text{III.20}$$

III-2-4 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques font référence à la réponse d'un matériau à la traction, à la compression au cisaillement, à la torsion, à la flexion ou au choc. Ce phénomène est dû aux forces de liaison entre les atomes qui constituent le matériau [25].

Aujourd'hui, le caractère mécanique peut être calculé à l'aide de calculs ab initio, et ces techniques sont suffisamment puissantes pour prédire non seulement des modules élastiques en bon accord avec les mesures expérimentales, mais également dans des conditions extrêmes difficiles à atteindre empiriquement [26].

III-2-4-1 Constantes élastiques :

L'application d'une contrainte σ sur un matériau anisotrope provoque une déformation ε dans les limites élastiques proportionnelle à cette contrainte. La méthode de Nilson et Martin [25] confirme que la composante σ_{ij} du tenseur des contraintes est composante du tenseur de déformation ε_{kl} . La constante de proportionnalité caractérise le tenseur constant élastique de C_{ijkl} . La symétrie du tenseur de contrainte et de déformation nous sert à représenter la loi de Hooke comme [27, 28] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{III.21}$$

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{III.22}$$

$$[\varepsilon_{kl}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad \text{III.23}$$

$$(C_{ijkl}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{III.24}$$

Dans un matériau à symétrie cubique, les deux constantes élastiques la rigidité C_{11} et C_{12} et la constante de cisaillement C_{44} sont données par :

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad \text{III.25}$$

λ et μ sont des coefficients de Lamé qui émettent ces constantes élastiques par les relations suivantes [29, 30]:

$$\begin{cases} C_{11} = \lambda + 2\mu \\ C_{12} = \lambda \\ C_{44} = \mu \end{cases} \quad \text{III.26}$$

- **Calcul de C_{11} et C_{12} :**

Dans le calcul des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} la méthode étoffée par Martin et Nielsen [25] a été utilisée. Les déformations résultantes ε_1 et ε_2 l'application d'une contrainte σ_1 dans la direction [100] donne :

$$C_{11} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \text{ et } C_{12} = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_2}$$

- **Calcul de C_{44} :**

La déformation est causée par l'application d'une contrainte σ dans la direction [111] $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6$ dans la structure sphalérite. La constante élastique qui se déduit pour cette déformation est :

$$C_{44} = \frac{\sigma}{\varepsilon_4}$$

- **Module de Young (E) :**

Le module d'élasticité ou module de Young (E) longitudinale ou module de traction associe les contraintes de traction ou de compression σ au début de la déformation ε d'un matériau isotrope. Cette élément est énoncé en fonction des coefficients de Lamé λ et μ et de la constante élastique [28]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{(\lambda+\mu)} = \frac{C_{12}(3C_{12}+2C_{44})}{(C_{12}+C_{44})} \quad \text{III.27}$$

- **Coefficient de Poisson :**

Le coefficient de Poisson qualifie le retrait d'une substance perpendiculairement à la direction de la force consacrée [27].

$$\nu = \frac{(l_0-l)/l_0}{(L-L_0)/L_0} = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} \quad \text{III.28}$$

$\frac{\Delta V}{V_0}$ Définie la variation relative du volume due aux insignifiantes déformations qui est élaboré par la relation suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\nu) \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{III.29}$$

Le coefficient de Poisson se manifeste en fonction de Lamé (λ, μ) et dès la constante élastique :

$$\nu = -\frac{\Delta l/l_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} = \frac{C_{12}}{2(C_{12}+C_{44})} \quad \text{III.30}$$

Un graphique montrant le retrait du matériau perpendiculaire à la force est présenté sur l'illustration (III-8)

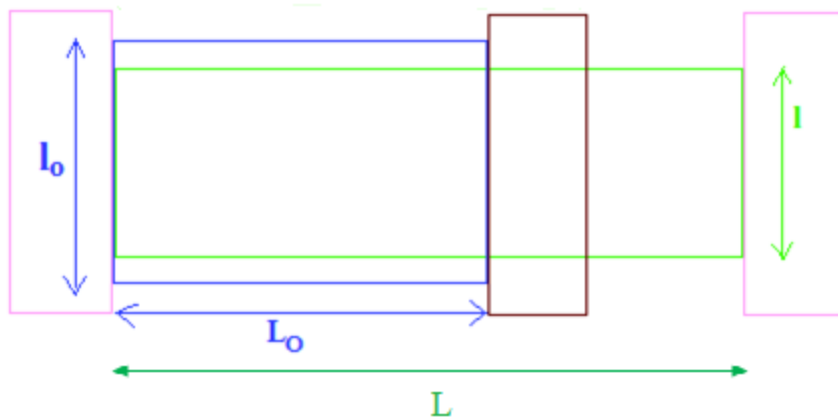


Figure (III-8) : La contraction d'un matériau.

- **Module de compression et de compressibilité :**

Le module de compression est caractérisé comme le changement relatif de volume V par unité de pression appliquée P [31] :

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad \text{III.31}$$

Pour obtenir la compression K d'un matériau anisotrope, il est nécessaire de connaître la variation de volume par unité de volume [32] :

$$\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = -\frac{3}{C_{11}+2C_{12}} P = -\frac{3(1-2\nu)}{E} P \quad \text{III.32}$$

$$K = \frac{3}{C_{11}+2C_{12}} = \frac{3(1-2\nu)}{E} \quad \text{III.33}$$

La compressibilité de modulation se manifeste en fonction de la constante élastique et en fonction du coefficient de Poisson et du module d'Young :

$$B = 1/K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad \text{III.34}$$

- **Le module de rigidité (cisaillement) :**

Le module de rigidité ou de cisaillement G est le lien entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation découlant. Le module de cisaillement, également appelé second coefficient de Lamé, module de Coulomb ou module de glissement, est un gradeur propre à chaque matériau et implique la modélisation de la déformation provoquée par les forces de cisaillement. Elle s'exprime en fonction de la constante élastique et en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson par la relation [27] :

$$G = \frac{\sigma}{\theta} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{III.35}$$

Un schéma montrant la déformation résultant par l'effort de cisaillement sur la figure (III-9)

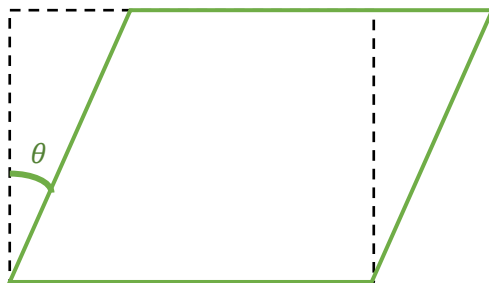


Figure (III-9) : Illustration du l'effet de cisaillement.

- **Facteur de L'anisotropie :**

L'anisotropie est la propriété relevant de la direction d'une grandeur physique, et désigne le rapport du constant élastique au module de rigidité. Elle est exprimée en fonction du constant élastique par [33]:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad \text{III.36}$$

Pour les matériaux isotropes, $A = 1$, et toute valeur différente de l'unité énonce une anisotropie, et la différence s'explique par un degré d'anisotropie.

III-2-4-2 Vitesse de modes :

Les ondes élastiques dans les matériaux sont causées par les vibrations du réseau. Lorsque les ondes se propagent dans les directions [100], [110] et [111] de la structure cubique, les plans circulent en phase, parallèlement ou perpendiculairement au vecteur d'onde. Chaque vecteur d'onde est combiné à trois modes, une polarisation longitudinale et deux à polarisation transversale. L'équation du mouvement du plan dans la direction x_i représenté par les relations suivantes [34] :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i^2} + C_{44} \sum_{j,j \neq i} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_j^2} + (C_{12} + C_{44}) \sum_{j,j \neq i} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} \cdot (i, j = 1 - 3) \quad \text{III.37}$$

Où :

ρ et u_i : définie la densité volumique et le déplacement dans la direction x_i .

La vitesse de l'onde longitudinale v_L et la vitesse de l'onde de cisaillement v_{T1} et v_{T2} selon les directions [100], [110] et [111] du matériau cubique [35] sont présentées dans le tableau (III-1). Pour la propagation selon les directions [100] et [111], les deux modes transverses sont dégénérés. Il convient de tenir compte les ondes se propageant le long la diagonale de la surface cristalline cubique [110], étant donné qu'elle accorde trois modules élastiques à partir de trois vitesses de propagation dans cette direction.

Direction	v_L	v_{T1}	v_{T2}
[100]	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
[110]	$\sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$
[111]	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - 2C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$	$\sqrt{\frac{C_{11} - 2C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$

Tableau (III-1) : Représente la vitesse de propagation des ondes longitudinales (v_L) et transversale (v_{T1}, v_{T2}) selon les directions essentielles de propagation du matériau cubique.

III-2-4-3 Modèle de Debye :

La température de Debye est l'élément du l'attitude calorifique d'un matériau. Ce paramètre varie de la chaleur spécifique et de la température de fusion du matériau. La température de Debye est déterminée en fonction de la vitesse moyenne du son par la formule suivante [36] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{2}} v_m \quad \text{III.38}$$

Où :

h et k_B : sont la constante de Planck et la constante de Boltzmann, respectivement.

V_a : représente le volume atomique moyen.

La vitesse moyenne du son dans le matériau est représentée par [37] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.39}$$

v_T et v_L : définie les vitesse transversale et longitudinale du son, respectivement.

III-3 Conclusion :

Les propriétés optiques, structurales et diélectriques des matériaux semi-conducteurs sont des aspects fondamentaux qui sont au cœur des recherches actuelles. Comprendre ces propriétés est important pour caractériser et évaluer les paramètres physiques de ces matériaux, tels que leur conductivité électrique et leur absorption de la lumière.

La connaissance approfondie de ces propriétés permet également de mieux comprendre la structure électronique et atomique des semi-conducteurs, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles découvertes et développements technologiques dans des domaines tels que la photonique et l'optoélectronique.

En somme, la compréhension des propriétés des matériaux semi-conducteurs est une étape importante pour exploiter pleinement leur potentiel technologique et ouvrir de nouvelles voies de recherche et d'innovation.

Références:

- [1] Mezrag, F., Bouarissa, N., Boucenna, M., & Hannachi, L. (2010). Refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ quaternary alloys. *Physica Scripta*, 82, 035702.
- [2] Lomascolo, M., Li, G. H., Syassen, K., Cingolani, R., & Suemune, I. (1994). Titre de l'article. *Physical Review B*, 50, 14635.
- [3] Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1997). Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *Journal of Computational Physics*, 131, 233.
- [4] Mathieu, H. (1998). *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* (4e édition). Masson.
- [5] Tridoan, Q. (2011). Thèse de doctorat. Université de Reims, Champagne-Ardenne.
- [6] Mooser, E. (1993). *Introduction à la physique du solide* (1ère édition). Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [7] Mezrag, F., Bouarissa, N., & Fares, N. E. (2020). The band gap bowing of $Cd_xS_xTe_{1-x}$ alloys beyond the virtual crystal approximation. *Emerging Materials Research*, 9(4), 1056-1059.
- [8] Baranski, P., Klotchkov, V., & Potykeritch, I. (1978). *Électronique des semi-conducteurs*. Ed. Mir Moscow.
- [9] Fock, V. (1927, 1930). Titre de l'article. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126; 62, 795.
- [10] Slater, J. C. (1930). Titre de l'article. *Reviews of Modern Physics*, 35, 210.
- [11] Kittel, C. (1983). *Physique de l'état solide*. Dunod Paris.
- [12] Muliken, R. S. (1955). Titre de l'article. *Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1846.
- [13] Segall, M., Probert, M., Pickard, C., Hasnip, P., Clark, S., Refson, K., & Payne, M. (2004). CASTEP version 3.2 Ab Initio Total Energy Program.
- [14] Bruyer, E. (2012). Thèse de doctorat. Université d'Artois.
- [15] Goubin, F. (2003). Thèse de doctorat. Université de Nantes.
- [16] Boucher, J., & Simonne, J. (1977). *Principes et fonctions de l'électronique intégrée*. Ed. Cepadues.
- [17] Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience.
- [18] Ashcroft, N. W., & Mermin, D. (1976). *Solid State Physics* (International Edition ed.). Saunders College.

- [19] Brousseau, M. (1992). Physique du solide. Masson, Paris.
- [20] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloë, F. (1980). Mécanique quantique II. Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris.
- [21] Bassani, F., Pastori Parravicini, G., & Ballinger, R. A. (1975). Electronic states and optical transitions in solids (Vol. 8). Pergamon Press.
- [22] Mezrag, F. (2003). Mémoire de magister. Université de M'sila, Algérie.
- [23] Mezrag, F., Bouarissa, N., Boucenna, M., & Hannachi, L. (2010). Refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys. *Physica Scripta*, 82, 035702.
- [24] Abelés, F. (1972). Optical Properties of Solids. North-Holland Publishing Company.
- [25] Nielsen, H., & Martin, R. M. (1985). Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs. *Physical Review B*, 32, 3792.
- [26] Steinle-Neumann, G., Stixrude, L., & Cohen, R. E. (2001). Title of the article. *Nature London*, 413, 57.
- [27] Nederveen, C. J., & van der Wal, C. W. (1967). A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz. *Rheologica Acta*, 6(4), 316.
- [28] Read, B. E., & Dean, G. D. (1978). The determination of dynamic properties of polymers and composites. Adam Hilger.
- [29] Kang, F., & Zhong-Ci, S. (1981). Mathematical Theory of Elastic Structures. Springer New York.
- [30] Mavko, G., Mukerji, T., & Dvorkin, J. (2003). The Rock Physics Handbook. Cambridge University Press.
- [31] Germain, P. (1962). Mécanique des Milieux Continus, Cours à l'usage de la licence. Masson et Cie.
- [32] Duvaut, G. (1990). Mécanique des Milieux Continus, Collection Mathématiques appliquées pour la maîtrise. Masson.
- [33] Stiros, S. C., Pirazzoli, P. A., Laborel, J., & Laborel-Deguen, F. (1994). The 1953 earthquake in Cephalonia (Western Hellenic Arc): coastal uplift and halotectonic faulting. *Geophysical Journal International*, 117(3), 834-849.
- [34] Landau, L., & Lifchits, E. (1982). Physique théorique, tome 7: Théorie de l'élasticité. MIR.
- [35] Guyon, E., Hulin, J. P., & Petit, L. (2012). Hydrodynamique Physique. EDP sciences CNRS éditions.

[36] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition (1975-1976).

[37] Anderson, O. L. (1963). A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physical and Chemical Solids*, 24, 909.

Chapitre IV Résultats et

Discussion

IV-1 Introduction :

Plus récemment, les chercheurs se sont intéressés aux matériaux semi-conducteurs à large bande II-VI, ainsi qu'à leurs alliages ternaires, qui présentent des propriétés physiques situées entre celles des semi-conducteurs et des isolants typiques. Ces matériaux peuvent être appliqués dans différents domaines pour des applications en lumière bleue et ultraviolette [1-9]. Ils cristallisent principalement dans deux structures cristallines : la sphalérite (zinc-blende) et la rock-salt. Une autre structure cristalline pour ces matériaux est la structure cristalline de la wurtzite, qui peut également être observée dans certains alliages ternaires. La présence de différentes structures cristallines offre des possibilités de contrôler et de moduler les propriétés physiques de ces matériaux en fonction de leurs applications spécifiques. [10].

Le sulfure de zinc (ZnS) est un composé inorganique de formule chimique ZnS. C'est la forme prédominante de zinc dans la nature, principalement sous la forme de sphalérite. Il s'agit d'un composé semi-conducteur binaire II-VI à large bande interdite. Ce matériau peut être dopé de type p et de type n. Il est également très utile pour les applications d'affichage d'images. La forme la plus stable de ZnS est la structure sphalérite dans des conditions ambiantes [11]. Le ZnS peut être transparent et il est utilisé comme fenêtre pour l'optique visible et infrarouge. Il est phosphorescent, ce qui le rend important pour une variété d'applications électriques et décoratives. Il peut également être utilisé comme pigment pour les peintures, les plastiques et le caoutchouc. D'autre part, le sulfure de cadmium (CdS), comme le ZnS, a deux formes cristallines. La structure hexagonale de la wurtzite est plus stable, et la structure cubique de zinc-blende. Dans les deux formes, les atomes Cd et S ont quatre coordonnées [12]. C'est un solide jaune et c'est un autre matériau inorganique important avec de nombreuses applications techniques. On dit que la méthode de précipitation chimique produit des mélanges de zinc cubiques [13]. C'est un semi-conducteur à bande directe [14]. Comme sa bande interdite est proche de la longueur d'onde de la lumière visible [15], elle présente un aspect coloré. Le CdS peut également être associé à d'autres couches sous forme de couches minces pour certains types de cellules solaires [16]. En alliant ZnS avec CdS, nous avons obtenu l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$. Ce matériau a diverses applications dans les cellules solaires à hétérojonction [17-19], les dispositifs photoconducteurs [20] et comme couche de fenêtre dans l'industrie des cellules solaires à jonction p-n [21]. De plus, il a été rapporté que des lasers à puits quantiques ZnS/ $Zn_xCd_{1-x}S$ pompés peuvent être obtenus [22-24].

La structure de bande électronique et les propriétés optiques sont des outils très importants pour étudier les états électroniques et les structures de bande. Une connaissance précise de ces propriétés est nécessaire pour concevoir leurs guides d'ondes afin d'optimiser les performances de leur appareil [25-31]. En fait, ces propriétés sont intéressantes pour la compréhension des interactions photon-électron. En outre, ils jouent un rôle important pour déterminer la microélectronique et optoélectronique des matériaux pour les dispositifs [32-38]. La connaissance précise de ces propriétés joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité de ces matériaux et leur utilisation pour concevoir et fabriquer des dispositifs optoélectroniques. Bien que ces propriétés soient importantes pour les alliages semi-conducteurs ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$, à notre connaissance, seules quelques-unes sont connues. Cela nous a motivés à étudier les paramètres structuraux, la structure de bande électronique et le spectre optique de l'alliage d'intérêt dans la structure du zinc-blende, avec x variant de 0 à 1.

Le but de ce travail est de fournir des informations complémentaires aux données disponibles dans la littérature. Cela peut se produire lorsque nous examinons les caractéristiques d'intérêt en mettant l'accent sur leur dépendance à la composition x de l'alliage d'intérêt. Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) à l'intérieur des approximations comme l'approximation de la densité locale (LDA) et de l'approximation de gradient généralisée (GGA). Dans la section suivante de ce travail, nous donnons plus de détails sur les méthodes utilisées dans les calculs.

IV-2 Procédure de calcul :

Les calculs ab-initio sont une méthode utilisée pour étudier les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Actuellement, une approche largement utilisée dans ces calculs est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [39, 40]. Dans cette approche, le code WIEN2k [41] est souvent employé, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Dans la méthode FP-LAPW, chaque cellule unitaire est divisée en deux régions : une région interstitielle et des sphères non chevauchantes appelées sphères de muffin-tin (MT). Les rayons des sphères de muffin-tin (R_{MT}) sont choisis de manière appropriée, Le rayon de Muffin-Tin est choisi comme étant égal à 1,9 unité atomique pour les atomes Zn et Cd et 1,8 unité atomique pour les atomes S.

L'approche DFT nécessite une approximation pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les approximations utilisées sont l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation de la densité locale polarisée en présence de spin (LDA-spin) pour les propriétés structurales, approximation du gradient généralisé avec potentiel de Becke-Johnson modifié GGA-mBJ pour les propriétés électroniques et optiques avec l'approximation de Wu et Cohen pour les propriétés élastiques.

La fonction d'énergie Kohn-Sham, qui décrit les états électroniques dans le matériau, est minimisée directement à l'aide de la méthode du gradient conjugué. Une coupure d'onde plane avec une magnitude maximale $k_{\max}=7R_{\text{MT}}$ est utilisée pour l'expansion des ondes planes.

L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée en échantillonnant la zone de Brillouin avec un maillage de $10 \times 10 \times 10$ points, selon le schéma de Monkhorst et Pack [42, 43].

Les calculs de structure de bande électronique sont effectués en résolvant l'équation de Kohn-Sham, et l'énergie totale est minimisée de manière auto-cohérente en tenant compte de la relaxation des électrons, des ions et des paramètres de la cellule unitaire. Les paramètres de calcul sont choisis de manière à garantir une erreur d'énergie totale inférieure à 0,1 mRy, ce qui permet d'obtenir des résultats précis et fiables.

IV-3 Étude de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en structure Zinc-blende :

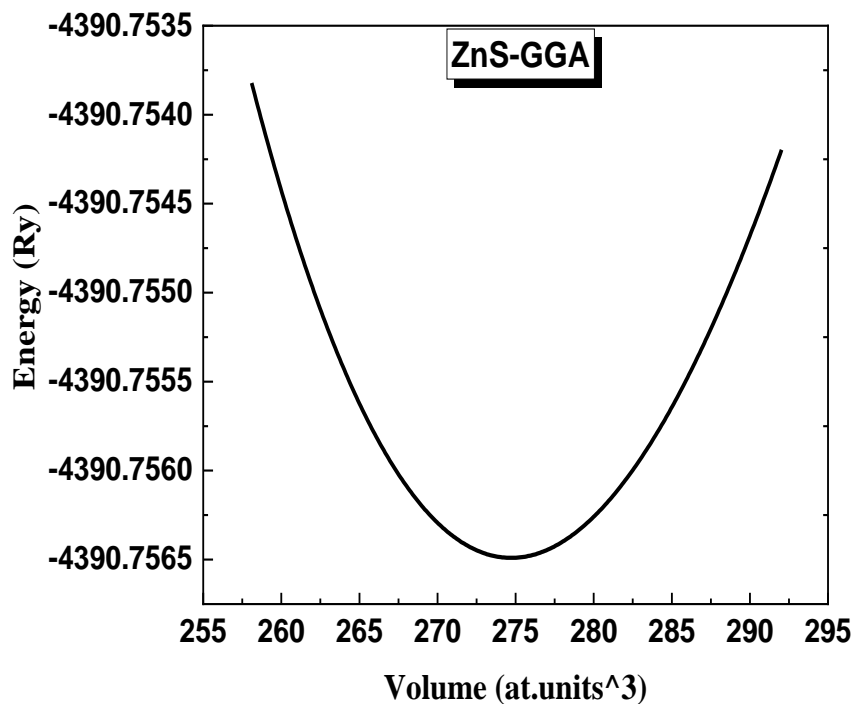
IV-3-1 Étude des Propriétés Structurales :

Dans la recherche en science des matériaux, il est essentiel de déterminer les paramètres de réseau, qui sont généralement obtenus en calculant l'énergie totale par cellule primitive en fonction du volume du matériau étudié [44]. Ces données d'énergie en fonction du volume sont ensuite ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. Dans notre étude, nous avons examiné la dépendance volumique de l'énergie totale pour différentes compositions de matériaux, notamment la phase sphalérite de ZnS , $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ et CdS . Nous avons utilisé exclusivement la méthode GGA et présentons nos résultats dans la figure (IV-1).

