

Remerciements

Ce Travail à été réalisé au sein du laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis .J'ai beaucoup profité de l'expérience et de la disponibilité de tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de discuter

En premier lieu je remercie Dieu, le tout puissant auquel je témoigne ma gratitude car il m'a donné le courage et la patience pour mener à bien ce travail jusqu'à la fin.

*J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, **Abdelkader BOUKORTI** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour m'avoir introduit dans le domaine de la Physique des Matériaux et, je le remercie aussi pour ces précieux conseils sans oubliés bien sur son suivi et son soutiens avec tant d'énergie tout au long de cette année jusqu'à la dernière minute. Il m'a permis de travailler dans les meilleurs conditions tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet.*

*Je tiens également à remercier **M. B.YAGOUBI**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire*

*Mes sincères remerciements sont adressés au Professeurs, **M^r Baghdad Hadri**, et **M^{me} Rachida Hocine** Maître de conférences à l'université d'Oran l'USTO pour avoir bien voulu faire partie du jury, et examiner ce travail, Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.*

.....Merci

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents, mes frères et sœurs

A mon très cher neveu

Abdel Hamid

Et à ma belle nièce

Dina

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I « matériaux binaires »	
I-Introduction.....	05
I 1- Propriétés structurales.....	07
I-1-1Introduction.....	07
I-1-2Calcul d'énergie Totale.....	08
I-2Propriétés électroniques.....	13
I-2-1 Introduction.....	13
I-2-2 Structure de bande.....	13
I-2-3 Densité d'état.....	16
I-2-4 Densités de charge	26
I-3Propriétés optiques.....	29
I 3-1 Fonctions diélectriques.....	29
I-3-2 Indice de réfraction.....	32
I-3-3 La réflectivité.....	36
I-3-4 Le coefficient d'absorption.....	37
Chapitre II « Matériaux Ternaires »	
II-Les alliages ternaires.....	38
II-1Définition des alliages.....	38
II-2 Propriétés physiques	39
II-2-1 Constante du réseau de l'alliage ternaire.....	39
II-2-2Gaps d'énergie de l'alliage ternaire	39
II-2-3 La loi de végard.....	40
II -3Propriétés structurales.....	41
II-3-1Introduction.....	41
II-3-2Loi de végard et théorie des alliages	41
II-3-3L'utilisation de super-cellules	41
II-4Propriétés électroniques.....	44
II-4-1 Structure de bande des alliages ternaires.....	44
II-4-2 Densité d'état.....	45
II-4-3 Densités de charge	51

Sommaire

II-5-Propriétés optiques.....	52
II-5-1 Fonction diélectrique.....	52
II-5-2 Indice de réfraction.....	53
II-5-3 La réflectivité.....	54
II-5-4 Le coefficient d'absorption.....	55
<i>Chapitre III « Matériaux Quaternaires »</i>	
III-1-Introduction.....	56
III-2 Propriétés physiques.....	56
III-2-1 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	56
III-2-2 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	56
III-2-2-a Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	57
III-3 Propriétés structurales.....	58
III-3-1 Introduction.....	59
III-4 Propriétés Electronique.....	60
III-4-1 Structure de bande des alliages quaternaires.....	60
III-4-2 Densité d'état.....	61
III-4-3 Densité de charge.....	68
III-5 Propriétés optiques.....	69
III-5-1 Fonction diélectrique.....	69
III-5-2 Indice de réfraction.....	70
III-5-3 La réflectivité.....	71
III-5-4 Le coefficient d'absorption.....	72
Tableau qui résume la corrélation entre les propriétés optoélectroniques	73
Conclusion générale.....	75
Annexe.....	77
Référence.....	85

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs représentent une classe très importante, vue les propriétés physiques particulières dont elle possède ce qui lui permet d'être une source d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

On peut définir les semi-conducteurs comme des matériaux qui se trouvent entre les métaux et les isolants dont sa résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega\text{cm}$ (ou plus), la conduction électrique se fait par les porteurs majoritaires que soit les électrons ou les trous, ou de façon préférentielle on aura des propriétés physiques qui dépend du type de porteurs.