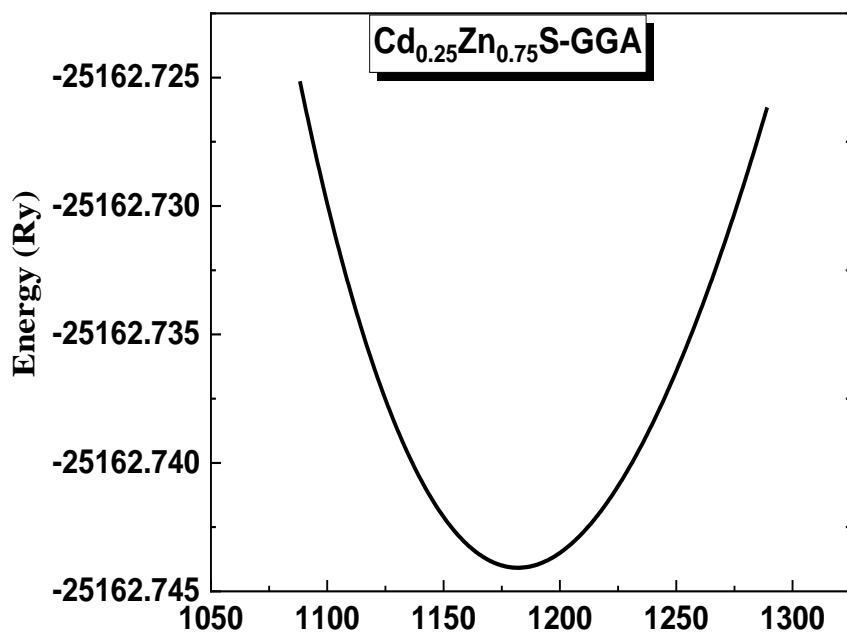
Cependant, nous avons également inclus les données obtenues en utilisant les méthodes LDA et LDA-spin dans le tableau (IV-1) pour permettre une comparaison entre

différentes approximations. Ce tableau résume les résultats pour la constante de réseau d'équilibre (a_0) et les différentes concentrations de cadmium (0 %, 25 %, 50 %, 75 % et 100 %) pour les différentes structures étudiées à pression nulle. Nous avons également inclus des données expérimentales [45,46] et des données théoriques disponibles pour référence.

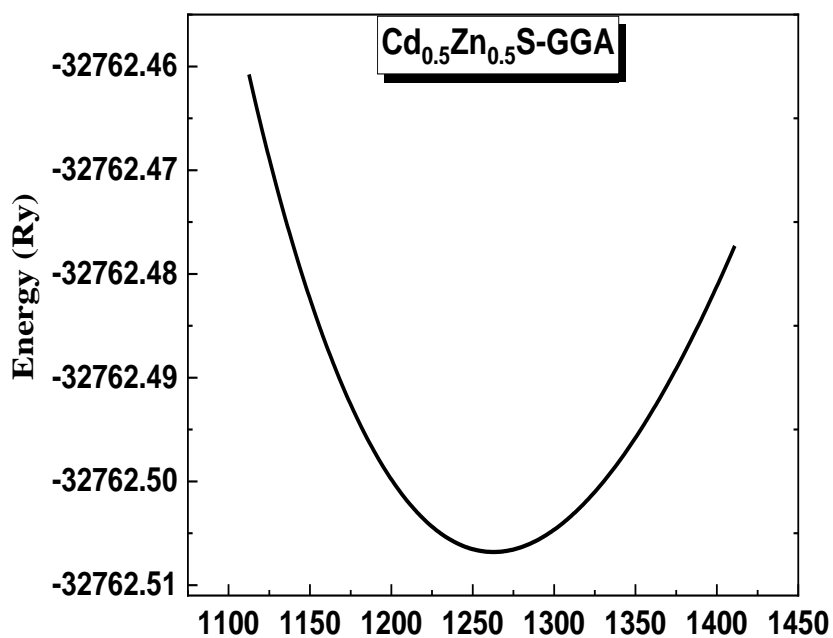
L'analyse des résultats montre que nos calculs utilisant l'approximation GGA surestiment légèrement les paramètres de réseau d'équilibre expérimentaux de ZnS ($x=0$) [47,48] de moins de 1 % et de CdS ($x=1$) [49,50] de 2 %, par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, les approximations LDA et LDA-spin sous-estiment les paramètres de réseau par rapport aux résultats expérimentaux. Il est important de noter que les données expérimentales ont été obtenues à température ambiante, tandis que nos valeurs ne tiennent pas compte de la dilatation thermique.



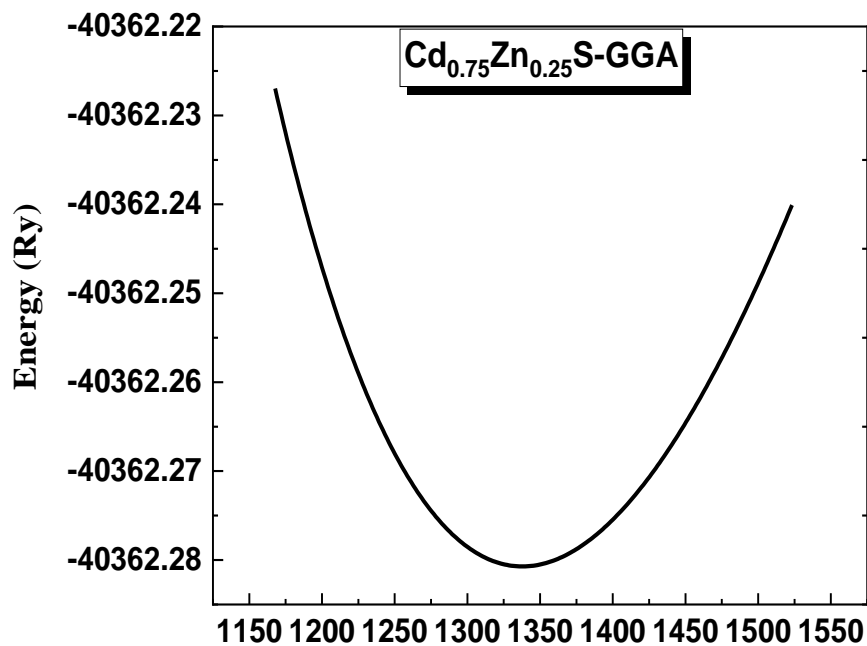
(a)



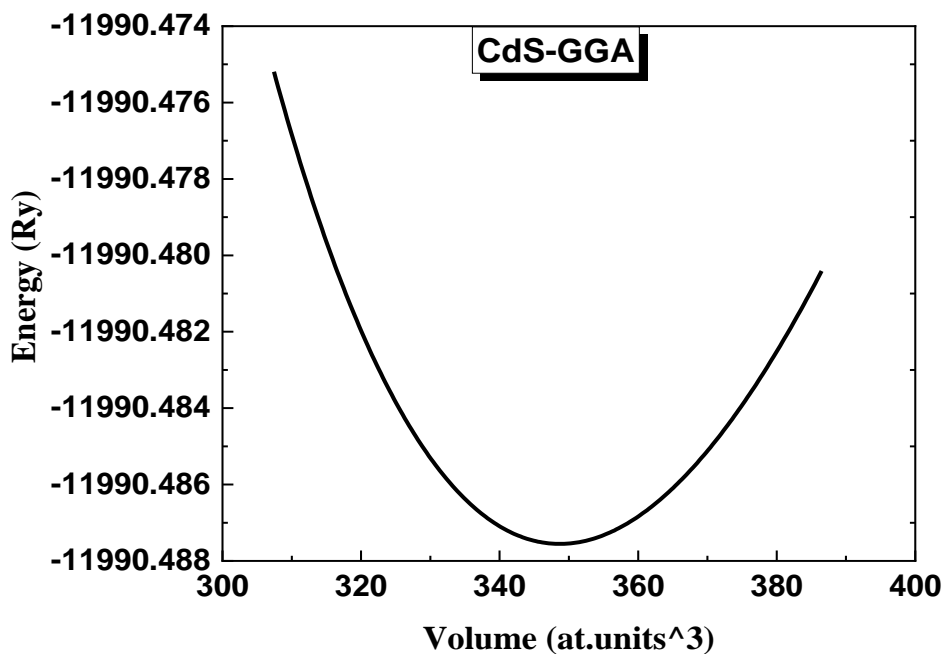
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure (IV-1) : Energie total en fonction du volume $E(V)$ du ZnS, Cd_{0.25}Zn_{0.75}S, Cd_{0.50}Zn_{0.50}S, Cd_{0.75}Zn_{0.25}S et CdS de structure de type Zinc-blend.

Zinc-blende				
Approximation	X	a _{Present} (Å)	a _{Theo.} (Å)	a _{Exp.} (Å)
GGA	0	5.4607	5.30 [47] 5.35 [48]	5.412 [45]
	0.25	5.594	--	--
	0.50	5.719	--	--
	0.75	5.82	--	--
	1	5.910	5.80 [49] 5.85 [50]	5.82 [46]
LDA	0	5.3188	--	5.412 [45]
	0.25	5.4459	--	--
	0.50	5.5631	--	--
	0.75	5.6536	--	--
	1	5.7507	--	5.82 [46]
LDA-spin	0	5.32	--	5.412 [45]
	0.25	5.446	--	--
	0.50	5.56	--	--
	0.75	5.666	--	--
	1	5.745	--	5.82 [46]

Tableau (IV-1) : Les paramètres de maille à l'équilibre a_0 (Å) pour l'alliage semi-conducteur ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ sont calculés à l'aide des approximations LDA, LDA-spin et GGA par rapport à des calculs expérimentaux et théoriques.

IV-3-2 Étude des Propriétés électroniques :

IV-3-2-1 Structures des bandes d'énergie :

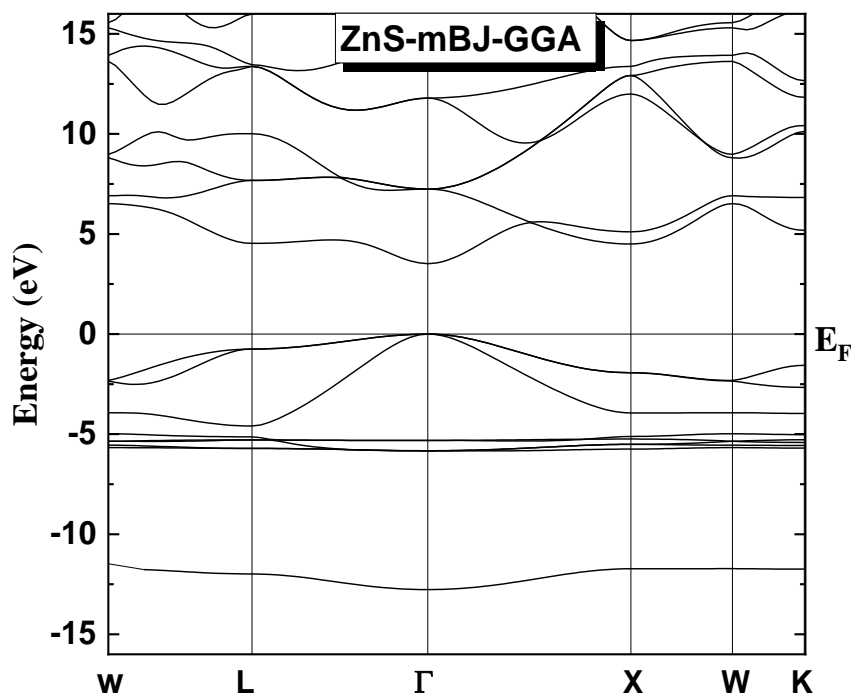
Les structures de bande électronique des matériaux $Cd_xZn_{1-x}S$ avec une structure de type zinc-blende pour les valeurs de $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 ont été étudiées de manière approfondie. Les calculs ont été effectués à l'aide de l'approximation de Becke-Johnson modifiée (GGA-mBJ) [51] dans le cadre de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [41]. La figure (IV-2) présente les résultats obtenus, où les directions de symétrie élevée dans la zone de Brillouin ont été explorées.

Les caractéristiques générales des structures de bande des matériaux étudiés montrent des ressemblances qualitatives. Nous avons observé que ces matériaux présentent une liaison chimique principalement de type ionique. De plus, le niveau de Fermi n'interagit pas avec les bandes d'énergie, ce qui indique que tous les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs.

Dans la structure de type zinc-blende, le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent tous deux au point Γ de la zone de Brillouin.

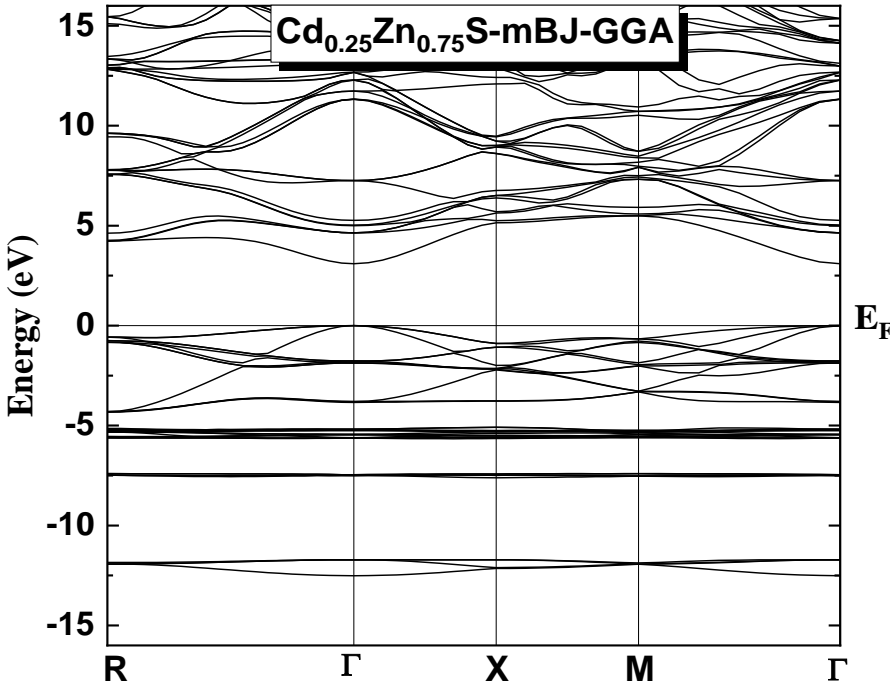
Il est intéressant de noter que les matériaux $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ se distinguent principalement par leurs gaps d'énergie. Ces gaps ont été déterminés et sont présentés dans le tableau (IV-2). Il convient de souligner que nos résultats pour les structures de zinc-blende ont été comparés à ceux des références citées [52,53], et une concordance raisonnable a été constatée, notamment pour les valeurs de $x=0$ et $x=1$ à température nulle, lorsque la méthode GGA-mBJ a été utilisée.

En outre, il existe une importante différence entre les états au minimum de la bande de conduction et ceux au maximum de la bande de valence. Cette caractéristique a un impact sur les masses effectives des porteurs de charges et contribue à l'amélioration de la mobilité des électrons.

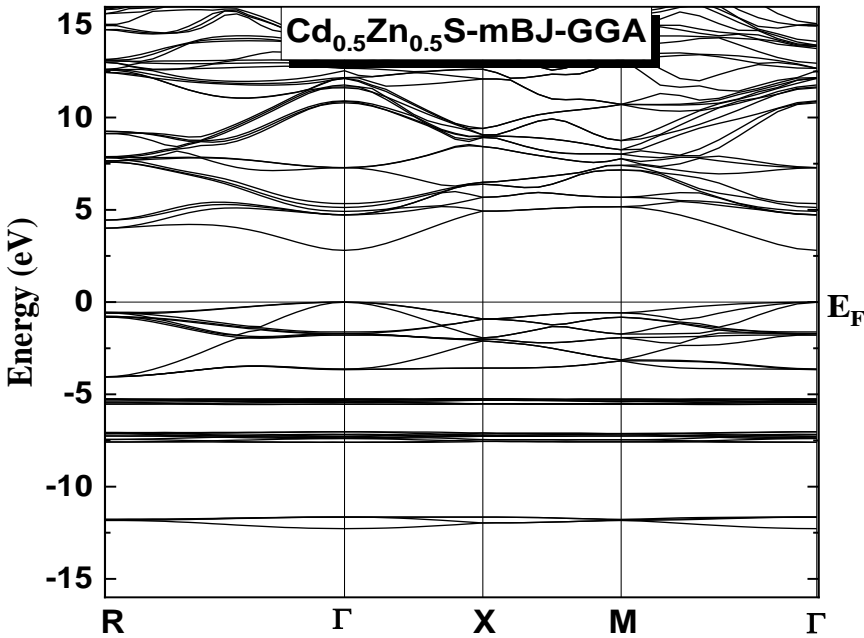


(a)

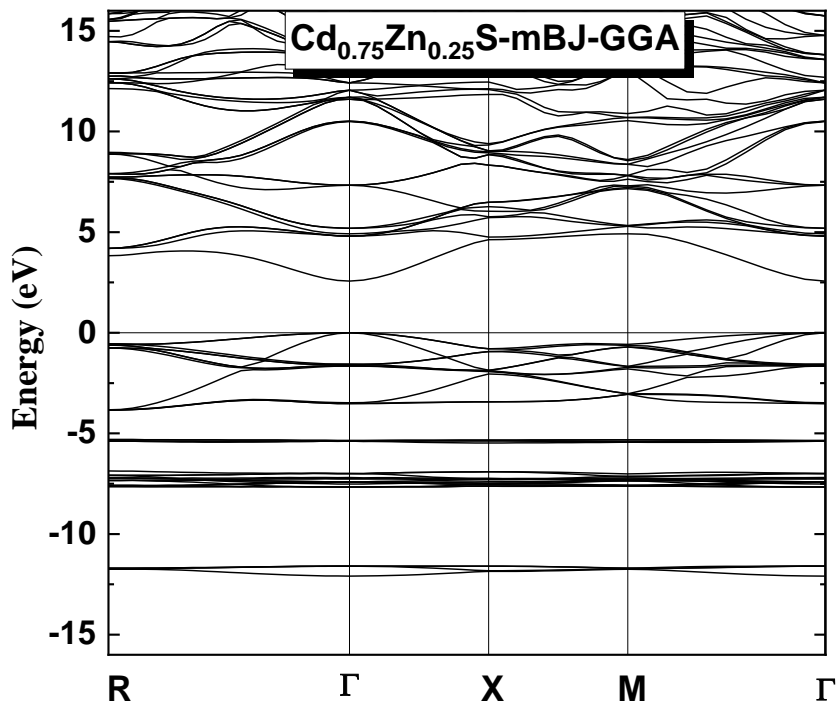
<



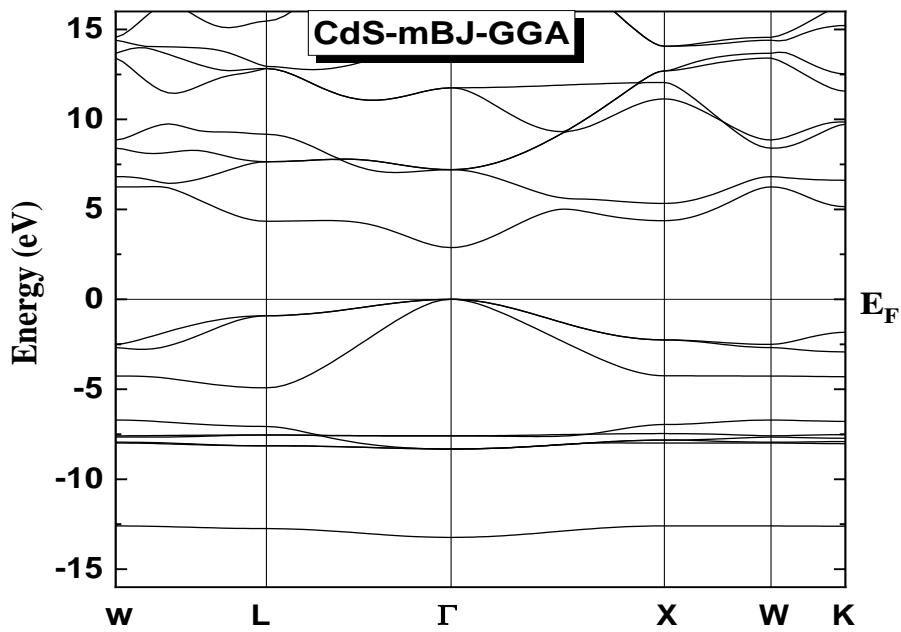
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure (IV-2) : Structures des bandes d'énergies de $Cd_xZn_{1-x}S$ de la structure zinc-blende pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 .

Composition x	L'énergie de gap E_g (eV)			
	GGA	LDA	LDA-spin	mBJ-GGA
0	1.96	2.155	1.717	2.267 3.66 [52]
0.25	1.563	1.5921	1.596	1.98
0.50	1.296	1.4679	1.4706	1.807
0.75	1.113	1.8687	1.358	1.698
1	1.417	1.150	1.052	1.864 2.36 [53]

Tableau (IV-2) : L'énergie de gap E_g (eV) obtenues à partir de différentes approximations dans le présent travail.

IV-3-2-2 Densité d'états (DOS) :

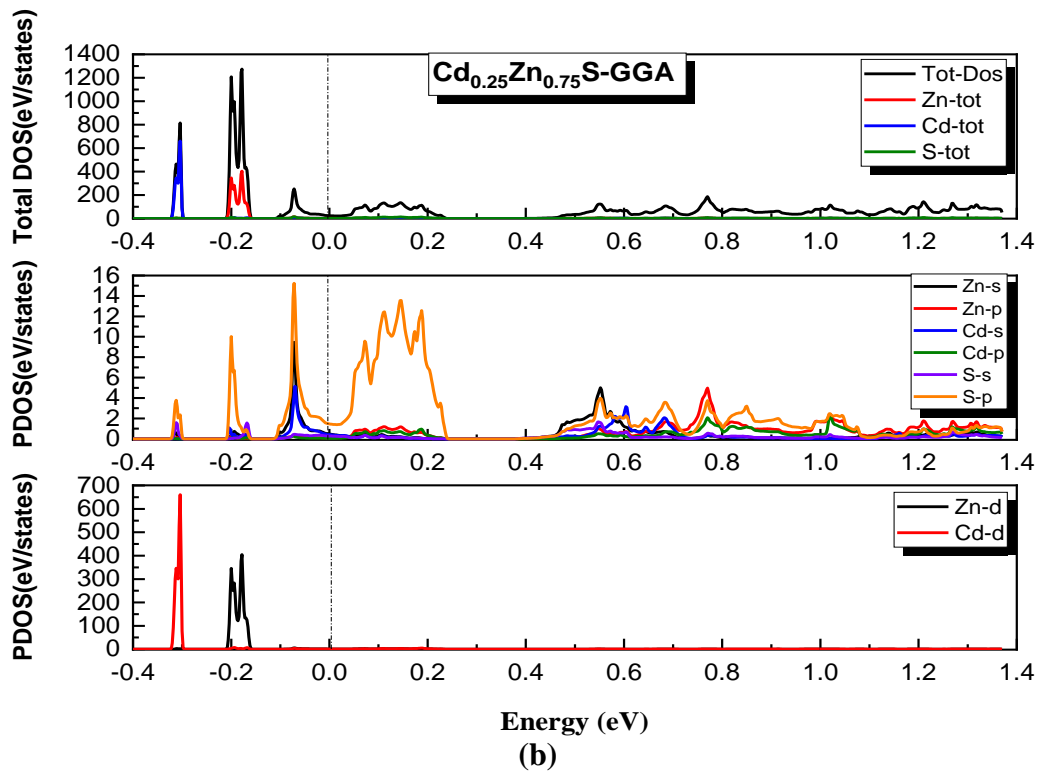
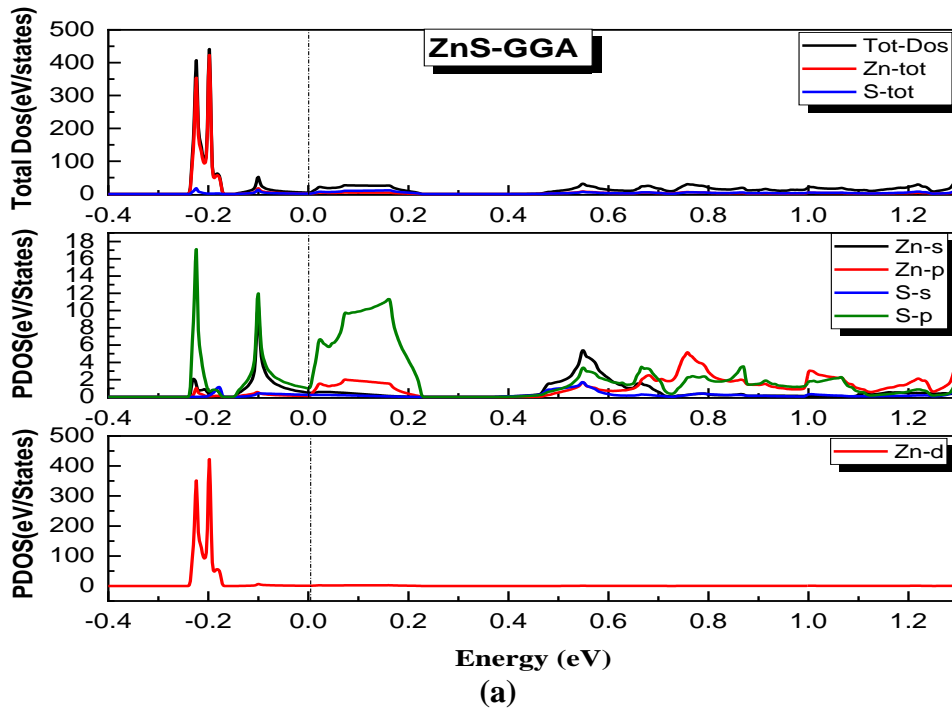
Pour explorer l'origine des états dans la structure de bande des matériaux étudiés, nous avons calculé et analysé la densité des états (DOS). La figure (IV-3) présente le DOS des alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ de type zinc-blende pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1. Nous avons présenté les résultats pour le DOS total et partiel.

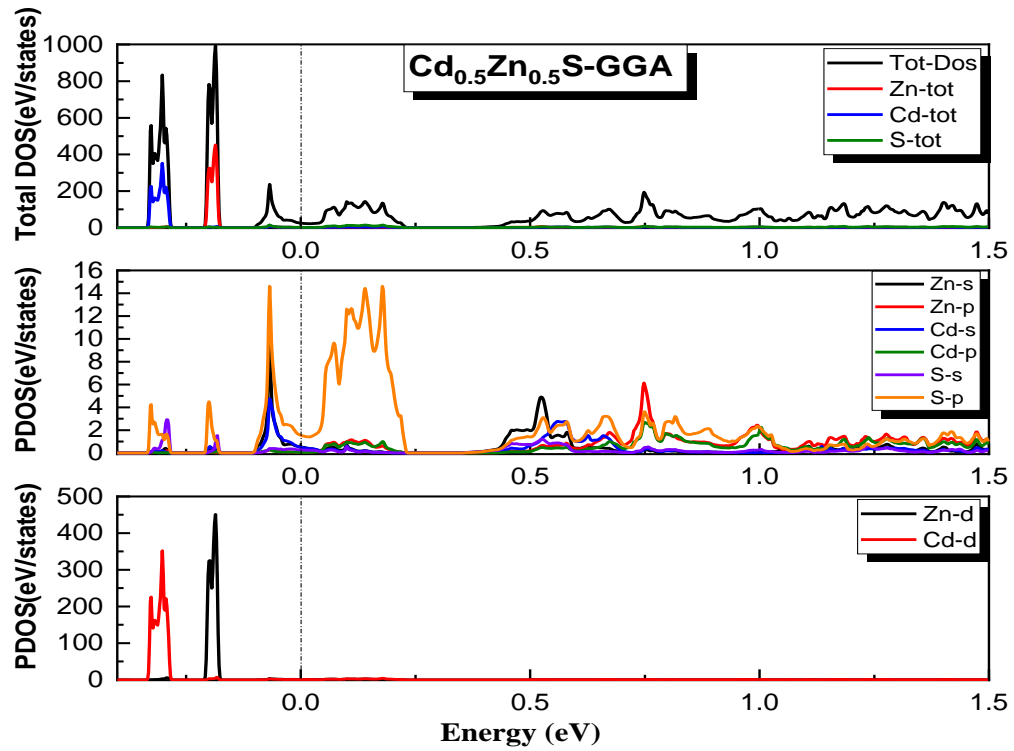
Nous avons observé que la bande de valence la plus basse est principalement attribuée aux atomes de soufre (S), avec une contribution mineure des atomes de zinc (Zn) et de cadmium (Cd). Les derniers états de valence sont principalement dominés par le soufre, avec des contributions plus faibles provenant des états de zinc et de cadmium. Une forte hybridation entre le zinc, le cadmium et ces états près du niveau de Fermi est essentiellement responsable des propriétés électroniques et supraconductrices de ces matériaux.

Une analyse détaillée de la figure indique que les états de type s dominent la région de la bande de valence inférieure. La bande de valence la plus basse pour la structure zinc-blende, située entre -0,30 et -0,10 eV, présente principalement un caractère $spx+py$ et pz^2 . La partie située entre -0,30 et 0 eV est principalement dérivée des électrons s du soufre. Le DOS présente plusieurs pics à la fois dans les régions de valence et de conduction, ce qui suggère qu'un grand nombre d'états est disponible pour l'occupation.

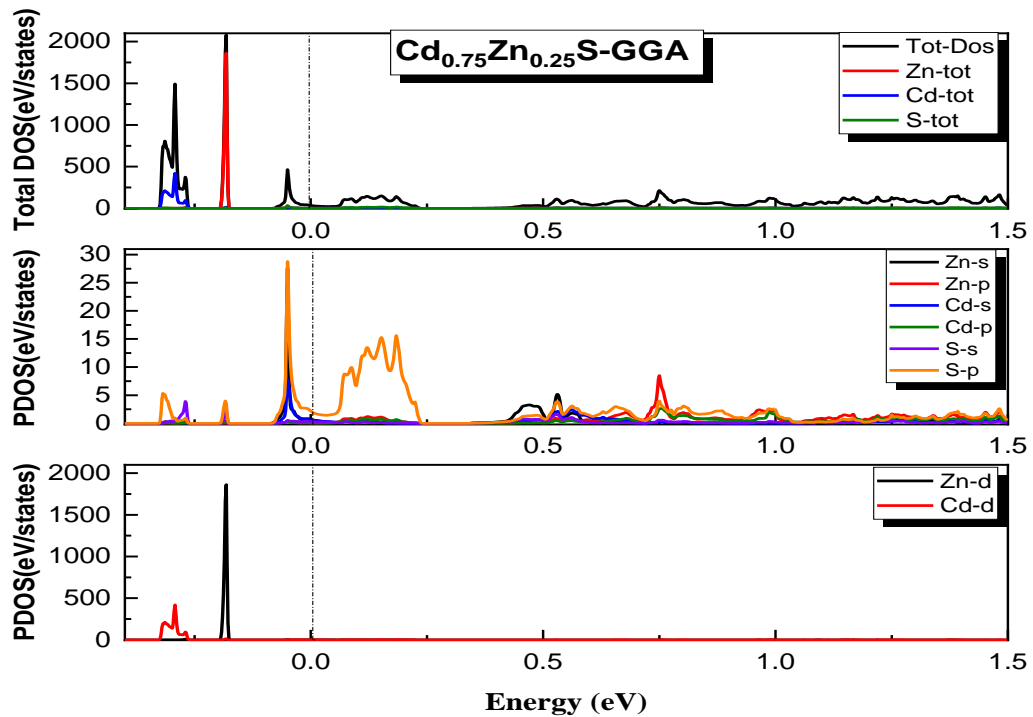
Il est également important de noter que la méthode GGA-mBJ a amélioré l'intensité de l'état Zn-3d et l'a déplacé vers le niveau de Fermi par rapport à la méthode LDA.

Ces résultats nous fournissent des informations précieuses sur la distribution des états électroniques dans les matériaux étudiés et contribuent à notre compréhension de leurs propriétés électroniques.





(c)



(d)

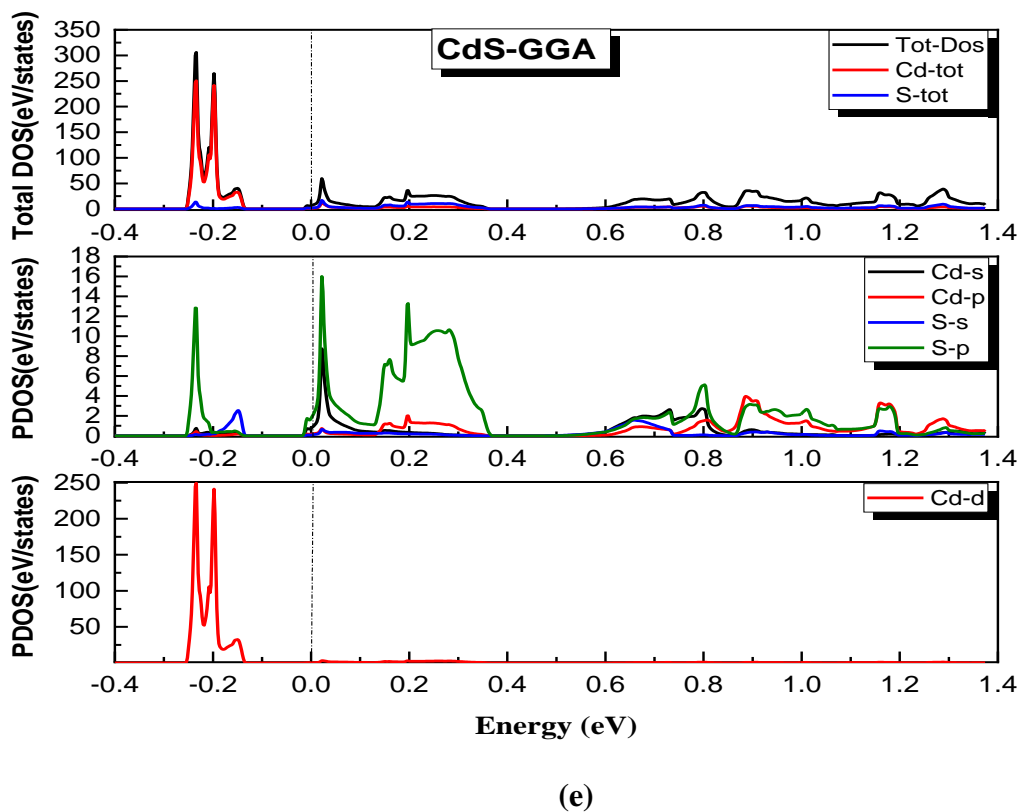


Figure (IV-3) : Densités d'états totales et partielles de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de zinc-blende pour $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.

IV-3-3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont des grandeurs physiques essentielles qui décrivent leur comportement face à la lumière. Comprendre ces propriétés est crucial pour concevoir et optimiser les performances des dispositifs optoélectroniques. Ces propriétés fournissent des informations précieuses sur l'interaction entre les semi-conducteurs et la lumière, ce qui permet d'optimiser l'efficacité de la transmission et de la manipulation des signaux optiques. Par conséquent, une connaissance approfondie de ces propriétés est indispensable pour maximiser les performances des guides d'ondes et améliorer les applications optiques des semi-conducteurs [54-58].

IV-3-3-1 Fonction diélectrique :

L'une des propriétés optiques les plus importantes est la fonction diélectrique. En fait, le degré de polarisation d'un matériau lorsqu'il est sous un champ électrique externe est décrit par la partie réelle de la fonction diélectrique. En revanche, la partie imaginaire de la

fonction diélectrique montre la quantité d'absorption à l'intérieur du matériau sous charge. Il contribue aux transitions intra bande et inter-bande. Dans les figures (IV-4-a) et (IV-4-b) nous affichons la partie réelle (ϵ_1) et la partie imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique pour les alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de zinc-blende, respectivement. La valeur de x varie de 0 à 1. Nous avons pris les valeurs des concentrations de x comme 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1. Notez que les valeurs de la fonction diélectrique (ϵ_1) du matériau d'intérêt sont grandes dans les régions ultraviolettes proches et moyennes, mais deviennent plus petites dans la région ultraviolette éloignée la figure (IV-4-a).

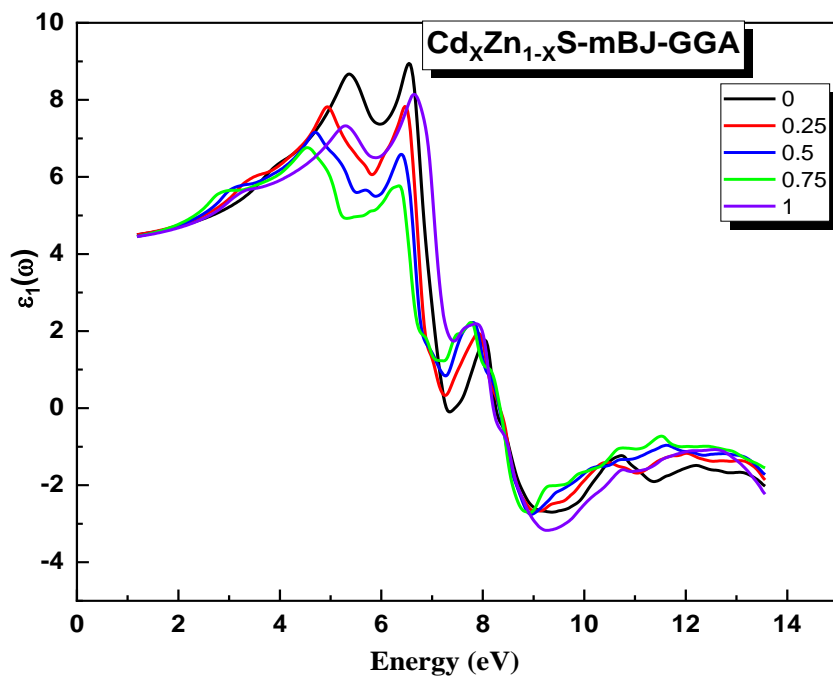
Nous pouvons également voir que (ϵ_2) commence à augmenter de l'énergie de photon d'environ 1 eV jusqu'à environ 6 eV où il devient maximum la figure (IV-4-b). Cette valeur maximale est obtenue pour $x=0$ (pour ZnS). Ensuite, elle diminue rapidement jusqu'à atteindre environ 14 eV. Un comportement similaire a été observé pour différentes valeurs de x , allant de 0 à 1, avec de légères variations entre eux. À une énergie d'environ 6 eV, dans le graphique (IV-4-a), on observe un pic principal dans la partie réelle de la structure zinc-blende du composé $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Lorsque la concentration de Cd augmente, ce pic se déplace vers des énergies différentes. La position et la largeur des pics critiques restent presque constantes pour toutes les compositions du Cd.

L'introduction de Cd dans la variation des positions des points critiques conduit à une transition entre la valence et les bandes de conduction supérieures à la fois au centre de la zone et le long de la direction [111]. La position du pic est diminuée et décalée vers les énergies photoniques les plus faibles. Il devient plus plat lorsque le Cd est augmenté.

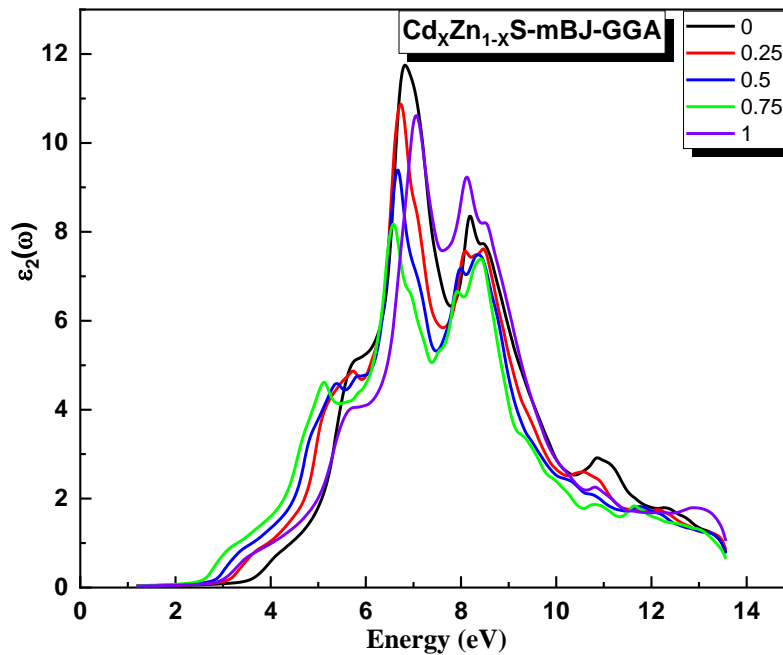
La forme générale de la partie réelle de la fonction diélectrique (ϵ_1) pour les alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en structure zinc-blende est similaire à celle attendue pour un oscillateur harmonique dans les matériaux ZnS et CdS. Lorsque la concentration de Cd augmente dans les alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, la fréquence de résonance de l'oscillateur est déplacée vers des énergies plus élevées. Cela signifie que les transitions inter-bandes se produisent à des énergies photoniques plus élevées à mesure que la quantité de Cd augmente.

En passant d'un alliage ZnS pur à un alliage CdS pur, l'énergie de départ de l'absorption (représentée par la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ϵ_2) diminue. Les points de transition entre la bande de valence et la bande de conduction sont appelés " Γ_v - Γ_c splittings". Cela indique que les transitions électroniques nécessaires pour l'absorption de la lumière commencent à des énergies plus basses lorsque la teneur en Cd augmente.

L'observation de valeurs élevées dans les spectres réels de la partie réelle de la fonction diélectrique (ϵ_1) près des plages d'énergie ultraviolette suggère que ces matériaux, lorsqu'ils sont soumis à une charge électrique, peuvent être efficacement utilisés dans le domaine optoélectronique. Cela signifie qu'ils peuvent présenter de bonnes performances dans des applications liées à la génération, à la détection ou à la modulation de la lumière dans le domaine des ultraviolets.



(a)



(b)

Figure (IV-4) : (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ pour les alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de la structure zinc-blende pour $x=0$, 0.25, 0.50, 0.75 et 1.

IV-3-3-2 Réflectivité :

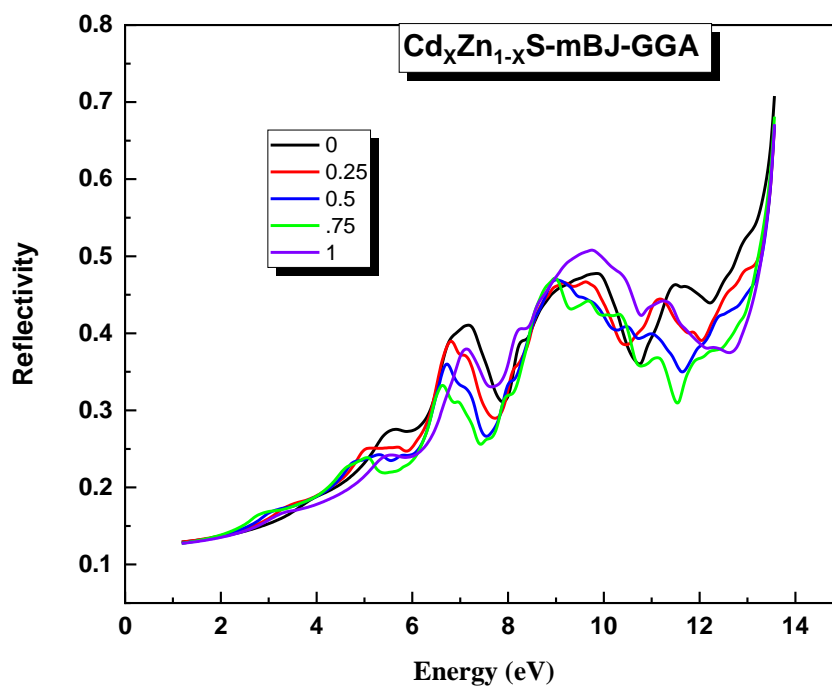
La réflectivité est un paramètre optique qui mesure la capacité d'un matériau à réfléchir la lumière incidente. Elle peut être obtenue à partir de la connaissance de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, qui décrit la réponse du matériau à un champ électromagnétique à une fréquence donnée.

Dans le cas des alliages ternaires semi-conducteurs $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, la réflectivité a été calculée en utilisant l'approximation GGA-mBJ (Generalized Gradient Approximation with modified Becke-Johnson potential) dans l'intervalle d'énergie photonique de 1 eV à 14 eV. L'approximation GGA-mBJ est une méthode couramment utilisée dans les calculs DFT pour modéliser les interactions électroniques dans les systèmes de matériaux.

Les résultats obtenus pour les alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ sont présentés dans la figure (IV-5). On observe une série de pics mineurs dans le spectre de réflectivité en variant la composition du matériau de ZnS ($x=0$) à CdS ($x=1$). Ces pics sont dus à des transitions inter-bandes, c'est-à-dire des transitions entre les niveaux d'énergie électroniques dans le matériau.

La largeur des pics est due à la diffusion phonon-phonon, qui est le processus responsable de l'amortissement des vibrations dans le matériau. La diffusion phonon-phonon conduit à un élargissement des transitions électroniques, ce qui se traduit par une augmentation de la largeur des pics dans le spectre de réflectivité.

Il est également important de noter que la réflectivité maximale observée dans ces alliages est d'environ 70 % le long de l'axe y. Cependant, cette valeur dépend de la plage d'énergie des photons utilisés dans les mesures ou les calculs. Différentes énergies photoniques peuvent entraîner des variations de la réflectivité maximale.



IV-3-3-3 Perte d'énergie :

La fonction de perte d'énergie des électrons est un paramètre optique important qui décrit la quantité d'énergie perdue par des électrons rapides lorsqu'ils traversent un matériau. Dans le cas des alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en structure zinc-blende, la fonction de perte d'énergie a été étudiée en utilisant l'approximation GGA dans la plage d'énergie photonique de 1 à 14 eV [54].

La figure (IV-6) présente les spectres de la fonction de perte d'énergie des électrons rapides traversant le matériau pour une valeur donnée de x , qui représente la composition de l'alliage. Dans ces spectres, on observe des pics qui sont associés à des résonances de plasma. Les résonances de plasma sont des caractéristiques spécifiques qui se produisent lorsque les électrons du matériau oscillent collectivement en réponse à l'interaction avec le champ électromagnétique.

La fréquence correspondant au pic principal dans le spectre de la fonction de perte d'énergie est appelée fréquence plasmatique. Au-dessus de cette fréquence plasmatique, le matériau est généralement considéré comme diélectrique, ce qui signifie qu'il n'y a pas de courant électrique librement mobile. En revanche, en dessous de la fréquence plasmatique, le matériau peut se comporter comme un composé métallique dans une certaine mesure, ce qui implique la présence de courant électrique libre [54,59].