Un semi-conducteur est dit soit "intrinsèque" c'est-à-dire pur, soit dopé par des impuretés (afin de contrôler sa résistivité) donc on peut le nommer "extrinsèque". Prenons pour exemple Silicium, il est pur et dès qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour 10⁵ atomes de Silicium, sa résistivité passe de 10^3 à environ $10^{-2} \Omega\text{cm}$. [1]

Surtout les dernières années les semi-conducteurs ont contribué fortement dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques, cette contribution est consacrée à étudier la possibilité des matériaux de fonctionner dans la courte longueur d'onde gamme optique. Le but de tout ces efforts est bien la réalisation d'émetteurs de lumière et des diodes laser englobant toute la fenêtre de la lumière visible et en perspective l'échelle industrielle

Dans le but de contrôler les propriétés mécaniques et magnétiques de ces systèmes, aux cristaux semi-conducteurs mixtes où les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage les recherches visent surtout les semi-conducteurs mixtes ou alliages qui possèdent plusieurs degrés de liberté comme les ternaires, les quaternaires et les quinaires. Car elles représentent une classe importante des matériaux utilisés dans le domaine industriel pour concevoir des nouveaux dispositifs pour des nouvelles technologies pour l'optoélectronique et la nanoélectronique.

Cependant, dans la crainte de dégrader les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, l'étude des semi conducteurs se fait de tel sorte à combiner des composés de même nature et ce afin d'éviter les effets de désordre tel que les transitions de phase ou le changement de nature de la bande interdite.

Dans notre travail on a choisi le système des composés II-VI comme matériaux semi-conducteurs afin de comprendre les propriétés structurales, électroniques et optiques, dans le but de faire une corrélation entre les binaires, ternaires et quaternaire et justifier l'importance des uns par rapport aux autres dans leurs propriétés physiques et surtout optoélectroniques.

Les composés II-VI sont décrits, dans le sens large, par la combinaison entre les éléments du groupe II et les éléments du groupe VI du tableau périodique. En pratique, seuls les sulfures, tellurures,

séléniures de zinc, de cadmium et de mercure sont considérés pour, concernant les composés à base de l'oxygène et du polonium elles ne peuvent pas former des semi-conducteurs. [2]

Tous ces éléments des groupe II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe). Les métaux Zn et Cd forment des vapeurs monoatomiques, tandis que les éléments du groupe VI forment des vapeurs comportant plusieurs sortes de molécules, selon la température et la pression.

Le **zinc**. C'est un élément assez répandu dans la nature formant de riches gisements de $ZnCO_3$, ZnO, ZnS, $ZnSO_3$,...etc. C'est un métal de couleur blanche bleuâtre, ternissant à l'air.

A des température peu différente de l'ambiante ce métal cassant, et dès qu'il arrive 100-150°C il se laisse aisément déformer et on peut alors le laminier, tréfiler, etc . Le zinc de grande pureté ne réagit qu'à des conditions initiales bien précises, chauffé à l'air ou dans l'oxygène, le zinc brûle en formant de l'oxyde de zinc ZnO. Pour ces réactions : Il réagit lentement avec les halogènes dès la température ambiante. Et il réagit vivement avec l'hydrogène sulfuré dès la température ambiante,

Le **cadmium**. On le trouve à l'état naturel dans les minerais de zinc. Ce métal est décrit par une couleur blanche, assez mou, aisément déformable, à l'éclat métallique. Il ternit à l'air, en se recouvrant d'une mince couche d'oxyde CdO.

Le **soufre**, le soufre est trouvé dans la nature soit à l'état d'élément, soit à l'état de nombreux composés. On connaît plusieurs variétés allotropiques du soufre à l'état solide, Toutes ces variétés peuvent exister à la température ambiante,

Ces composés ont reçu beaucoup d'attention dans plusieurs domaines, par exemple, dans le marché des télécommunications, les transistors micro-ondes de très haute puissance sont demandés dans les stations de bases cellulaires. On peut les trouver aussi dans les applications dans le stockage de données ont exhorté le développement des courtes longueurs d'onde, y compris les détecteurs et les Émetteurs dans le bleu et l'ultraviolet.

Le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, a participé à la naissance des alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. Ce qui nous a poussé à choisir cet axe de recherche dans notre modeste travail.