Dans le cas des alliages semi-conducteurs ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, le pic principal de la courbe de la fonction de perte d'énergie des électrons est situé à une énergie photonique d'environ 13 eV pour un $x=1$, correspondant au composé CdS. Cela indique que pour cette composition spécifique, le matériau présente des caractéristiques diélectriques au-dessus de cette énergie photonique.

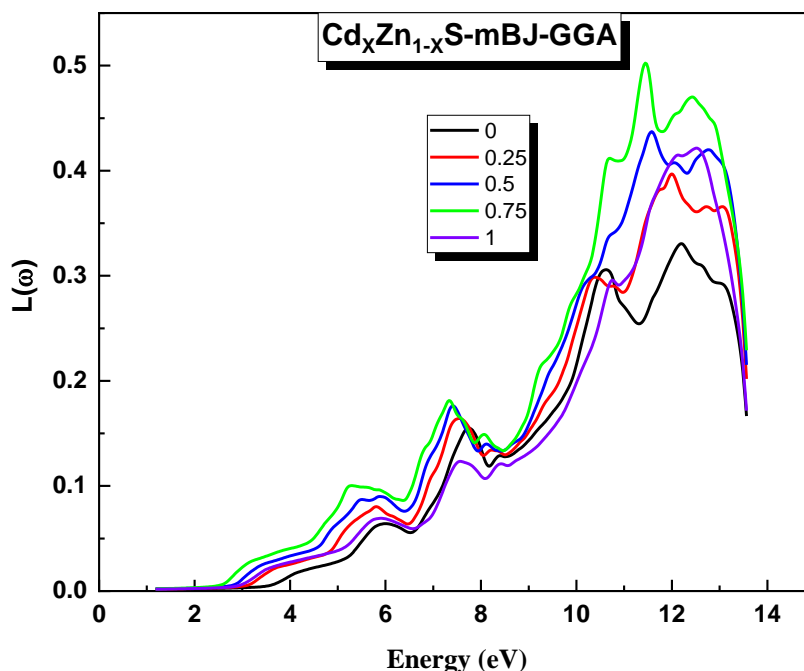


Figure (IV-6) : Les spectres de la perte d'énergie pour les alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de la structure zinc-blende pour $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.

IV-3-3-4 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction (n) est un paramètre optique essentiel dans la conception et la fabrication des appareils [60-65]. Dans ce travail, nous avons calculé $n(E)$, où E représente l'énergie photonique, pour l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en structure zinc-blende, en utilisant l'approximation GGA-mBJ dans l'intervalle d'énergie photonique de 1 à 14 eV. Les résultats obtenus pour n en fonction de l'énergie photonique sont présentés dans la figure (IV-7).

Dans ces résultats, on observe des pics clairs qui proviennent des transitions excitoniques situées aux bords de l'énergie E_0 . Le pic le plus intense dans les spectres de $n(E)$, apparaissant à environ 6 eV, peut être principalement associé à la transition d'exciton 2D (E_1). Il est important de noter que la position de ce pic est affectée par la variation de la composition des atomes de Cd dans l'alliage. Ainsi, la transition d'exciton 2D (E_1) est également influencée.

De plus, nous remarquons que la valeur maximale de $n(E)$ se situe autour de 5 à 6 eV, ce qui correspond à une énergie photonique associée à l'absorption. À de faibles énergies photoniques, n présente des valeurs importantes, mais il diminue rapidement à des énergies

photoniques plus élevées. On peut observer l'apparition de pics supplémentaires dans les spectres, résultant des transitions excitoniques.

Les effets excitoniques ont tendance à renforcer la force de l'oscillateur aux points M_0 et M_1 . Ainsi, ils contribuent à l'intensité des pics dans le spectre de l'indice de réfraction. Dans ce contexte [9, 66], le pic essentiel dans le spectre de l'indice de réfraction est principalement lié aux transitions d'exciton 2D (E_1).

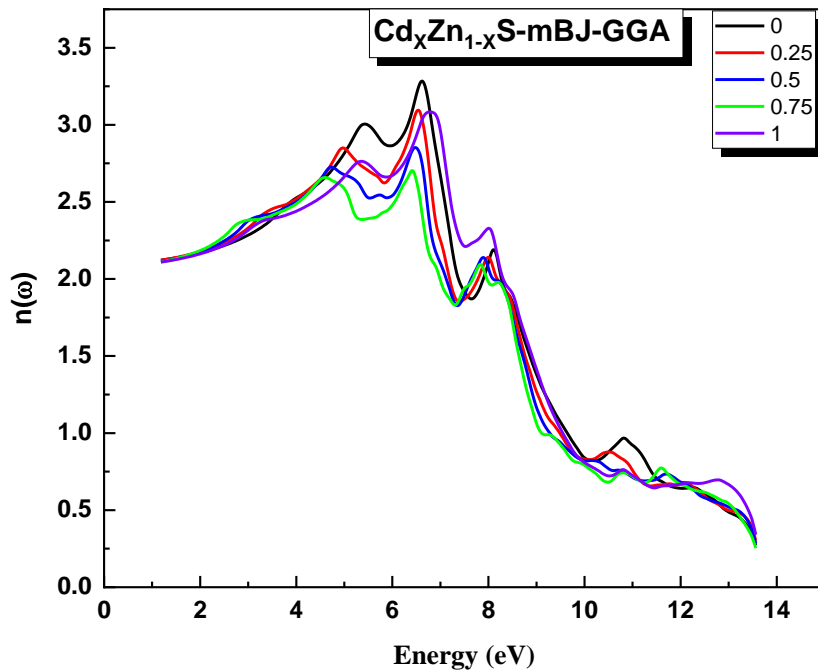


Figure (IV-7) : L'indice de réfraction $n(E)$ pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ de la structure zinc-blende pour $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 .

IV-3-3-5 Coefficient d'absorption optique :

L'évaluation des propriétés optiques des matériaux revêt une importance capitale lorsqu'il s'agit de déterminer leur potentiel pour être utilisés dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Dans cette étude, nous avons calculé le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ des alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA sur une plage d'énergie photonique de 1 à 14 eV. Ce paramètre joue un rôle clé dans l'évaluation de l'efficacité des matériaux en tant que candidats potentiels pour des applications photovoltaïques.

La figure (IV-8) présente la variation de α en fonction de l'énergie photonique pour les alliages ternaires $Cd_xZn_{1-x}S$. Les valeurs d'énergie photonique considérées sont 0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1, comme indiqué dans la figure. Il est important de noter que la valeur maximale de

$\alpha(\omega)$ pour ces alliages se produit à une énergie photonique d'environ 9 eV. les alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ présente une bande d'absorption qui s'étend d'environ 1,50 eV à environ 14 eV. Cette bande d'absorption comporte plusieurs pics, avec une absorption particulièrement intense se produisant entre environ 6 eV et 14 eV, dépendant de l'énergie de la lumière incidente.

Il est intéressant de souligner que le coefficient d'absorption optique atteint des valeurs élevées ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour le matériau étudié, avec une large bande d'absorption. Étant donné que le rayonnement solaire se situe principalement dans les régions de la lumière visible et de l'infrarouge, une forte absorption dans ces plages spectrales augmente l'efficacité des cellules solaires. Par conséquent, il est raisonnable de s'attendre à ce que les alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ présentent de bonnes performances pour les applications photovoltaïques.

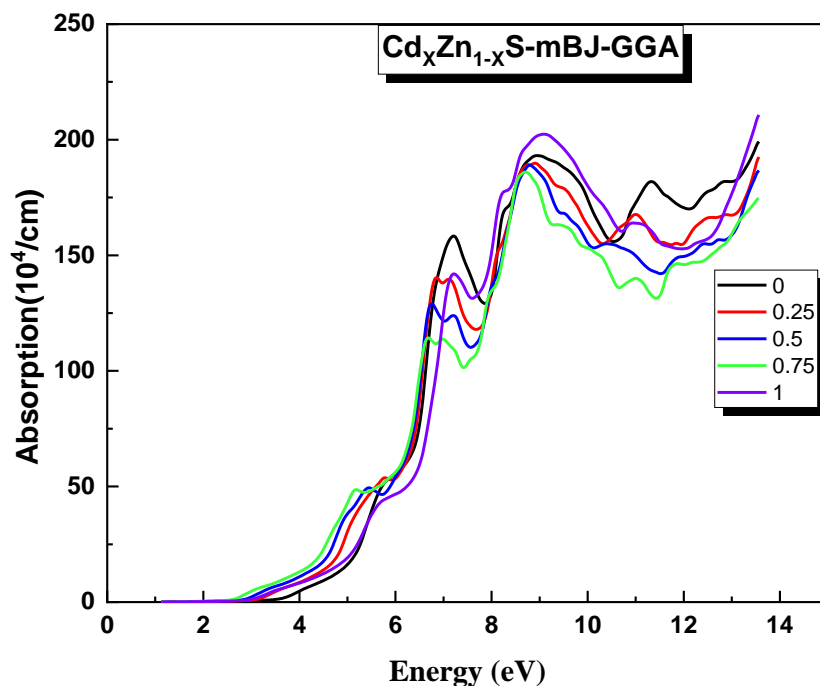


Figure (IV-8) : Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ des alliages ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de la structure zinc-blende pour $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1.

IV-3-4 Propriétés élastiques :

De nombreuses études conceptuelles et expérimentales sur les caractéristiques du $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ont été publiées à ce jour [67, 68-70]. Cependant, peu d'études se sont concentrées sur ses propriétés élastiques. En réalité, les constantes élastiques et les propriétés mécaniques

des matériaux semi-conducteurs sont des caractéristiques fondamentales. Elles jouent un rôle clé dans la compréhension de l'élasticité des matériaux solides et de leur stabilité mécanique [71-74].

Ce travail traite des caractéristiques élastiques des matériaux $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ utilisés dans la structure de zinc-blende.

L'objectif de cette étude sur les propriétés élastiques est de démontrer comment les constantes élastiques et leurs caractéristiques mécaniques associées évoluent lorsque le matériau $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ est soumis à des variations de la valeur de x . Les calculs sont effectués à l'aide d'une méthode pseudo-potentielle. Dans la plupart des cas, nos résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature.

Notre travail porte sur la détermination des caractéristiques élastiques de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure de zinc-blende, avec un accent particulier sur la dépendance de ces caractéristiques clés en fonction de la composition. Nous cherchons à déterminer comment les propriétés élastiques varient lorsque la composition du matériau change, afin de mieux comprendre son comportement mécanique. Ces informations théoriques peuvent contribuer à améliorer la compréhension et les applications potentielles des matériaux $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans divers domaines. Ces informations peuvent être utilisées pour caractériser la composition du système. Ensuite, nous présentons les apparences de calcul sous-jacentes de l'enquête, nous présentons nos résultats, nous les remettons en question à la lumière de l'expérience, et les réfuter. La dernière partie récapitule les principaux résultats atteints par les calculs actuels.

Les calculs sont effectués à l'aide du code WIEN2K et de la technique des ondes planes linéarisées augmentées en potentiel complet (FP-LAPW) [77], dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [75,76] L'approximation de Wu et Cohen GGA (WC-GGA) est utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Les calculs sont réalisés dans des sphères muffin-tin avec des fonctions harmoniques sphériques et une valeur maximale de moment angulaire (l_{max}) fixée à 10. Les fonctions d'onde et les potentiels sont étendus à l'intérieur de ces sphères muffin-tin pour prendre en compte la structure électronique du matériau de manière précise.

Effectivement, les caractéristiques élastiques des matériaux solides sont d'une importance capitale pour déterminer leur résistance et leur comportement mécanique. Elles sont étroitement liées à plusieurs domaines importants de l'état solide.

Cette étude se concentre sur les cristaux cubiques et présente uniquement trois constantes de rigidité indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Dans cette étude, nous avons examiné les constants élastiques du matériau $Cd_xZn_{1-x}S$ dans sa structure de type zinc-blende pour différentes valeurs de x , allant de $x=0$ à $x=1$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV-3) et ont été comparés à ceux disponibles dans la littérature scientifique, notamment les références [78–80]. Il est important de souligner que les constants élastiques obtenus pour les matériaux ZnS et CdS sont en accord remarquable avec les valeurs rapportées dans la littérature. Cette concordance renforce la validité de nos résultats et confirme la cohérence de notre approche méthodologique.

Composition x	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	106.2 ^{a)} ; 104 ^{b)} ; 108.83 ^{c)}	68.26 ^{a)} ; 65 ^{b)} ; 68.18 ^{c)}	46.23 ^{a)} ; 46.2 ^{b)} ; 45.50 ^{c)}
0.25	104.2 ^{a)}	66.24 ^{a)}	43.7 ^{a)}
0.50	98.6 ^{a)}	62.3 ^{a)}	38.2 ^{a)}
0.75	89.1 ^{a)}	58.12 ^{a)}	30.1 ^{a)}
1	78.6 ^{a)} ; 97.8 ^{d)}	52.2 ^{a)} ; 59.7 ^{d)}	24.7 ^{a)} ; 30.6 ^{d)}

Tableau (IV-3) : Les constantes élastiques (C_{ij}) de la zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de la composition x .

a) Present work

b) Expt. [78]

c) Theor. [79]

d) Theor. [80]

La figure (IV-9) montre la variation des constantes élastiques en fonction de la composition x pour le composé $Cd_xZn_{1-x}S$ en structure zinc-blende. Il est clairement visible que toutes les constantes élastiques décroissent de manière non linéaire en passant du ZnS ($x = 0$) au CdS ($x = 1$). Cette tendance générale a été observée de manière cohérente pour toutes les constantes élastiques mesurées. Cependant, les constantes élastiques montrent une diminution plus significative pour C_{11} .

En réalité, une structure cristalline peut être en phase stable ou métastable si ses constants élastiques répondent à certaines relations. Les critères classiques de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques sont exprimés comme suit [81].

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad \text{IV.1}$$

Nous tenons à souligner que les critères mentionnés précédemment sont appliqués à toutes les concentrations de l'alliage $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Cette démarche permet de confirmer la stabilité mécanique de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure en zinc-blende, indépendamment de la teneur en cadmium présente dans l'alliage.

En effet, l'alliage $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ est utilisé dans diverses applications industrielles, notamment en tant que matériau semi-conducteur pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Sa stabilité mécanique est donc un critère important pour assurer la durabilité et la performance des dispositifs électriques qui en sont issus.

La validation de la stabilité mécanique de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure en zinc-blende est donc un élément clé dans la compréhension et l'optimisation des propriétés physiques de cet alliage. Les critères appliqués permettent ainsi d'assurer la fiabilité de l'alliage dans les différentes concentrations, garantissant ainsi la qualité de ses performances dans diverses applications industrielles.

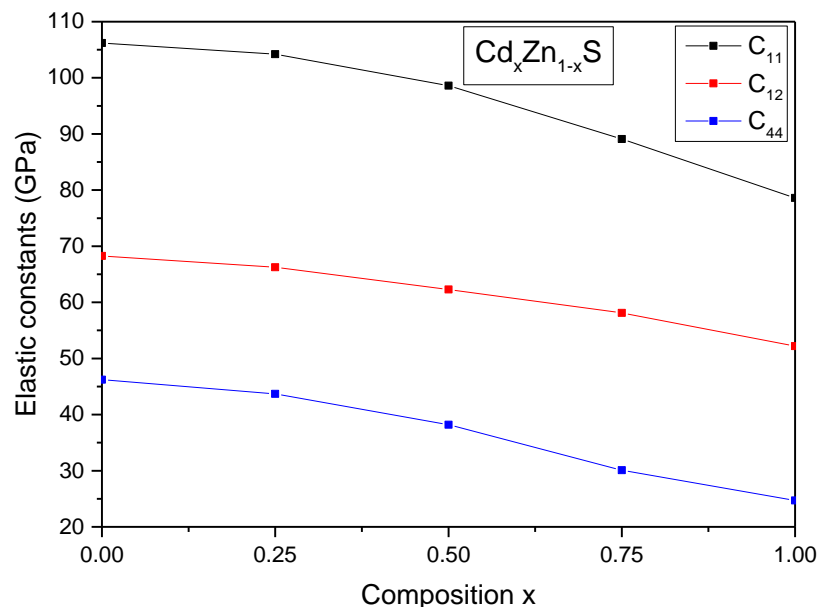


Figure (IV-9) : la variation des constantes élastiques en fonction de la composition x .

Le module de Bulk (compression) (B) d'un matériau est une mesure de sa capacité à supporter des changements de volume lorsqu'elle est comprimée de toutes parts. Pour les cristaux cubiques, il est donné par l'équation [82]:

$$B = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} \quad \text{IV.2}$$

Autrement dit, le module de Bulk (B) est déterminé par les coefficients élastiques C_{11} et C_{12} qui caractérisent la réponse d'un matériau à des contraintes externes. Dans le cas des cristaux cubiques, le module de Bulk (B) peut être calculé à partir de ces deux coefficients élastiques, ce qui permet de mesurer la résistance d'un matériau à des changements de volume.

Cette mesure est importante car elle permet de déterminer la stabilité d'un matériau sous pression, ainsi que sa capacité à résister à des contraintes mécaniques. Le module de compression est donc un paramètre clé pour comprendre et prédire le comportement des matériaux dans différentes conditions de pression et de température, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications industrielles.

Le tableau (IV-4) présente les résultats obtenus pour B de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ pour différentes valeurs de x, ainsi que les valeurs correspondantes disponibles dans la littérature pour comparaison [83, 84]. Il est important de souligner que les valeurs obtenues dans cette étude concordent bien avec celles de l'expérience pour les cas où x est égal à 0 et 1.

La Figure (IV-10) montre la variation du module de compressibilité en fonction de x. Nous observons que B diminue de manière régulière avec l'augmentation de x. Cela signifie que lorsqu'on passe de ZnS ($x = 0$) à CdS ($x = 1$), l'élasticité du composé $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de structure zinc-blende diminue.

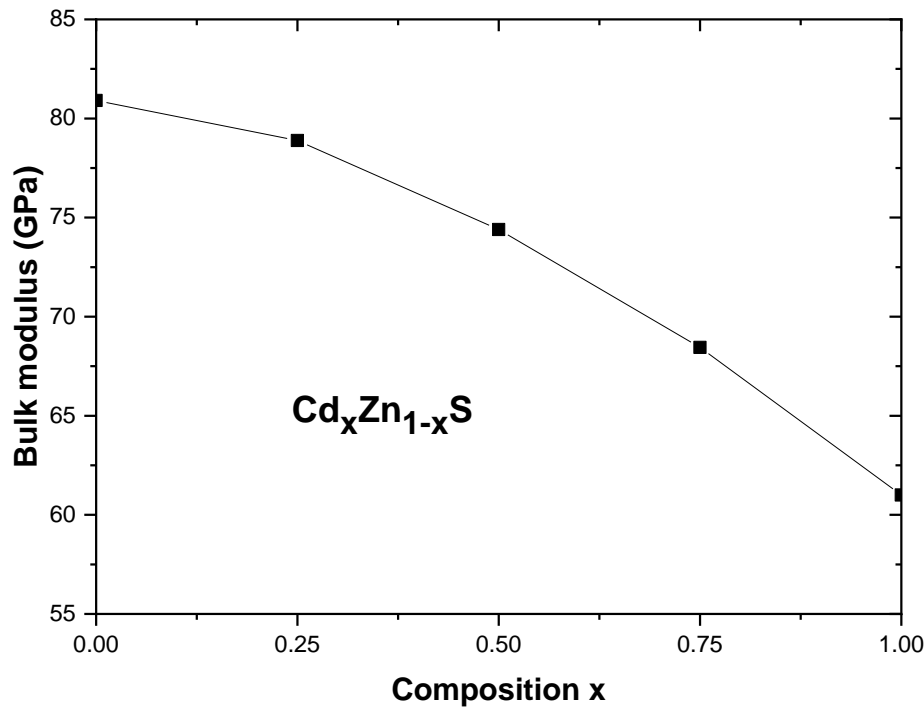


Figure (IV-10): Illustration de la variation du module de Bulk (B) de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en fonction de x.

Le module de cisaillement (C') représente la réponse du matériau à la contrainte de cisaillement. Il est obtenu dans ce travail comme [82]:

$$C' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad \text{IV.3}$$

Les résultats relatifs au module de cisaillement (C') de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ sont présentés dans le Tableau (IV-4), la Figure (IV-11) illustre la variation de ce paramètre en fonction de x. Nous remarquons une diminution régulière de C' à mesure que la valeur de x augmente de 0 à 1. Cette observation est importante pour évaluer la capacité du matériau à résister aux contraintes de cisaillement, notamment en ce qui concerne sa déformation transverse. En effet, cette diminution progressive de la résistance à la déformation transverse peut avoir un impact significatif sur les performances du matériau dans certaines applications. Par conséquent, il est important de prendre en compte cette variation de C' avec x lors de la conception de dispositifs à base de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, afin d'assurer une fiabilité et une efficacité optimales.

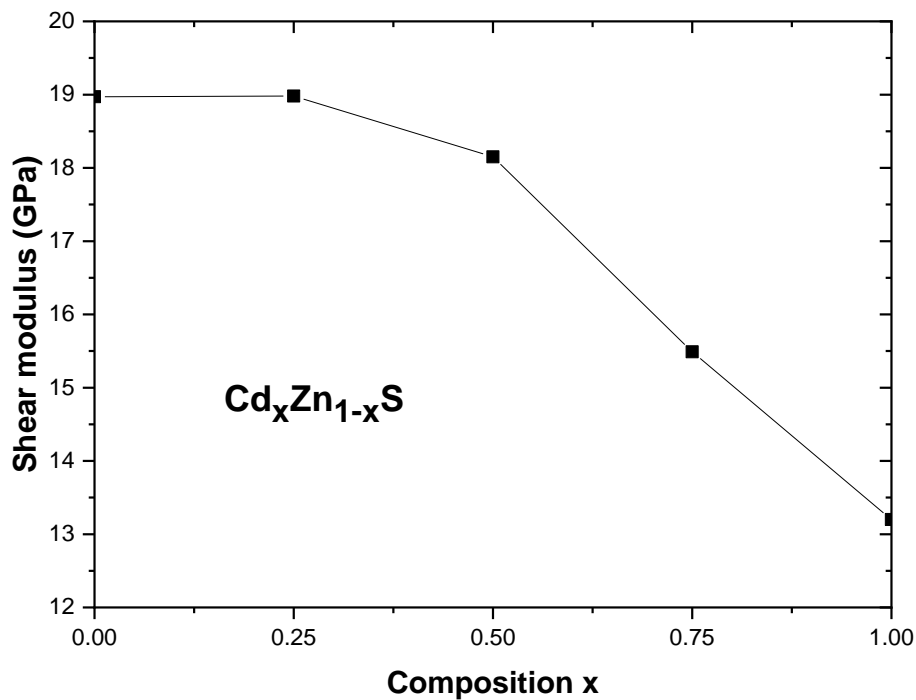


Figure (IV-11) : la variation de module de cisaillement (C') de $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de x .

Le module d'Young (Y_0) est une propriété mécanique qui mesure la rigidité ou la résistance d'un matériau à la déformation sous une contrainte uni axiale appliquée dans la direction de cette contrainte. En d'autres termes, il mesure la capacité d'un matériau à se déformer en réponse à une force appliquée dans une direction donnée. L'expression donnée pour calculer le module d'Young (Y_0) est la suivante [82] :

$$Y_0 = \frac{(C_{11}+2C_{12})(C_{11}-C_{12})}{C_{11}+C_{12}} \quad \text{IV.4}$$

Les résultats obtenus pour ZnS et CdS sont présentés dans le tableau (IV-4). La Figure (IV-12) montre comment Y_0 varie en fonction de la composition x pour le composé zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$. On observe que Y_0 diminue lorsque x augmente de 0 à 1. Ce comportement est monotone et indique que plus la concentration de x augmente, moins le matériau est résistant à la déformation lorsqu'il est soumis à une charge.

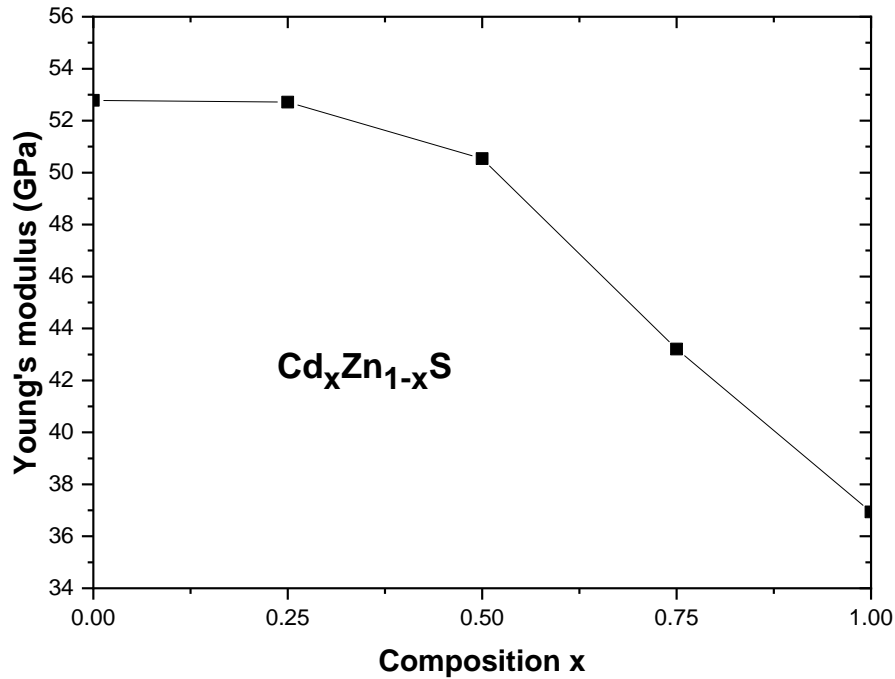


Figure (IV-12) : la variation de module d'Young (Y_0) de $Cd_xZn_{1-x}S$ en fonction de x .

Composition x	B (GPa)	C' (GPa)	Y_0 (GPa)
0	80.91 ^{a)} ; 77.1 ^{b)}	18.97 ^{a)}	52.78 ^{a)}
0.25	78.89 ^{a)}	18.98 ^{a)}	52.71 ^{a)}
0.50	74.4 ^{a)}	18.15 ^{a)}	50.54 ^{a)}
0.75	68.45 ^{a)}	15.49 ^{a)}	43.21 ^{a)}
1	61 ^{a)} ; 62 ^{c)} ; 61.69 ^{d)}	13.2 ^{a)}	36.94 ^{a)}

Tableau (IV-4) : Module de Bulk (B), module de cisaillement (C') et module d'Young (Y_0) de $Cd_xZn_{1-x}S$ de type zinc-blende en fonction de la composition x .

a) Present work

b) Expt. [83]

c) Expt. [84]

d) Expt. [85]

IV-4 Étude de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ en structure rock-salt :

Dans cette étude, nous avons examiné en détail les propriétés électroniques du matériau $Cd_xZn_{1-x}S$ dans la structure de rock-salt. Nous avons analysé la dépendance de la

composition de ce matériau sur ses caractéristiques bénéfiques, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Nous avons obtenu le potentiel d'échange-corrélation à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [86].

Notre étude a fourni une analyse approfondie des propriétés électroniques de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure de rock-salt. Nos résultats pourraient être utilisés pour améliorer la compréhension de ce matériau et pour guider le développement de nouveaux dispositifs électroniques.

IV-4-1 Étude des Propriétés Structurales :

La figure (IV-13) montre la variation du paramètre de maille a (exprimé en Å) en fonction de la composition en alliage x pour les matériaux ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans le type de structure de rock-salt.

Les résultats obtenus ont été déterminés en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la méthode GGA. Lorsque nous augmentons le paramètre x de 0 (ZnS) à 1 (CdS) à pression nulle, nous observons que le paramètre de maille augmente également de 5.1056 Å à 5.4973 Å. Il est intéressant de noter que pour le ZnS de type structure de rock-salt, Durandurdu [87] a rapporté une valeur de $a = 5.20$ Å, tandis que Wright et Jackson [88] ont rapporté une valeur de $a = 5.06$ Å. Les deux valeurs diffèrent légèrement de celle obtenue par nos calculs. Cependant, la deuxième valeur semble être plus proche de la nôtre.

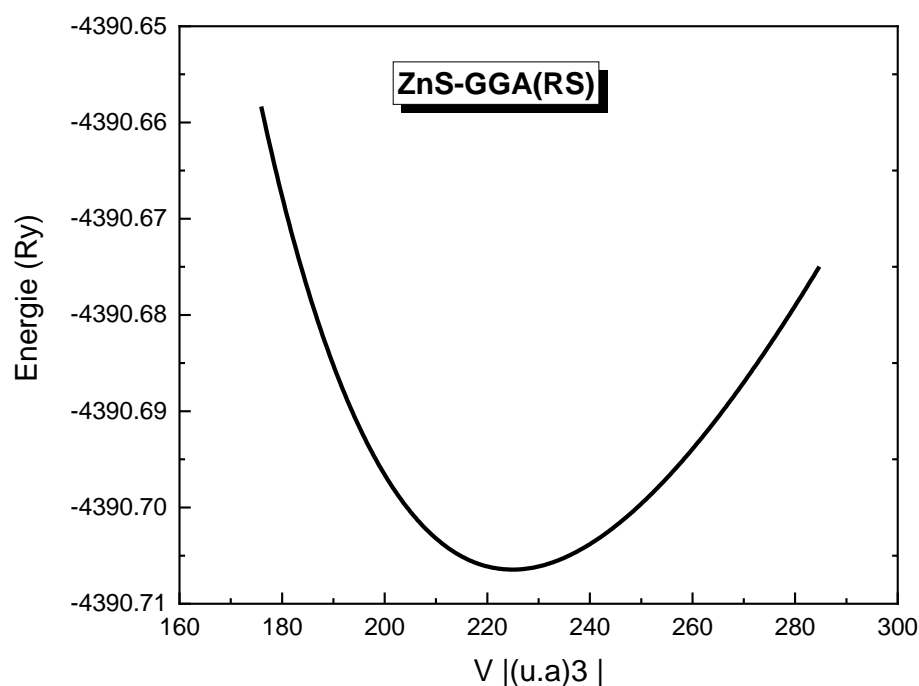
Il est important de noter que ces résultats sont spécifiques à la méthode utilisée (FP-LAPW) et à l'approximation de GGA. Différentes méthodes et approximations peuvent donner des résultats légèrement différents.

Il est en effet observé que pour le CdS de type de structure de rock-salt, la valeur rapportée par Owen et ses collègues [89] est légèrement sous-estimée par rapport à la valeur de 5.4973 Å calculée dans la présente étude. L'augmentation du paramètre de maille en fonction de x est clairement monotone et non linéaire. Ce comportement peut être expliqué par les différences de rayons atomiques entre les ions Cd et Zn. À mesure que la fraction d'atomes de Cd dans le réseau augmente avec x , la taille atomique moyenne augmente également, entraînant ainsi une augmentation du paramètre de maille.

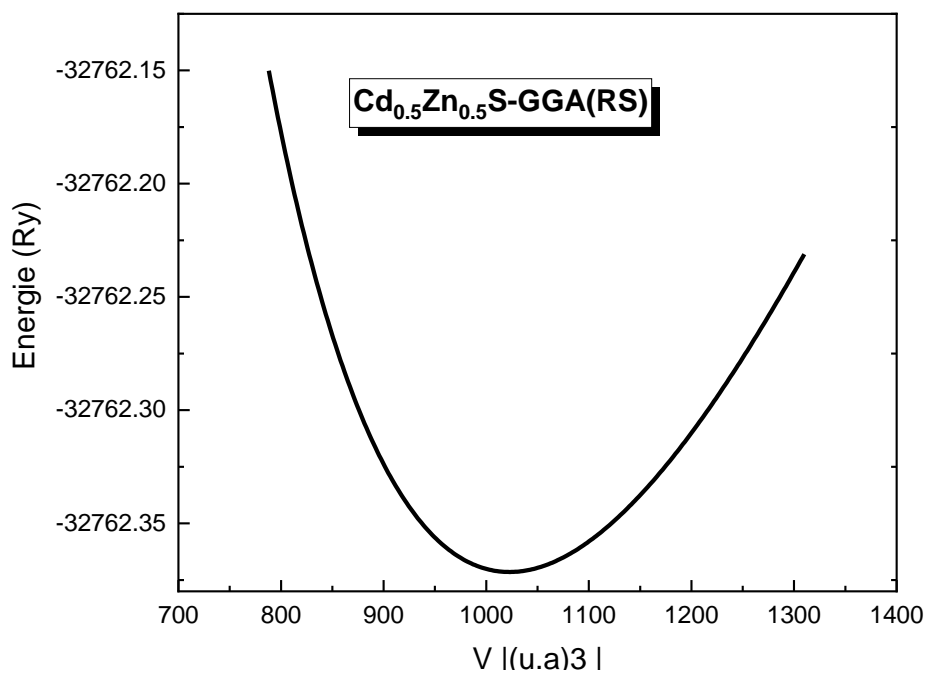
Il est important de noter que la méthode GGA utilisée dans cette étude est largement acceptée et fiable pour prédire les propriétés des matériaux. Cependant, il est possible que des divergences se produisent entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales en raison de différents facteurs, tels que le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation, la taille de la supercellule utilisée dans les calculs et les approximations inhérentes à la méthode elle-même. Ainsi, il est toujours recommandé de comparer les résultats théoriques avec les données expérimentales lorsque cela est possible pour une validation plus approfondie.

Les résultats présentés dans la figure (IV-13) mettent en évidence de manière claire et cohérente l'augmentation monotone et non linéaire du paramètre de maille a en fonction de la composition en alliage x pour les matériaux ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de type de structure de rock-salt. Bien que les valeurs calculées puissent présenter quelques divergences par rapport aux valeurs expérimentales rapportées dans la littérature, il est important de noter que ces différences peuvent être attribuées à divers facteurs tels que les approximations utilisées, les conditions expérimentales spécifiques et les différences entre les échantillons étudiés.

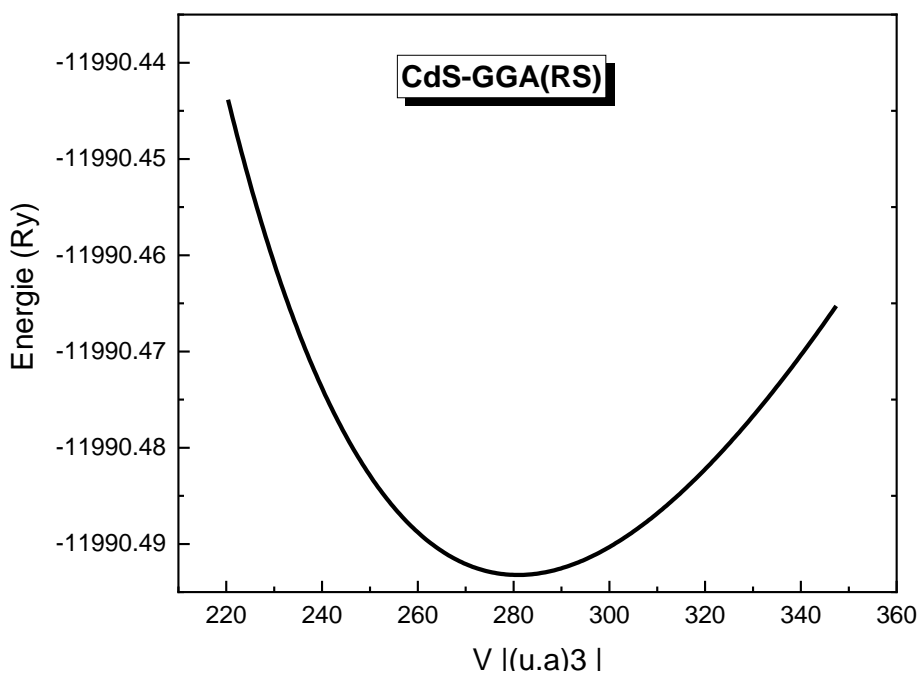
Néanmoins, ces résultats actuels sont d'une grande importance car ils fournissent des informations précieuses sur les propriétés structurales de ces matériaux. Ils peuvent servir de référence et de point de départ pour des recherches expérimentales supplémentaires visant à mieux comprendre et caractériser ces matériaux.



(a)



(b)



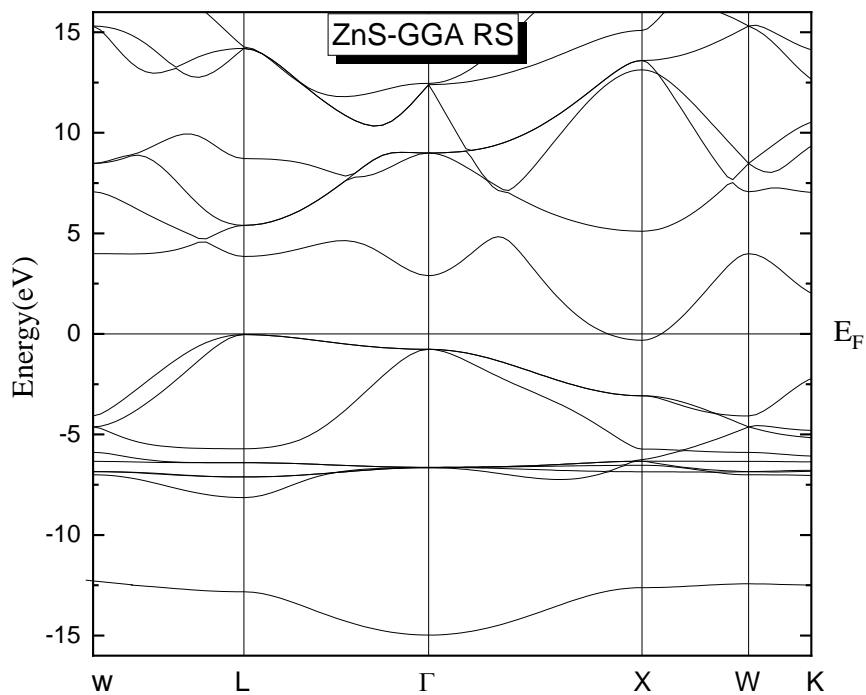
(c)

Figure (IV-13) : Energie total en fonction du volume E(V) du ZnS, Cd_{0.50}Zn_{0.50}S et CdS de structure de type rock-salt.

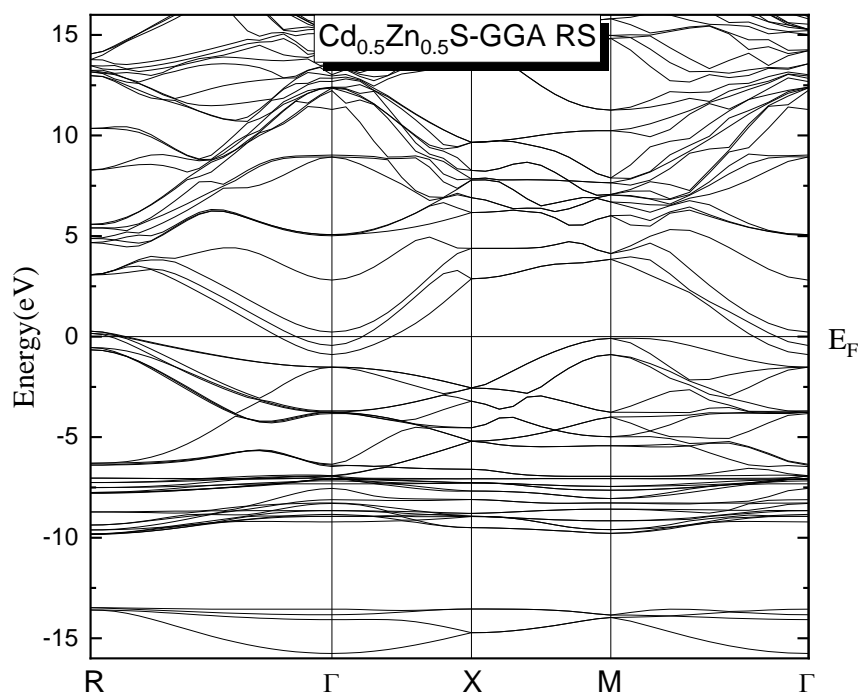
IV-4-2 Étude des Propriétés électroniques :

IV-4-2-1 Structures des bandes d'énergie :

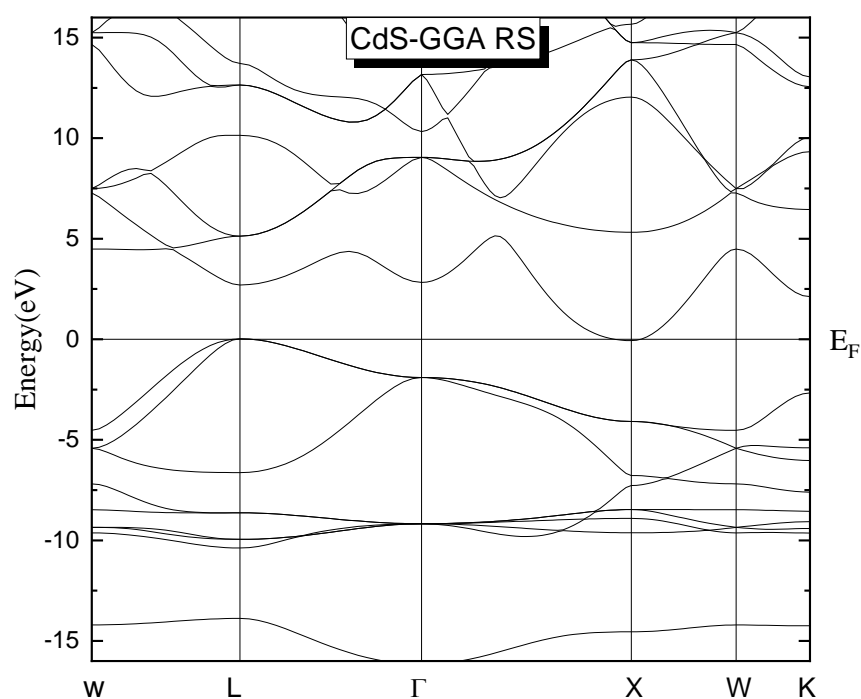
En utilisant la méthode FP-LAPW et l'approche GGA, nous avons calculé la structure de bande électronique de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure de type rock-salt pour $x=0, 0,50$ et 1 , avec l'énergie de Fermi fixée comme référence d'énergie zéro [90-93]. Les structures de bande pour toutes les compositions présentent des caractéristiques générales similaires. Plus précisément, les structures de bande pour $x=0$ et $x=0,50$ révèlent que les bandes d'énergie se croisent avec l'énergie de Fermi, suggérant que ces matériaux sont métalliques. Cependant, pour $x=1$, la structure de bande présente une transition $L \rightarrow X$ et une faible bande d'énergie, indiquant que le matériau est un semi-conducteur de type rock-salt. Les résultats sont présentés dans les figures (IV-14-a) - (IV-14-c).



(a)



(b)



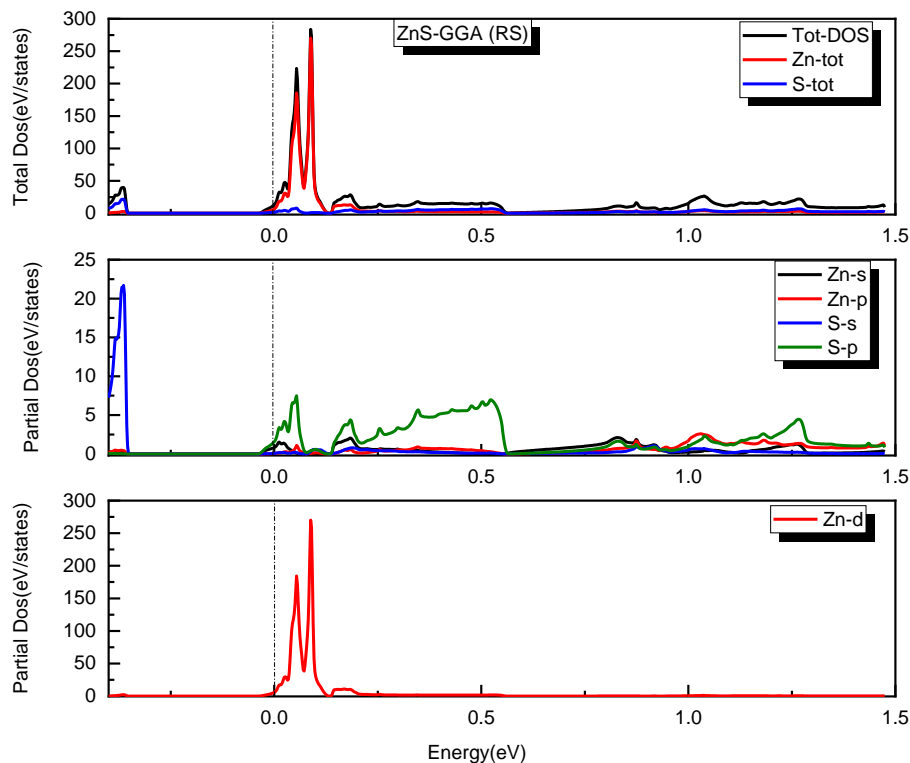
(c)

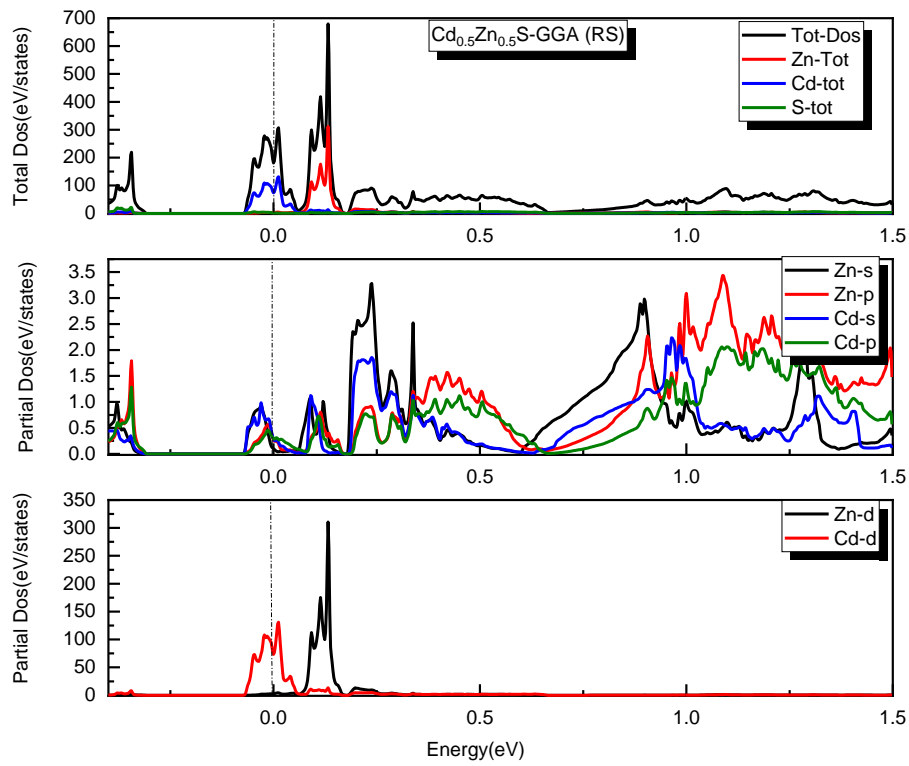
Figure (IV-14) : Structure de bande électronique du $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ de type rock-salt calculée pour (a) $x=0$, (b) $x=0.50$ et (c) $x=1$.