En effet, les efforts faits par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologistes a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI.

Les matériaux II-VI sont surtout utilisés pour des applications en optoélectronique grâce à leurs gaps directs, il existe deux classes de matériaux II-VI, les matériaux à petit gap, tels HgTe, CdTeCdSe, SnTe, ayant des applications dans l'infrarouge et les matériaux à grand gap, tel ZnS, ZnSe, et ZnTe, ayant des applications dans la région du bleu.

L'étude comparative du point vu qualité, quantité entre les matériaux III-V et II-VI a trouvé que la croissance de semi-conducteurs II-VI de très grande qualité présente plusieurs problèmes. Prenons par exemple, les difficultés d'éliminer les défauts cristallins et de contrôler avec précision les niveaux de dopage. Des progrès récents aux niveaux des techniques de croissance par jets moléculaires et de croissance en phase vapeur ont permis le développement de dispositifs à semi-conducteurs II-VI (dont le laser émettant dans le bleu).

L'optoélectronique moderne est capable de produire et de commercialiser, à bas coût, des diodes laser (LD) et diodes émettrices de lumière (LED) basées sur les éléments de la colonne IV et les semi-conducteurs III-V, qui fonctionnent dans le domaine de la lumière visible (plus que 2.0-2.2eV). Dans la dernière décennie le principal effort de la technologie des semi-conducteurs avait été limité dans les recherches dans le domaine de lumière visible. La pulpe de telle recherche est accomplie pour la réalisation de LD et LED, dans la perspective de la production à l'échelle industrielle de la haute densité de stockage optique de disque et les sources de lumière pour plusieurs couleurs étalées.

Vu les gaps optiques directs importants des semi-conducteurs II-VI, la réalisation des dispositifs optoélectroniques opérant dans le spectre vert-bleu et leurs alliages aussi ont pris leur poids dans la recherche c'est pour cela on trouve que le groupe expérimental «TASC-INFM de Trieste» qui se mis a font dans cette axe de recherche.

L'intérêt technologique et théorique sur les matériaux semi-conducteurs à base de Zn tel que ,ZnX avec X=S, Se, Te sur les propriétés des dispositifs électro-optique et électro-acoustiques [4-5],est est de pouvoir les doper c à d les faire croître avec des impuretés telles que Li ou Cl. Autrement dit Quand on dope ces matériaux à base de zinc avec Mn, le ZnX dans la structure wurtzite, forment un groupe intéressant des semi-conducteurs magnétiques dilués [6-7]

Pour les semi-conducteurs II-VI basés sur cadmium CdX (X= S, Se, Te) leur intérêt se résume sur le le faite qu'il ont une application dans les dispositifs optoélectronique.[8.9], ce type de matériaux contribue aussi dans la conception des cellules solaires CdTe/CdS. [10] et cela du a une bande d'énergie et le gap idéal avec un haut coefficient d'absorption qu'il lui fait une efficacité pour les cellules solaires de films mince. La structure wurtzite est souvent choisi dans se genre d'études vu la stabilité obtenu surtout pour les éléments a base du cadimium

L'intérêt de réaliser des alliages ternaires de type $Zn_xCd_{1-x}Se$, $ZnSe_xTe_{1-x}$... est bien la possibilité de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite contrôlable et importante, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde.

Le développement des alliages ternaires II-VI, a été pour le but de pouvoir atteindre des applications qui nécessite des grandes longueurs d'ondes dites atmosphériques (10 μ m) et aussi pour la fabrication des dispositifs à composés II-VI pour la détection infrarouge, sans oublier la réalisation en super-réseaux ZnSe-CdSe.

Sur le fait que les alliages ternaires n'ont pas pu satisfaire les applications technologiques a fait appel a des alliages quaternaires II-VI dont il été élaborés dans le domaine optoélectroniques a fin d'arriver a la région spectrale du bleu jusqu'a ultraviolet.

Prenant pour exemple le $MgZnCdSe$ [11] il peut être déposé sur substrat InP avec des énergies de bande interdite dans la gamme du visible allant de 2.1 à 3.8 eV (590- 326 nm). Cette gamme permet la fabrication de sources lumineuses pour le spectre du vert au jaune.