IV-4-2-2 Densité d'états :

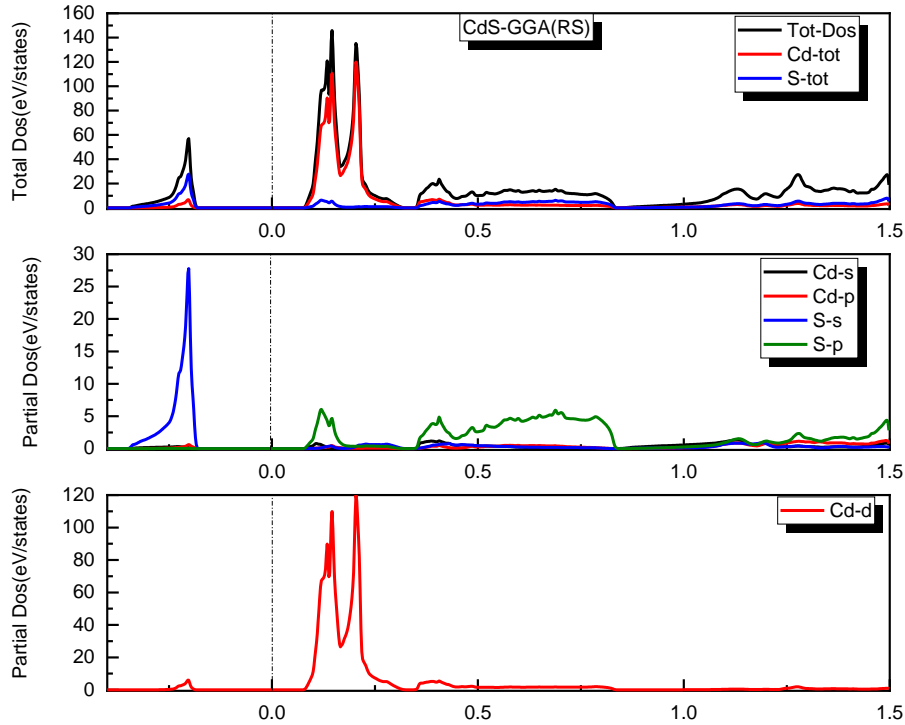
La densité d'états (DOS) a été calculée et analysée pour étudier l'origine des états dans la structure électronique des matériaux $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. La figure (IV-15) montre les DOS partiels et totaux pour $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ dans la structure de rock-salt, avec des valeurs de x de 0, 0,50 et 1. Pour $x=0$ (ZnS), la bande de valence la plus basse est principalement composée d'atomes de soufre avec de petites contributions d'atomes de zinc et de cadmium. Les états de valence les plus élevés sont principalement composés d'atomes de S avec des contributions moins significatives d'atomes de Zn et de Cd.

Les propriétés électroniques et supraconductrices de ces matériaux sont largement influencées par la forte hybridation entre le zinc et le cadmium montre que les états s jouent un rôle prédominant dans le contrôle de la bande de valence inférieure. De plus, la présence de multiples pics dans les régions de valence et de conduction suggère qu'une large gamme d'états est disponible pour l'occupation.

**(a)**



(b)



(c)

Figure (IV-15): Densités d'états totales et partielles de l'alliage ternaire $Cd_xZn_{1-x}S$ de rock-salt pour $x=0, 0.50$ et 1 .

IV-5 Conclusion :

Ce chapitre se concentre sur une étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des alliages semi-conducteurs ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Pour cela, la méthode FP-LAPW associée à l'approximation de GGA est utilisée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus révèlent des caractéristiques intéressantes de ces matériaux, les rendant prometteurs pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique et du photovoltaïque.

L'analyse des propriétés structurales permet de caractériser la disposition atomique et les paramètres de maille de ces alliages. Les propriétés électroniques, quant à elles, comprennent l'étude des bandes d'énergie, des niveaux de Fermi et des densités d'états électroniques. Ces résultats mettent en évidence la présence de bandes interdites et de pics de densité d'états favorables à l'occupation, ce qui est crucial pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques.

De plus, l'étude des propriétés optiques permet de comprendre les transitions électroniques et les caractéristiques de l'absorption et de l'émission de lumière dans ces matériaux. Ces informations sont essentielles pour la conception et l'optimisation de dispositifs optoélectroniques.

Enfin, l'analyse des propriétés élastiques des alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ démontre une bonne concordance avec les résultats expérimentaux disponibles. Cette caractéristique est cruciale pour évaluer la stabilité mécanique et les performances des matériaux dans des applications pratiques.

En résumé, les études menées dans ce chapitre fournissent des informations précieuses pour comprendre en détail les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des alliages semi-conducteurs ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Ces résultats ouvrent la voie à l'exploitation de ces matériaux pour des applications électroniques et photovoltaïques prometteuses.

Références :

- [1] Isshiki, M., & Wang, J. (2017). Wide-bandgap II-VI semiconductors: growth and properties. In S. Kasap & P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Springer Handbooks). Springer.
- [2] Tomashyk, V., Feyehuk, P., & Shcherbak, L. (2013). *Ternary Alloys Based on II-VI Semiconductor Compounds* (1st edition). CRC Press.
- [3] Lei, X., Wong, C. H., Buntov, E. A., Zatsepin, A. F., Zhao, G. J., & Boukhvalov, D. W. (2019). First-principles study of structural, electronic, and optical properties of cubic Cd_{0.5}Zn_{0.5}S alloy. *Optik*, 178, 691.
- [4] Hurma, T. (2018). The effect of annealing temperature on the physical properties of CdZnS thin films grown by chemical bath deposition method. *Optik*, 174, 324.
- [5] Hernández Castillo, R., Acosta, M., Riech, I., Santana-Rodríguez, G., Mendes-Gamboa, J., Acosta, C., & Zambrano, M. (2017). Influence of the Cd concentration on the structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS films prepared by chemical bath deposition. *Optik*, 148, 95.
- [6] Mezrag, F., Kara Mohamed, W., & Bouarissa, N. (2010). Study of the effect of the composition on the structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS alloy. *Physica B*, 405, 2272.
- [7] Bouarissa, N. (2007). Effect of the composition on the structural and optical properties of II-VI semiconductor alloys. *Physica B*, 399, 126.
- [8] Bouarissa, N. (1998). Structural and optical properties of II-VI semiconductor alloys. *Infrared Physics and Technology*, 39, 265.
- [9] Gueddim, A., Zerroug, S., & Bouarissa, N. (2013). Structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS thin films. *Journal of Luminescence*, 135, 243.
- [10] Palmer, D. W. (2019). Properties of the II-VI Compound Semiconductors. Retrieved from www.semiconductors.co.uk.

- [11] Wang, S. Q. (2006). Structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 88, 061902.
- [12] Wells, A. F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry* (5th ed.). Oxford Science Publications. ISBN 0-19-855370-6.
- [13] Klocek, P. (1991). *Handbook of Infrared Optical Materials*. CRC Press. ISBN 0-8247-8468-5.
- [14] Lincot, D., & Hodes, G. (2006). *Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films: Proceedings of the International Symposium*. The Electrochemical Society. ISBN 1-56677-433-0.
- [15] Wiberg, E., & Holleman, A. F. (2001). *Inorganic Chemistry*. Elsevier.
- [16] Zhao, H., Farah, A., Morel, D., & Ferekides, C. S. (2009). Structural, electrical, and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xS thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 517, 2365.
- [17] Ramakrishna Reddy, K. T., Jayarama Reddy, P. (1992). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, 1345.
- [18] Mitchell, K. W., Fahrenbruch, A. L., & Bube, R. H. (1977). *J. Appl. Phys.*, 48, 4365.
- [19] Basol, B. M. (1984). *J. Appl. Phys.*, 55, 601.
- [20] Torres, J., & Gordillo, G. (1992). *Thin Solid Films*, 207, 231.
- [21] Yamaguchi, T., Matsufusa, J., & Yoshida, A. (1992). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L703.
- [22] Yamada, Y., Masumoto, Y., Mullins, J. T., & Taguchi, T. (1992). *Appl. Phys. Lett.*, 61, 2190.
- [23] Ozanyan, K. B., Nicholls, J. E., O'Neill, M., May, L., Hogg, J. H. C., Hagston, W. E., Lunn, B., & Ashenford, D. E. (1996). *Appl. Phys. Lett.*, 69, 4230.
- [24] Tauchi, T., Yamada, Y., Ohno, T., Mullins, J. T., & Masumoto, Y. (1993). *Phys. Rev. B*, 191, 136.

- [25] Bouarissa, N. (1998). *Phys. Lett. A*, 245, 285.
- [26] Bouarissa, N. (2001). *Mater. Chem. Phys.*, 72, 387.
- [27] Zerroug, S., Ali Sahraoui, F., & Bouarissa, N. (2009). *Appl. Phys. A*, 97, 345.
- [28] Chen, P., Nicholls, J. E., O'Neill, M., Hogg, J. H. C., Lunn, B., Ashenford, D. E., Fay, M., & Cullis, A. G. (1998). *Semicond. Sci. Technol.*, 13, 1439.
- [29] Schafer, W., & Wegener, M. (2002). *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*. Springer.
- [30] Kassali, K., & Bouarissa, N. (2000). *Microelectron. Eng.*, 54, 277.
- [31] Bouarissa, N. (2010). *Mater. Chem. Phys.*, 124, 336.
- [32] Cohen, M. L., & Chelikowsky, J. R. (1989). *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*. Springer-Verlag.
- [33] Shi, J., Yan, H., Wang, X., Feng, Z., Lei, Z., & Li, C. (2008). *Solid-State Commun.*, 146, 249.
- [34] Nagamani, K., Reddy, M. V., Lingappa, Y., Ramakrishna Reddy, K. T., & Miles, R. W. (2012). *Int. J. Optoelectron. Eng.*, 2, 1.
- [35] Bouarissa, A., Gueddim, A., Bouarissa, N., & Djellali, S. (2018). *Polymer Bulletin*, 75, 3023.
- [36] Feng, Z.-Y., & Zhang, J.-M. (2018). *J. Phys. Chem. Solids*, 114, 240.
- [37] Bouarissa, N., Saib, S. (2010). *J. Appl. Phys.*, 108, 113710.
- [38] Benmakhlouf, F., Bechiri, A., Bouarissa, N. (2003). *Solid State Electron.*, 47, 1335.
- [39] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). *Phys. Rev.*, 136, B 864.
- [40] Kohn, W., Sham, I. J. (1965). *Phys. Rev.*, 140, A1133.

- [41] Blaha, P., Schwars, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J. (2008). In K. Schwars (Ed.), WEIN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal properties. Techn. Universität, Wien, Austria. ISBN-3-9501031-1-2.
- [42] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. (1976). *Phys. Rev. B*, 13, 5188.
- [43] Pack, J. D., Monkhorst, H. J. (1977). *Phys. Rev. B*, 16, 1748.
- [44] Zerroug, S., Ali Sahraoui, F., Bouarissa, N. (2008). *J. Appl. Phys.*, 103, 063510.
- [45] Vagelatos, N., Wehe, D., & King, J.-S. (1974). *J. Chem. Phys.*, 60, 3613.
- [46] Deligoz, E., Colakoglu, K., & Coftci, Y. (2006). *Physica B*, 373, 124.
- [47] Chen, X., Hua, X., Hu, J., Langlois, J., & Goddard III, W. A. (1996). *Phys. Rev. B*, 53, 1377.
- [48] Yeh, C., Lu, W., Frogen, S., & Zunger, A. (1992). *Phys. Rev. B*, 46, 10086.
- [49] Wei, S., & Zhang, S. B. (2000). *Phys. Rev. B*, 62, 6944.
- [50] Zakharov, O., Rubio, A., Blase, X., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (1994). *Phys. Rev. B*, 50, 10780.
- [51] Tran, F., & Blaha, P. (2009). *Phys. Rev. Lett.*, 102, 226401.
- [52] Lunz, U., Schumacher, C., Nurnberger, J., Schull, K., Gerhard, A., Schüssler, U., Jobst, B., Faschinger, W., & Landwehr, G. (1997). *Semiconductor Sci. Technol.*, 12, 970.
- [53] Feng, Y. P., Teo, K. L., Li, M. F., Poon, H. C., Ong, C. K., Xia, J. B. (1993). *J. Appl. Phys.*, 74, 3948.
- [54] Cheng, Y. C., Wu, X. I., Zhu, J., Xu, I. I., Li, S. H., Chu, P. K. (2008). *J. Appl. Phys.*, 103, 073707.
- [55] Bouarissa, N. (2002). *Mater. Chem. Phys.*, 73, 51.
- [56] Askari, M. B., Kalourazi, A. F., Seifi, M., Shahangan, S. S., Askari, N., Manjili, T. J. (2018). *Optik*, 174, 154.

- [57] Bouarissa, N. (2011). *Physica B*, 406, 2583.
- [58] Bouarissa, N. (2000). *Solid State Electron.*, 44, 2193.
- [59] Ozaki, S., Adachi, S. (1994). *J. Appl. Phys.*, 75, 7470.
- [60] Adachi, S. (2005). *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*. Wiley, Chichester.
- [61] Adachi, S. (2009). *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [62] Hannachi, L., & Bouarissa, N. (2009). *Physica B*, 404, 3650.
- [63] Suzuki, K. I., & Adachi, S. (1998). *J. Appl. Phys.*, 83, 1018.
- [64] Boucenna, M., & Bouarissa, N. (2014). *Optik*, 125, 6611.
- [65] Yu, P. Y., & Cardona, M. (1996). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, Berlin.
- [66] Bouarissa, A., Gueddim, A., Bouarissa, N., & Maghraoui-Meherzi, H. (2020). *Optik*, 208, 164080.
- [67] Adachi, S. (2009). *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley and Sons, Chichester, UK, vol. 28.
- [68] Bouarissa, N., Mezrag, F., & Turki-Kamoun, N. (2021). *Eur. Phys. J. Plus*, 136, 724.
- [69] Hussein, M. A., Mohammed, K. A., & Talib, R. A. (2022). *Chalcogenides Lett.*, 19, 329-335.
- [70] Iqbal, M. A., Ahmad, A., Malik, M., Choi, J. R., & Pham, P. V. (2022). *Materials*, 15, 2617.
- [71] Bouarissa, N., & Kassali, K. (2001). *Phys. Stat. Sol. (b)*, 228, 663-670; Bouarissa, N., & Kassali, K. (2002). *Phys. Stat. Sol. (b)*, 231, 294.

- [72] Kim, K., Lambrecht, W. R. L., & Segall, B. (1996). Phys. Rev. B, 53, 16310; Erratum (1997). Phys. Rev. B, 56, 7018.
- [73] Bouarissa, N. (2003). Mater. Sci. Eng. B, 100, 280-285.
- [74] Bouarissa, N. (2006). Mater. Chem. Phys., 100, 41-47.
- [75] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Phys. Rev., 136, B864.
- [76] Kohn, W., & Sham, I. J. (1965). Phys. Rev., 140, A1133.
- [77] Blaha, P., Schwars, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2008). WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universität, Wien, Austria, ISBN-3-9501031-1-2.
- [78] Lee, B. H. (1970). J. Appl. Phys., 41, 2988.
- [79] Ferahtia, S., Saib, S., & Bouarissa, N. (2019). Res. Phys., 15, 102626.
- [80] Deligoz, E., Colakoglu, K., & Ciftci, Y. (2006). Physica B, 373, 124-130.
- [81] Wu, Z.-J., Zhan, E.-J., Xiang, H.-P., Hao, X.-F., Hu, X.-J., & Meng, J. (2007). Phys. Rev. B, 76, 054115.
- [82] Levinshtein, M., Rumyantsev, S., Shur, M. (Eds.) (1999). Handbook Series on Semiconductor Parameters, Vol. 2. World Scientific, Singapore.
- [83] Jamieson, J. C., & Demarest Jr, H. H. (1980). J. Phys. Chem. Solids, 41, 903.
- [84] Madelung, O., Weiss, H., & Schultz, M. (Eds.) (1982). Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. Vol. 17, Subvolume A: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds. Berlin: Springer.
- [85] Al Shafaay, B. (2014). Structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of CdS compound. J. Che., Bio. And Phy. Sci., 4(4), 3606–3618.
- [86] Bouarissa, A., Gueddin, A., Bouarissa, N., & Djellali, S. (2018). Polym. Bull., 75, 3023.

- [87] Durandurdu, M. (2009). *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 645.
- [88] Wright, K., & Jackson, R. A. (1995). *J. Mater. Chem.*, 5, 2037.
- [89] Owen, N. B., Smith, P. L., Martin, J. E., & Wright, A. J. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1519.
- [90] Bouarissa, N. (2010). *Mater. Chem. Phys.*, 124, 336.
- [91] Bouarissa, N., & Saib, S. (2010). *J. Appl. Phys.*, 108, 113710; *J. Appl. Phys.*, 111, 069901.
- [92] Kassali, K., & Bouarissa, N. (2000). *Microelectron. Eng.*, 54, 277.
- [93] Bouarissa, N. (2000). *Mater. Chem. Phys.*, 65, 107.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, la structure des bandes électroniques, les spectres optiques et les propriétés élastiques des alliages semi-conducteurs ternaires $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en zinc-blende (sphalérite) à l'aide de la méthode FP-LAPW.

Le potentiel d'échange et corrélation a été décrit en utilisant la GGA, LDA, LDA-spin pour les propriétés structurales et GGA-mBJ pour les propriétés électroniques et optiques et WC-GGA pour les propriétés élastiques.

Les résultats concernant les paramètres de constante de réseau pour $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ pour x de 0 à 1 ont été rapportés et discutés. L'accord entre nos résultats et ceux rapportés expérimentalement et théoriquement est très satisfaisant.

Les caractéristiques générales des structures de bande des matériaux étudiés montrent des ressemblances qualitatives. Ces matériaux présentent une liaison chimique principalement de type ionique et sont tous des semi-conducteurs. Dans la structure de type zinc-blende, le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ de la zone de Brillouin.

Le DOS présente plusieurs pics à la fois dans les régions de valence et de conduction, ce qui suggère qu'un grand nombre d'états est disponible pour l'occupation.

Les valeurs de la fonction diélectrique (ϵ_1) du matériau d'intérêt sont grandes dans les régions ultraviolettes proches et moyennes, mais deviennent plus petites dans la région ultraviolette éloignée

La forme générale de la partie réelle de la constante diélectrique est celle attendue pour un oscillateur harmonique. Un pic principal de la partie réelle de la structure zinc-blende du composé $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ apparaît à environ 6 eV. Il a été démontré que les matériaux en charge peuvent être appliqués dans des domaines optoélectroniques.

L'indice de réfraction a été observé pour avoir des valeurs importantes à faible énergie de photon. Nos matériaux à une bande d'absorption d'environ 1 à 14 eV.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux propriétés élastiques de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Nous avons déterminé des caractéristiques telles que les constantes élastiques, le module de compression, le module de cisaillement et le module de Young. Nous avons étudié la dépendance de la composition de toutes ces caractéristiques allant de ZnS pur à CdS pur, et nous avons présenté et discuté nos résultats. En général, nos résultats ont été trouvés en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Cette étude examine les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires rock-salt $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la GGA pour décrire le potentiel d'échange-corrélation. Le paramètre de réseau de l'alliage est analysé et comparé à la littérature existante pour des valeurs de x allant de 0 à 1.

Les résultats montrent que le matériau est un métal pour $x=0$ et $x=0.50$, tandis qu'il se comporte comme un semi-conducteur pour $x=1$, présentant des caractéristiques $X \rightarrow L$.

La densité d'états (DOS) montre plusieurs pics dans les bandes de valence et de conduction, indiquant un nombre important d'états disponibles pour l'occupation. Ainsi, le rock-salt $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ présente un potentiel d'utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.

ANNEXE

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/368609121>

First-principles calculations to investigate electronic structure and optical spectra of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary semiconductor alloys

Article · February 2023

DOI: 10.1016/j.chphi.2023.100177

CITATIONS

0

READS

53

3 authors:



Benlechheb Soumia
Université de M'sila

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Mustapha Boucenna
Université de M'sila

23 PUBLICATIONS 276 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Nadir Bouarissa
Université de M'sila

385 PUBLICATIONS 5,496 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Highly mismstched alloys [View project](#)



physical computation [View project](#)



First-principles calculations to investigate electronic structure and optical spectra of $Cd_xZn_{1-x}S$ ternary semiconductor alloys

S. Benlechheb^a, M. Boucenna^a, N. Bouarissa^{b,*}

^a Physics Department, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^b Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Structural properties
Electronic structure
Optical spectra
 $Cd_xZn_{1-x}S$
Ab initio calculations

ABSTRACT

The structural parameters, electronic band structure and optical spectra of $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$) ternary semiconductor alloys are studied. The calculations are realized using the full potential linearized augmented plane wave method. The modified local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) have been used for describing the exchange-correlation potential. The obtained results for zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$ ternary alloys show a general wellness with the data shown in the literature. An inspection of electronic band structure indicates that zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$ are ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) direct band gap semiconductors (from $x = 0$ up to $x = 1$). A predominant ionic type of the chemical bonding in these materials has been indicated. The density of states shows various peaks in both valence and conduction localities proposing that an abundance of conditions is obtainable for occupation. The alloys affect the optical features of interest. The results obtained from the present work show that the zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}S$ is a promettant material for photovoltaic device applications. Moreover, the alloy of interest can be used in different devices from visible to ultraviolet light.

1. Introduction

II-VI wide-band gap materials with their ternary alloys posed physical properties that are situated between those of semiconductors and insulators. The semiconductors can be applied in different domains for blue and ultraviolet applications [1–9]. Their crystallization is taken to be either in the wurtzite or in the zinc-blende crystal structure [10]. ZnS is an inorganic material. It is the essential form of the zinc present in nature, where it essentially happens as the mineral sphalerite. It belongs to a wide-energy gap II-VI binary semiconductor materials. This material can be doped by both p and n types. It is also very useful in image display applications. The most stable bulk form of ZnS is zinc-blende structure under ambient conditions [11]. ZnS can be transparent, and may be used for visible and infrared optics as a window. It is phosphorescent and this can make it important for several electrical and decorative applications. It can also be used as a pigment for paints, plastics and rubber. On the other hand, similarly to ZnS, the cadmium sulfide (CdS) has two crystal forms. Hexagonal wurtzite structure that represents more stability and cubic zinc-blende one. For both structures, the Cd and S atoms are four coordinates [12]. It is a yellow solid and another important inorganic material that has many applications in technology. It is reported that chemical precipitation methods

give the cubic zinc-blende structure [13]. This is a direct energy gap material [14]. A colored appearance has been given to the nearness of its energy gap to visible light wavelengths [15]. We can also combine CdS within different layers in thin-film form for using it in certain types of solar cells [16].

Larger band-gap and elevated optical transmittance are two essential properties a material must have to proceed as a window layer in a solar cell. CdS is the further extensively worn window material now-a-days. However, CdS absorbs the blue serving of the sunlight and reduces the short-circuit current of the solar cell. By alloying ZnS with CdS, one obtains the ternary alloy cadmium zinc sulfides ($Cd_xZn_{1-x}S$) which have properties in between those of ZnS and CdS. $Cd_xZn_{1-x}S$ is an undertaking candidate for substituting CdS as a window layer [17]. Its optical energy band-gap is comparatively larger than CdS and can be adjusted from 2.42 to 3.60 eV by the checked summation of Zn [18]. Likewise it supplies elevated optical transmittance than CdS that in turning augments the short-circuit current of the solar cell [19–21]. The summation of Zn to the upward of extensively worn CdS buffer layer material improves the electronic and optical properties of optoelectronics apparatuses [22–24]. The $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films band structure has a greater energy band gap than CdS. This performs the material much more interesting for manufacturing of solar cells. It has been an exten-

* Corresponding author:

E-mail address: nadir.bouarissa@univ-msila.dz (N. Bouarissa).

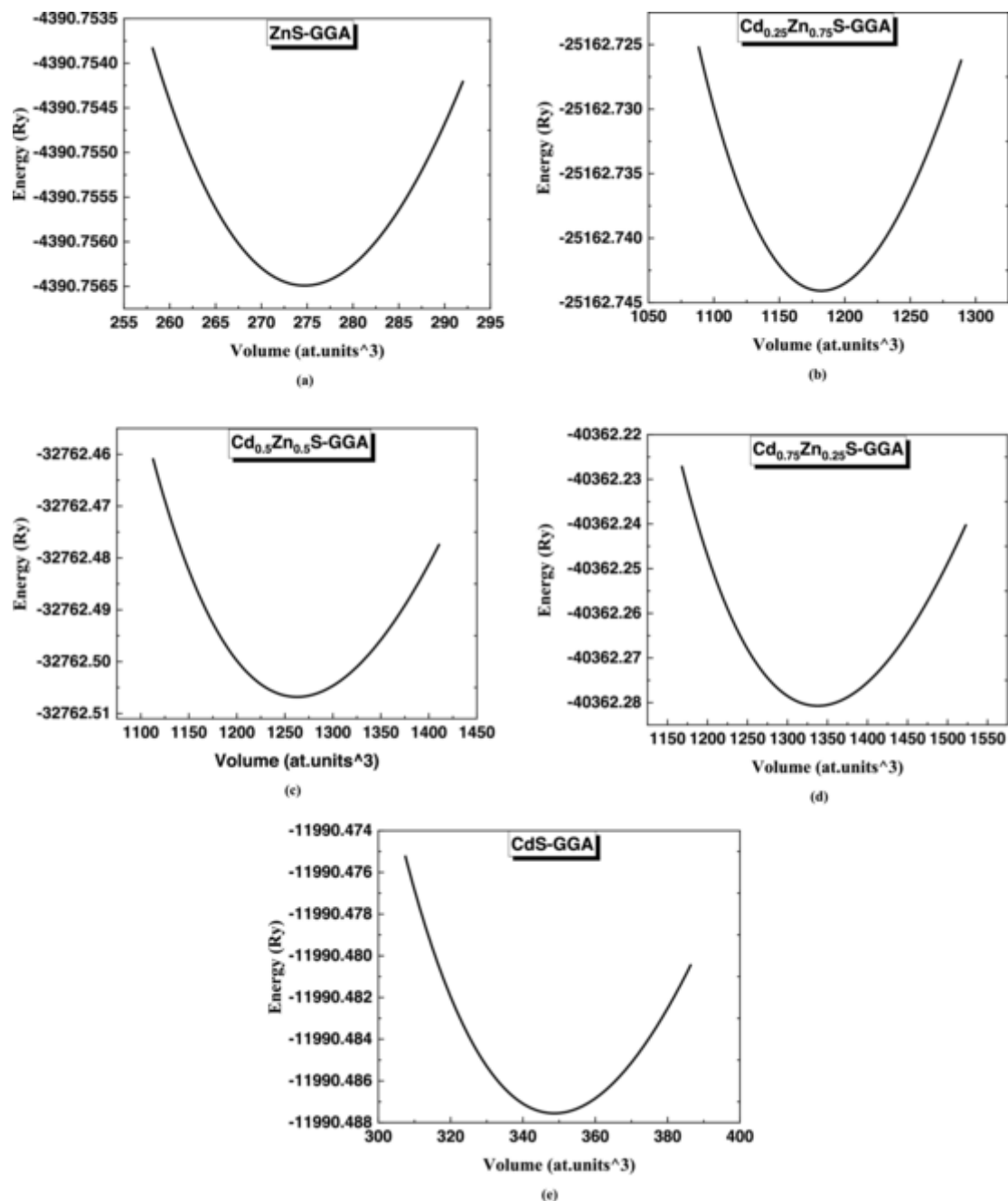


Fig. 1. Total energy versus volume for (a) ZnS (b) Cd_{0.25}Zn_{0.75}S (c) Cd_{0.50}Zn_{0.50}S (d) Cd_{0.75}Zn_{0.25}S and (e) CdS materials obtained from GGA.

sively worn as a broad band gap window material in hetero-junction photovoltaic solar cells and photoconductive devices [22–24]. This material finds several utilizations in hetero-junction solar cells [25–27], in photoconductive devices [28] and in the industries of p-n junction solar cells as window layers [29]. Also, pumped ZnS/Zn_xCd_{1-x}S quantum well lasers are shown to be done [30–32].

The electron structure, optical characteristics, mechanical and thermodynamics properties are very interesting tools for the study of the electronic states and their band parameters [33–36]. A precise understanding of these quantities is required for the design of their waveguides for optimizing their device performances [33–39]. In fact, these properties are interesting for the understanding of the photon-electron interactions. Also, they are very interesting for the determination of the microelectronic and optoelectronic of materials for devices [40–51]. The accurate knowledge of these properties plays a crucial function for

the evaluation of these materials quality and in the design and manufacture of optoelectronic implements formed on them.

In spite of the importance of these properties for Cd_xZn_{1-x}S semiconductor ternary alloys, only a few is known about them, according to the information we have [52–55]. This has advised us to investigate the constitutional parameters, energy bands and optical spectrum of the alloy of interest in the zinc-blende structure for x varying from 0 to 1. The focus of the present study is to give supplementary information to the facts available in the biography. The objective of the present work is to demonstrate how these characteristics of concern vary when changing the parameter x from 0 up to 1, i.e. to express the performance of all investigated quantities as a function of the alloy composition x. Actually, the variation of x in Cd_xZn_{1-x}S semiconductor ternary alloys pushes to the change in the physical, chemical and structural characteristics that this material undergoes when varying the composition x. This may hap-

Table 1

Calculated equilibrium lattice constant (in Å) for zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary semiconductor alloys using LDA, LDA-spin and GGA approximations compared with experiment and other theoretical calculations .

Zinc-blende				
Approximation	X	a_{Present} (Å)	$a_{\text{Theo.}}$ (Å)	$a_{\text{Exp.}}$ (Å)
GGA	0	5.4607	5.30 [67]	5.420 [66]
	0.25	5.594	–	–
	0.50	5.719	–	–
	0.75	5.82	–	–
	1	5.910	5.80 [68]	5.8320 [66]
LDA	0	5.3188	–	5.420 [66]
	0.25	5.4459	–	–
	0.50	5.5631	–	–
	0.75	5.6536	–	–
	1	5.7507	–	5.8320 [66]
LDA-spin	0	5.32	–	5.420 [66]
	0.25	5.446	–	–
	0.50	5.56	–	–
	0.75	5.666	–	–
	1	5.745	–	5.8320 [66]

open when we examine the features of interest with priority on their confidence on the concentration x of the alloy under study and opens new proprieties which permits to have novel fundamental properties of materials. The work has been conducted from ab initio full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within both a linear density approximation (LDA) and a generalized gradient approximation (GGA). This method with different exchange potentials has also been used by Kaur et al. [56] in order to find the structural stability of Rh_2XZn ($X = \text{Mn}, \text{Zn}$) full-Heusler compounds as well as their transport and thermodynamic properties. Thus, the motivation of the present work is to find new electronic properties and optical spectra that have not been reported for neither ZnS nor CdS. In the next section of the present paper, we give more specification about the methodology used in the calculations.

2. Computational details

The attending ab initio calculations are substantially coming from the density functional theory (DFT) [57,58] using the FP-LAPW method as accomplished within the WIEN2k code [59]. The exchange-correlation potential is used through LDA and GGA approximations. In the present case, each unit cell has been split into an interstitial region and non-overlapping muffin-tin spheres (MTS) of radii R_{MT} . In the MTS, the wave functions are expanded using a linear combination of radial atomic functions time spherical harmonics, whereas in the Infrared, a plane wave basis set has been used. Using the method of conjugate gradient, the energy function of Kohn-Sham has been minimized directly. The R_{MT} that is pointed out the shortest muffin-tin sphere radius is shipment to be 1.9 atomic units for Zn and Cd atoms and 1.8 atomic units for S atom. A grid of $10 \times 10 \times 10$ meshes are utilized for sampling the Brillouin zone formed on the scheme by Monkhorst and Pack [60,61]. A cutoff plane wave of $R_{\text{MT}} \cdot k_{\text{max}} = 7$ has been appropriated. k_{max} shows the greatness of the maximum k vector in the plane wave expansion. We have also been calculated the electronic structure by solving first the equation of Kohn-Sham, and minimizing after the total energy with respect to moderation of electrons, ions, and unit cell parameters in a accordant process. These calculated parameters have been taken to ensure that the error of the total energy is 0.1 mRy. In the present working, the periodic supercells has also been used where the out coming alloy is a random mixture of Zn and Cd in the zinc-blende anion sites whereas S in the zinc-blende cation sites. The global lattice constant of the alloy is engaged with undertaking Vegard's law [62],

$$a_{\text{CdZnS}} = xa_{\text{CdS}} + (1-x)a_{\text{ZnS}} \quad (1)$$

where a_{CdS} and a_{ZnS} are the lattice constants of the zinc-blende CdS and ZnS materials, respectively.

The optical properties of a material can be upsurge by the complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, that is immediately linked to the linear reply of matter to incident radiation. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the complex dielectric function, that characterizes the absorption of the incident light by the matter, can be estimated by summing all permitted direct electronic transitions from occupied to unoccupied states [63]. The real part of $\epsilon_1(\omega)$ the dielectric function, that perfects the dispersion of the incident radiations by the matter, can be derived from the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ via the Kramer–Kronig transformation [64].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The understanding of the lattice parameter is needed in materials science investigation. Normally, this parameter is acquired by determining the total energy per primitive unit cell versus the volume for the materials under consideration [65]. The obtained energy-volume details have been fitted using the Murnaghan's equation of state. The equilibrium volume dependence of the total energy of the zinc-blende for ZnS, $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ and CdS have been obtained. Here, we present only our results using GGA method as shown in Fig. 1. However, in Table 1 we present also the data obtained by using the LDA and LDA-spin methods as well. The outcomes concerning the equilibrium lattice constant a_0 for various calculated structures at zero pressure taking Cd contents of 0%, 25%, 50%, 75% and 100% are illustrated in table 1. The existing experiments and theoretical data are also communicated for comparison. The table shows that our calculations using the GGA approach overestimate the experimental equilibrium lattice parameter [66] by lower than 1% for ZnS ($x = 0$) and 2% for CdS ($x = 1$). They are also overestimated with respect to the theoretical ones reported in Refs. [67,68]. Our obtained lattice parameters using LDA and LDA spin approaches is underestimated with respect to experiment. Note that the experimental results are acquired at room temperature and our merits neglect the thermal expansion. We think that the best method to be chosen here is the GGA approach.

3.2. Electronic properties

The energy bands of zinc-blende structures for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ materials for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 are shown in Fig. 2. The calculations have been realized along the high-symmetry directions in the Brillouin zone obtained from the GGA-modified Becke-Johnson (mBJ) [69] exchange potential in the foundation of FP-LAPW as accomplished in the Wien2k collection [59]. The energy reference is taken at zero and corresponds to the Fermi energy. We observe that the general characteristics of energy bands of the major importance are simulate conceptually to each other. A predominant ionic type of the chemical bonding in these materials has been indicated. The Fermi level seems to do not cross the energy bands. This has been checked for all materials being studied here. Therefore, all materials being studied here are semiconductors. For these materials, the maximum of the valence band is revealed at the Γ point in the Brillouin zone and the lowest of the conduction band is located as well at the Γ point in the Brillouin zone. We can then conclude that for all $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 materials, all the structures are zinc-blende with Γ structure. These materials differ essentially by their energy band-gaps. Our results concerning the band-gaps for the material under study for the structures of zinc-blende are shown in table 2. Note that the data concerning the zinc-blende structures are balanced with those of Refs. [70,71] and found to be in reasonable agreement for $x = 0$ and $x = 1$ at zero temperature when using the GGA-mBJ method. We note also that there is a big difference between the states at

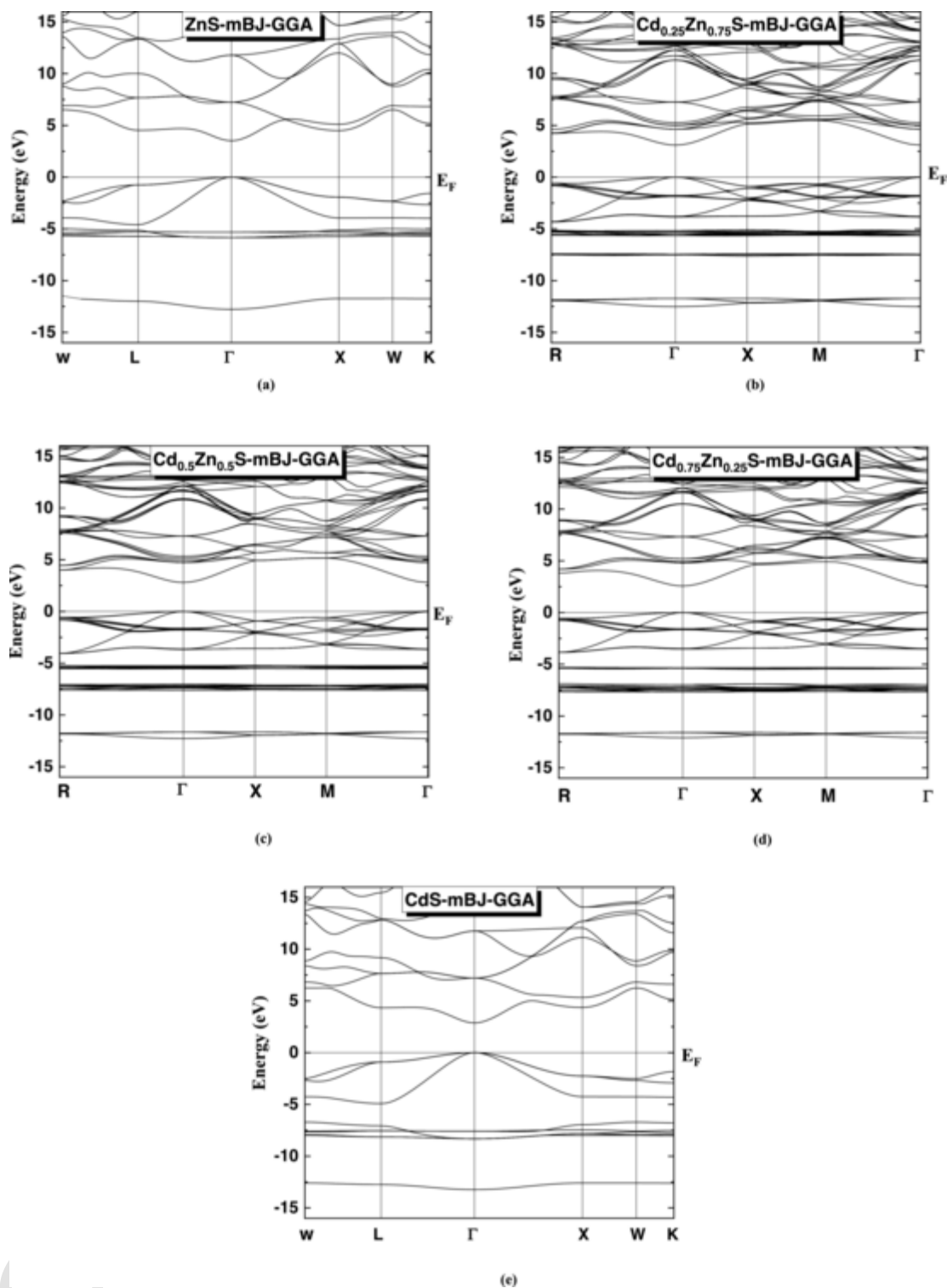


Fig. 2. Electronic band structure for (a) ZnS (b) $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$ (c) $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ (d) $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ and (e) CdS materials obtained using mBJ-GGA approximations.

the lowest conduction band and those at the highest valence band. This leads to a slight carrier effective masses and to the enhancement of the electron mobility.

To inspect the beginning of the states in the electronic structure for the investigated materials, the density of states (DOS) have been calculated and their results are discussed. In Fig. 3, we present the DOS of zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ semiconducting alloys for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1. The results have been presented for both total and partial DOS. The bottom valence band is appeared to be in the majority S atoms with

slight contribution of Zn and Cd atoms. The last valence states requires mainly S, with minor donations that comes from Zn and Cd states. A strong hybridization between Zn and Cd and these states in the neighborhood of the Fermi level is essentially in charge of the electronic and superconducting effects of these materials. A further consideration of this figure specifies that the s states commanding the bottom valence band region. The shortest valence band for the zinc-blende structure situated between -0.30 and -0.10 eV posed mostly $spx + py$ and pz^2 characters. The piece located between -0.30 to 0 eV is predominantly

Table 2
Energy band-gaps of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (in eV) as obtained from different approximations in this work.

Composition x	Energy-gaps (eV)			
	GGA	LDA	LDA-spin	mBJ-GGA
0	1.96	2.155	1.717	2.267 3.66 [70]
0.25	1.563	1.5921	1.596	1.98
0.50	1.296	1.4679	1.4706	1.807
0.75	1.113	1.8687	1.358	1.698
1	1.417	1.150	1.052	1.864 2.36 [71]

acquired from S-s electrons. The DOS shows diverse peaks in both valence and conduction regions advocating that an important number of states is accessible for occupation. The GGA-mBJ method has enhanced the intensity of the Zn-3d state and pushed it towards the Fermi level when we compare it with the LDA.

3.3. Optical properties

The optical characteristics of semiconducting materials are predominant substantial portion for expressing the nature of the semiconductor. A valuable information of these properties is required for the depiction of the waveguide to optimize the production of the devices [72–76]. The dielectric function is one of the essential relevant optical characteristics of materials. The real part represents the ability of the material to store the electric energy, or in terms of the ability to permit the electric field through it. It is an interaction of the degree of polarization. The greater is the degree of polarization, the bigger is the value of the real part. On the other hand, the imaginary part represents the loss of energy in the material. It actually indicates the Ohm resistance of the material. It is associated with dielectric losses. The dielectric loss factor is a measure of the energy absorbed in the medium as an electromagnetic wave passes through that medium. Actually, when a semiconductor is submitted to an outside electric field, its degree of polarization is described by the real part of its dielectric function. Also, the imaginary part of the dielectric function demonstrates the quantity of consumption inside the semiconductor under investigation. It comes up with both intra-band and inter-band transitions. In Figs. 4a and 4b we illustrate the real part (ϵ_1) and the imaginary part (ϵ_2) of the dielectric function for zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloys, respectively. The x changes in the interval 0–1. We took the values of the concentrations of x as 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1. We observe that the dielectric function ϵ_1 values for the materials of interest are considerable within near and middle ultraviolet sectors but become smaller in the far ultraviolet region (Fig. 4a). We can also see that ϵ_2 begins to augment from the photon energy of about 1 eV until about 6 eV where it becomes plafond (Fig. 4b). This maximum value is obtained for $x = 0$ (i.e. for ZnS). Then, it decreases rapidly until reaching about 14 eV. The same behavior has been shown for distinctive x varying from 0 up to 1 within small deviations from each other. At around 6 eV (Fig. 4a), there is an essential peak for the real part of zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. When the Cd becomes larger, this peak is dislocated on the way to different energies. The location and widen of the censorious peaks have been appeared to be almost constant throughout the Cd concentrations. The introduction of Cd within the variation of the critical points positions leads to a progression between the valence and the elevated conduction bands at both the zone center and along the [111] direction. The position of the peak is decreased and it is moved with regard to the lowest photon energies. It gets more precise when the Cd is increased. This is ascribed to inter-band transitions. The general shape of ϵ_1 is that anticipated for a harmonic oscillator for zinc-blende ZnS and CdS materials. As far as the Cd content in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ is increased, the frequency of resonance is carried with regard to elevated energies. When one goes from pure ZnS to

pure CdS, the starting energy of the absorption for ϵ_2 decreases. These points are $\Gamma_v\text{-}\Gamma_c$ splittings. The great significance of the real part $\epsilon_1(\omega)$ spreads neighboring the ultraviolet energy spectrums shows that these materials under study can be reliably requested in optoelectronic fields.

The reflectivity is an optical criterion that can be attained from the knowledge of the complex dielectric function (ϵ). This parameter has been calculated for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ semiconductor ternary alloys using the GGA process in the photon energy spectrum 1–14 eV. The results have been shown in Fig. 5. We note that a sequences of smaller peaks is seen in the spectrum of the reflectivity of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys when moving from ZnS ($x = 0$) to CdS ($x = 1$). The peaks have been derived from inter-band transitions. The width has been ascribed to the phonon-phonon scattering that has the responsibility for the vibration dampening. The largest of the reflectivity is all over the place 70% along y axis. It is depending on the photon energy range.

The electron energy loss function is also an important optical criterion to be investigated. Usually this parameter is used for describing the energy loss of fast electrons which transverse in a studied material [72]. In Fig. 6 we show the spectra of the energy loss of fast electrons that make a cross in the matter of interest for a given value for x. For zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloys we use the GGA-approach in the photon energy scope of 1 to 14 eV. In the electronic energy loss function spectra, the peaks report the features which are connected with the plasmon resonance. For the top highlight, the frequencies which coincide with these plasma are explained as plasmon frequency. According to the reports, more than the plasma frequency indicates that the material of interest is a dielectric and lower than it, the material acts like a metallic material apparently [72]. The principal peak of the curve that describes the electron energy loss of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary semiconductor alloys is found at a photon energy of roughly 13 eV for an $x = 1$, i.e. for CdS compound.

For designing and fabricating devices, the refractive index (n) is a useful optical parameter [77–82]. In the current investigation, $n(E)$, E is the energy of the photon, which is obtained for zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloys using the GGA-approach in the photon energy interval of 1 to 14 eV. The outcome concerning n versus the photon energy are drawn in Fig. 7. An appreciable peaks that are arise from the excitonic transitions at the E_0 borders are noticed. The powerful peak in $n(E)$ spectra which appears at approximately a photon energy of around 6 eV can be connected basically to the 2D exciton transition (E_1). The variation of the Cd atoms affects its position. Thus, the 2D exciton transition (E_1) will be affected. It is to be noted also that the greatest amount of $n(E)$ appears to be at around a photon energy of 5 to 6 eV. It is interrelated with the consummation. We observe that n has a significant importance at low photon energies. However, it decreases quickly at greater photon energies. An appearance of peaks which are arise from the excitonic transitions can be seen. The excitonic outcomes be predisposed to increase the power of the oscillator at M_0 and M_1 points [9,83]. The most important peak in the refractive index diapason is principally associated to the 2D exciton transitions (E_1).

The optical absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is one of the compelling estimation indicator of materials for checking their usefulness for utilizing them in the production and manufacturing of photovoltaic implements. In the present contribution $\alpha(\omega)$ has been calculated for zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloys using the GGA-technique in the photon energy interval 1–14 eV. Fig. 8 displays the change of α versus the photon energy for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary materials. The photon energy is taken to be 0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1 as shown in Fig. 8. We observe that the highest value of $\alpha(\omega)$ for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloys takes place for a photon energy of approximately 9 eV. The concerned materials have absorption bands from about 1.50 to about 14 eV. It accommodates considerable peaks. The great absorption takes place between about 6 and 14 eV and is dependent on the absorbed light energy. A big optical absorption coefficient ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) has been noticed. This has been done with a broad absorption band for the compound of interest. For the fact that

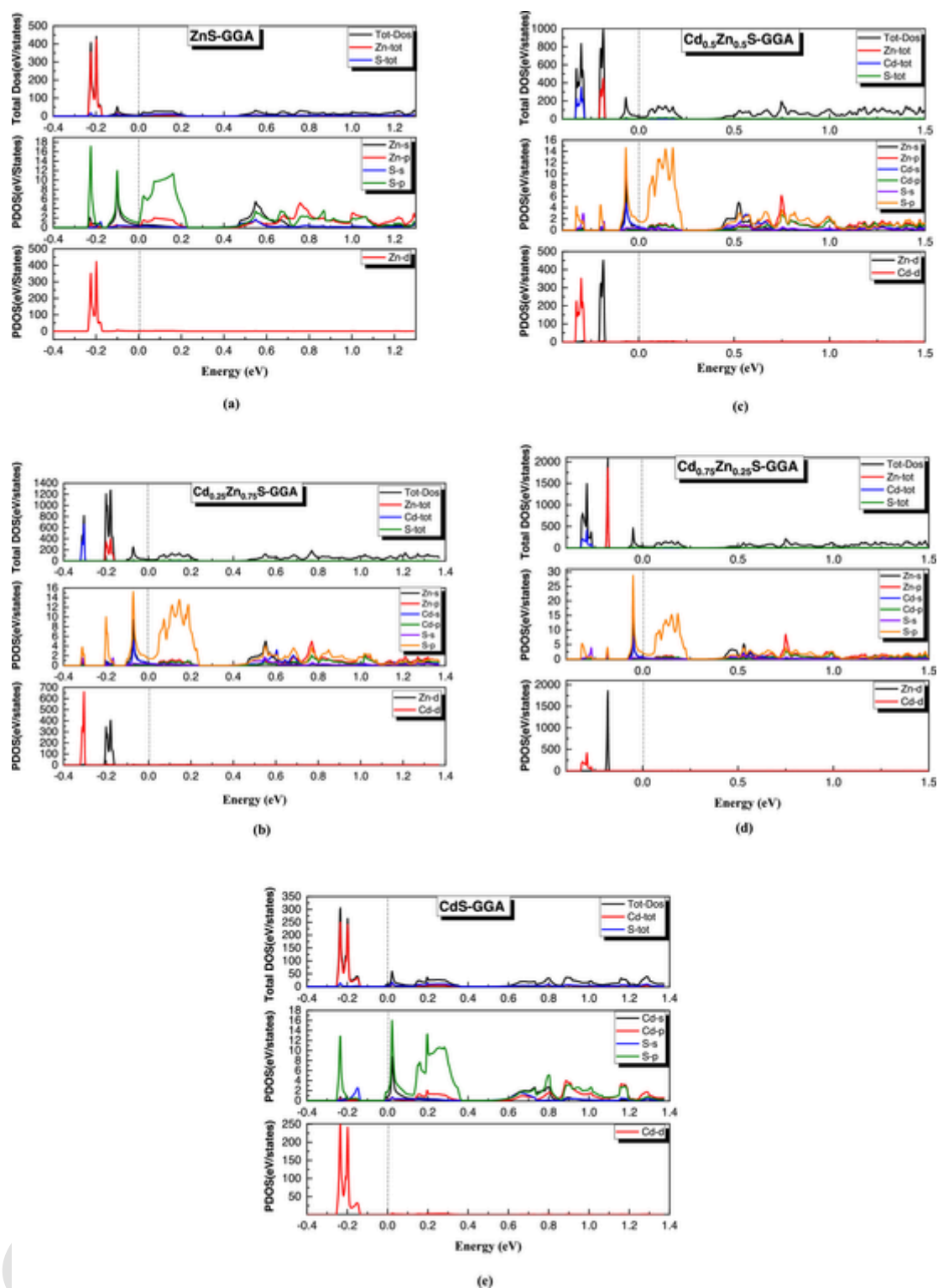


Fig. 3. Partial and total density of states for (a) ZnS (b) Cd_{0.25}Zn_{0.75}S (c) Cd_{0.50}Zn_{0.50}S (d) Cd_{0.75}Zn_{0.25}S and (e) CdS materials obtained using mBJ-GGA approximations.

the solar radiation be a member of the visible and infrared light sectors and the big absorption grows the solar cell productivity, we can look forward to that Cd_xZn_{1-x}S ternary alloys are good candidate materials for photovoltaic applications.

4. Conclusions

In summary, the structural properties, electronic band structure, and optical spectra of zinc-blende Cd_xZn_{1-x}S ternary semiconductor alloys were investigated using the FP-LAPW method. The exchange-correlation potential was reported by using the GGA within the mBJ improvement. Results regarding lattice constant parameters for Cd_xZn_{1-x}S

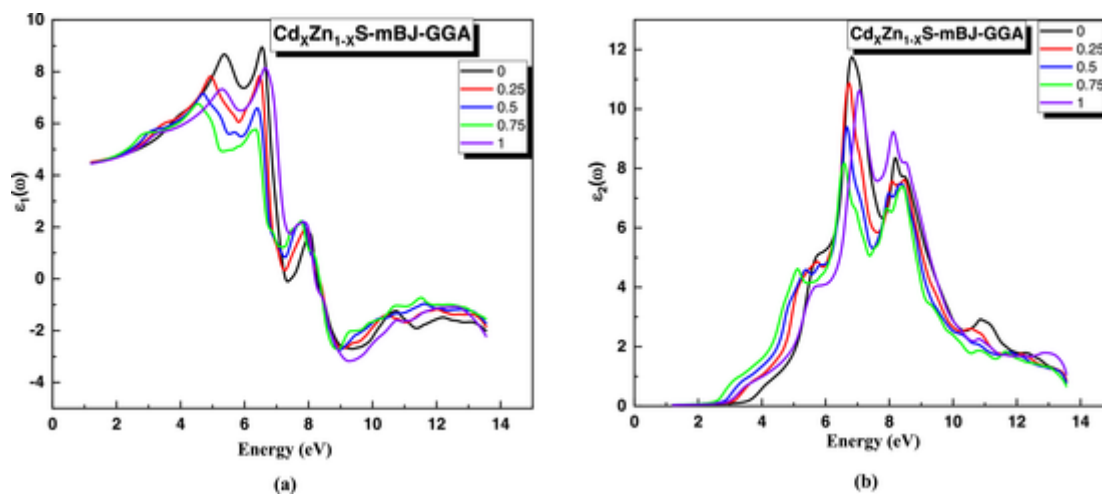


Fig. 4. (a) Real and (b) imaginary parts of the dielectric function for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ using mBJ-GGA method for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

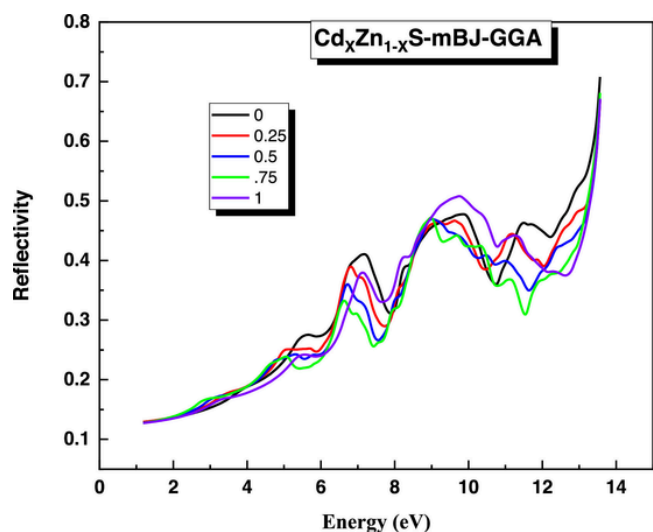


Fig. 5. Reflectivity for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ using mBJ-GGA method for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

at different concentrations x between 0 and 1 were announced and discussed. The good accord between the present data and those communicated experimentally and theoretically is very satisfactory. For all $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 existing materials, all their structures are zinc-blende with Γ structure. A predominant ionic type of the chemical bonding in these materials has been indicated. The DOS shows various peaks in both valence and conduction localities proposing that an abundance of conditions is obtainable for occupation. Within just about and in equidistant ultraviolet domains, the real frequency of the dielectric constant is bigger. However, the reverse can be seen in the far ultraviolet region. The common form of the real part of the dielectric constant is that looked forward to a harmonic oscillator. A principal peak of the real part of zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ appears at around 6 eV. The materials under load have been shown that they can be applied in optoelectronic domains.

Research data

No.

CRediT author contribution statement

S. Benlechheb: Did the computations.

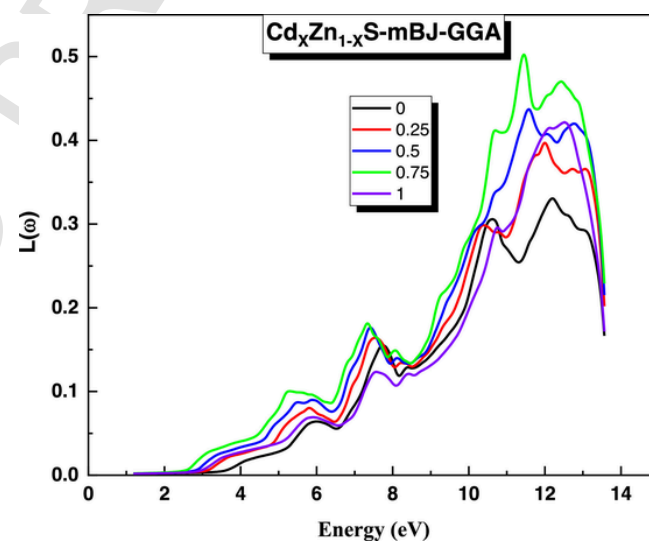


Fig. 6. Electron energy loss function $L(\omega)$ for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ using mBJ-GGA method for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

M. Boucenna: Verified the analytical methods.

N. Bouarissa: Supervised the findings of this work and performed the computations.

Author contribution statement

All authors contributed equally to the paper.

Data availability statement

Data sharing not applicable to this article as no datasets were generated or analyzed during the current study.

Conflict of interest

There is no conflict of interest.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

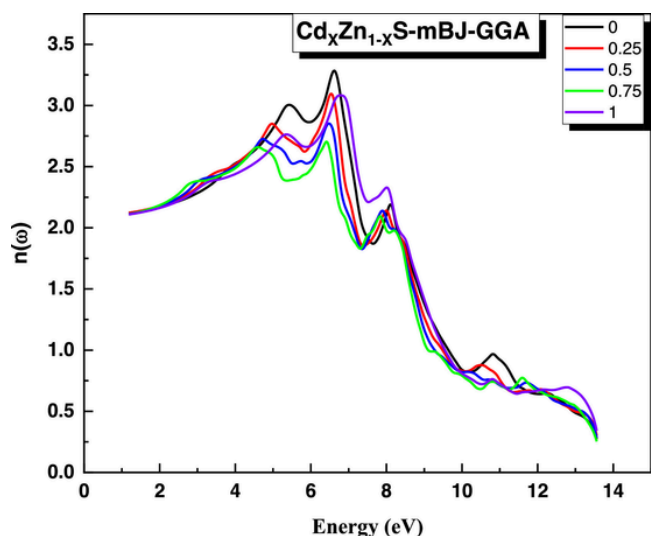


Fig. 7. Refractive index $n(\omega)$ for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ using mBJ-GGA method for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

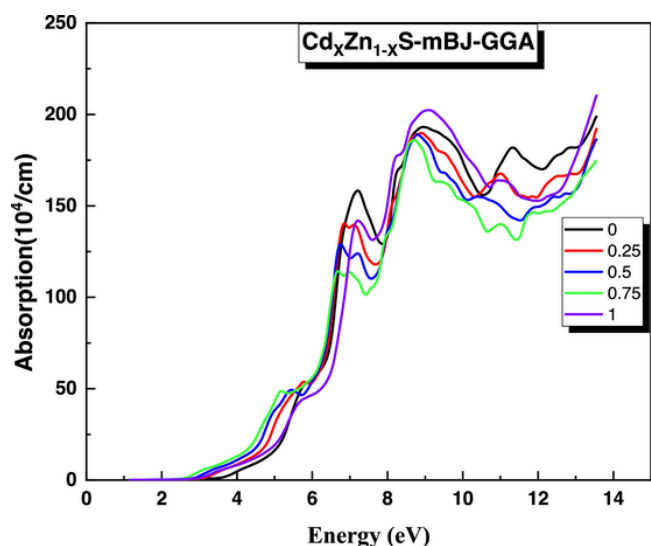


Fig. 8. Optical absorption coefficient $\alpha(\omega)$ for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ using mBJ-GGA method for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 .

References

- [1] M. Isshiki, J. Wang, Wide-bandgap II-VI semiconductors: growth and properties, in: S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer Handbooks, Springer, Cham, 2017.
- [2] V. Tomashyk, P. Feyehuk, L. Shcherbak, Ternary Alloys Based On II-VI Semiconductor Compounds, 1st edition, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [3] X. Lei, C.H. Wong, E.A. Buntov, A.F. Zetsepil, G.J. Zhao, D.W. Boukhvalov, *Optik (Stuttg)* 178 (2019) 691.
- [4] T. Hurma, *Optik (Stuttg)* 174 (2018) 324.
- [5] R. Hernández Castillo, M. Acosta, I. Riech, G. Santana-Rodríguez, J. Mendes-Gamboa, C. Acosta, et al., *Optik (Stuttg)* 148 (2017) 95.
- [6] F. Mezrag, W., N. Bouarissa, *Physica B* 405 (2010) 2272.
- [7] N. Bouarissa, *Physica B* 399 (2007) 126.
- [8] N. Bouarissa, *Infrared Phys. Technol.* 39 (1998) 265.
- [9] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, *J. Lumin.* 135 (2013) 243.
- [10] D. W. Palmer Properties of the II-VI compound semiconductors 2019.
- [11] S. Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 061902.
- [12] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th edition, Oxford Science Publications, 1984, ISBN ISBN 0-19-855370-6.
- [13] P. Klocek, Handbook of Infrared Optical Materials, CRC Press, 1991 ISBN 0-8247-8468-5.
- [14] D. Lincot, G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films, in: Proceedings of the International Symposium, The Electrochemical Society, 2006 ISBN 1-56677-433-0.
- [15] E. Wiberg, A.F. Holleman, *Inorg Chem* (2001) ISBN 0-12-352651-5.
- [16] H. Zhao, A. Farah, D. Morel, C.S. Ferekides, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2365.
- [17] I.O. Oladeji, L. Chow, C.S. Ferekides, V. Viswanathan, Z. Zhao, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 61 (2000) 203.
- [18] T.D. Dzhanfarov, F. Ongul, I. Karabay, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 3221.
- [19] J.-H. Lee, W.-C. Song, J.-S. Yi, Y.-S. Yoo, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 75 (2003) 227.
- [20] M.C. Baykul, N. Orhan, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1925.
- [21] Y. Raviprakash, K.V. Bangera, G. K. Shivakumar, *Solar Energy* 83 (2009) 1645.
- [22] K.U. Isah, N. Hariharan, A. Oberafo, Leonardo, *J. Sci.* 7 (2008) 111.
- [23] V.B. Sanap, B. H. Pawar, *J. Optoelectro. Biomedical Mater* 3 (2011) 39.
- [24] N.A. Al-Tememe, N.M. Saeed, S.M.A. Al-Dujayli, B. T. Chiad, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2 (2012) 19963.
- [25] K. T. Ramakrishna Reddy, P. Jayarama Reddy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 1345.
- [26] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4365.
- [27] B. M. Basol, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 601.
- [28] J. Torres, G. Gordillo, *Thin Solid Films* 207 (1992) 231.
- [29] T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L703.
- [30] Y. Yamada, Y. Masumoto, J.T. Mullins, T. Taguchi, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 2190.
- [31] K.B. Ozanyan, J.E. Nicholls, M. O'Neill, L. May, J.H.C. Hogg, W. E. Hagston, et al., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 4230.
- [32] T. Tauchi, Y. Yamada, T. Ohno, J.T. Mullins, Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 191 (1993) 136.
- [33] F. Zerarga, D. Allali, A. Bouhemadou, R. Khenata, B. Deghfel, S., R. Ahmed, Y. Al-Douri, S.S. Safaai, S. Bin-Omran, S. H. Naqib, *Comput. Cond. Matter* 32 (2022) e00705.
- [34] A. Kleger, V. Meanier, *Mater. Today Commun.* 34 (2023) 105065.
- [35] N.L. Lethole, P. Mukumbe, G. Makaka, *J. Mag. Mag. Mater.* 565 (2023) 170298.
- [36] Y. Liu, X. Zhang, F. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 806 (2022) 139992.
- [37] S. Mehmood, Z. Ali, I. Ahmad, *Mater. Chem. Phys.* 295 (2023) 127164.
- [38] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, *Mater. Sci. Semicond. Process* 31 (2015) 124.
- [39] N. Bouarissa, *Mater. Sci. Semicond. Process* 147 (2022) 106694.
- [40] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, *Optik (Stuttg)* 127 (2016) 11751.
- [41] P. Chen, J.E. Nicholls, M. O'Neill, J.H.C. Hogg, B. Lunn, D.E. Ashenford, et al., *Semicond. Sci. Technol* 13 (1998) 1439.
- [42] W. Schafer, M. Wegener, *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*, Springer, Berlin, 2002.
- [43] K. Kassali, N. Bouarissa, *Microelectron. Eng* 54 (2000) 277.
- [44] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 336.
- [45] M.L. Cohen, J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [46] J. Shi, H. Yan, X. Wang, Z. Feng, Z. Lei, C. Li, *Solid-State Commun* 146 (2008) 249.
- [47] K. Nagamani, M.V. Reddy, Y. Lingappa, K T Ramakrishna Reddy, R W Miles, *Int. J. Optoelectron. Eng* 2 (2012) 1.
- [48] A. Bouarissa, A. Gueddim, N. Bouarissa, S. Djellali, *Polymer Bulletin* 75 (2018) 3023.
- [49] Z.Y. Feng, J.M. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* 114 (2018) 240.
- [50] N. Bouarissa, S. Saib, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 113710 Erratum *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 069901.
- [51] S. Ferahtia, S. Saib, N. Bouarissa, S. Benyettou, *Superlatt.Microstruct* 67 (2014) 88.
- [52] S. Chande, M. Debbarma, D. Ghosh, B. Debnath, S. Chattopadhyaya, *Bull. Mater. Sci.* 44 (2021) 97.
- [53] M.A. Iqbal, A. Ahmad, M. Malik, J.R. Choi, P. K. Pham, *Materials (Basel)* 15 (2022) 2617.
- [54] S. I. Sadovnikov, *Int. J. Nanosci.* 18 (2019) 1940060.
- [55] N. Ul Aarifeen, A. Afaq, *Mater. Chem. Phys.* 251 (2020) 12309.
- [56] N. Kaur, V. Srivastava, S.A. Dar, R. Khenata, R. Sharma, *Mater. Sci. Eng. B* 287 (2023) 116099.
- [57] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [58] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [59] P. Pblaha, K. Schwars, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in: Karlheinz Schwars (Ed.), WEIN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn, Universität, Wien, Austria, 2008, ISBN ISBN-3-9501031-1-2.
- [60] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [61] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [62] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [63] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195102.
- [64] H.R. Philipp, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1550.
- [65] N. Bouarissa, *Optik (Stuttg)* 138 (2017) 263.
- [66] Lattice constants, Argon National Laboratories (Advanced photon source), 2014
- [67] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J. Langlois, W.A. Goddard III, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1377.
- [68] S. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6944.
- [69] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [70] U. Lutz, C. Schumacher, J. Nurnberger, K. Schull, A. Gerhard, U. Schüssler, et al., *Semiconductor Sci. Technol.* 12 (1997) 970.
- [71] Y.P. Feng, K.L. Teo, M.F. Li, H.C. Poon, C.K. Ong, J.B. Xia, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3948.
- [72] Y.C. Cheng, X.I. Wu, J. Zhu, I.I. Xu, S.H. Li, P.K. Chu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 073707.
- [73] N. Bioud, K. Kassali, N. Bouarissa, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 2521.

- [74] M.B. Askari, A.F. Kalourazi, M. Seifi, S.S. Shahangan, N. Askari, T.J. Manjili, *Optik (Stuttg)* 174 (2018) 154.
- [75] N. Bouarissa, *Physica B* 406 (2011) 2583.
- [76] H. Heriche, Z. Rouabah, N. Bouarissa, *Int. J. Hydr. Energy* 42 (2017) 9524.
- [77] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V, and II-VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, 2005 and References Therein.
- [78] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, and references therein, 2009.
- [79] M. Boucenna, N. Bouarissa, F. Mezrag, *Infrared Phys. Technol.* 67 (2014) 318.
- [80] X.Liu , J. K. Furbyna Optical dispersion of ternary II-VI semiconductor alloys, in *Chalcogenide*,2020
- [81] M. Boucenna, N. Bouarissa, *Optik (Stuttg)* 125 (2014) 6611.
- [82] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [83] A. Bouarissa, A. Gueddim, N Bouarissa, H Maghraoui-Meherzi, *Optik (Stuttg)* 208 (2020) 164080.

CORRECTED PROOF