Dans ce travail nous allons étudier les matériaux binaires suivantes (ZnS-ZnSe-CdS-CdSe) ainsi que leur alliages ternaires ($ZnCdS$ - $ZnCdSe$) et quaternaires ($ZnCdSSe$) en trois chapitres. Avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) [voir l'annexe] implémenté dans le code wien2K.

- le premier chapitre est consacré aux matériaux binaires ou on va entamé l'étude des propriétés structurales, électroniques avec une synthèse comparative par rapport au résultat obtenu dans l'expérience.

- Le deuxième chapitre comporte la présentation des matériaux II-VI ternaires utilisés ainsi que leurs propriétés structurales, électroniques et optiques avec la vérification de la loi de Vegard.

-Le troisième chapitre contient la discussions des résultats structurales, électroniques et optiques obtenus pour les matériaux quaternaires ainsi une synthèse globale.

- Et, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

I-Introduction

Plusieurs éléments sur le tableau de Mendeleïev qui constituent des composés à partir de leurs composition atomique, plusieurs familles de ces composés sont à la base des éléments IV (Si, Ge), composés III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), et de II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), I-VII (CuCl) et même II-IV-V₂ (tel que ZnSiP₂) ou encore I-III-VI₂ (tel que AgGaS₂)

Éléments du groupe s

Tableau de Mendeleïev actuel

IA		Éléments du groupe d										Éléments du groupe p					VIIIA		
1H	II A	IIIB	IVB	V B	VI B	VII B	← VIII →				I B	II B	IIIA	IV A	V A	VIA	VIIA	2He	
3Li	4Be													5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg													13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr		
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe		
55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn		
87Fr	88Ra	89Ac																	

Éléments du groupe f

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lw

Tableau I-1 : Tableau de Mendeleïev

Tableau I-2 : Tableau périodique (en gras : éléments II et VI).

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
Li ³	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁶
Ag ⁴⁷	Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg⁸⁰	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵

Les atomes III-V ne possèdent que III électrons de valence sur leurs dernières orbitales s et p (ex : Ga de structure électronique [Ar]3d10 4s2p1) contre V sur les orbitales s et p (ex : As de structure électronique [Ar]3d10 4s2p3). La liaison III-V résulte donc de l'hybridation sp³ des

orbitales atomiques (liaison covalente), en plus, pour les **atomes II-VI** une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [11].

On peut dire dans ce cas-là que la liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire de la IV-IV (Si, Ge) qui, elle est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs propriétés remarquables, (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes). L'étude des propriétés électroniques des composés II-VI faites par d'autres travaux a confirmé cette liaison. Et par le biais de notre méthode de calcul on va confirmer sa aussi (étude de la densité de charge)

La structure cristalline des semi-conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

➤ **Structure sphalérite :**

Pour chaque nœud on associe deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI.

Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I.1[a-b]).

➤ **Structure wurtzite :**

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . La même chose pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [12]. La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI

Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$.

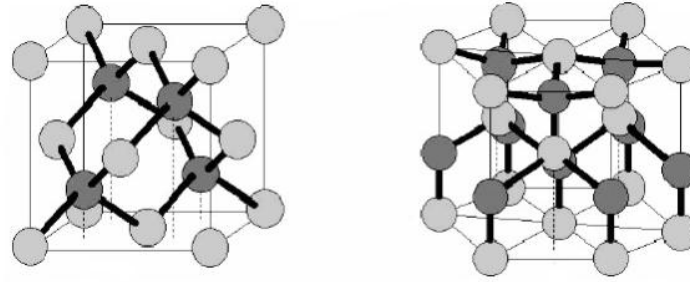


Figure I-1 : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (a) Zinc blende(*sphalérite*) à gauche, (b) wurtzite[13] .

I-1 Propriétés structurales

I-1-1 Introduction

Le présent travail est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) (voir l'annexe) dans l'approximation LDA local de densité, en utilisant le code *Wien2k-2012*. Ce code permet de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Dans cette partie on va étudier les propriétés structurales des matériaux binaires ZnX ($X=S ; Se$) et CdX ($X=S ; Se$)

On fait croître la fonction de base jusqu'à $R_{MT}K_{MAX} = 10$ pour la structure zinc-blende, où R_{MT} est le rayon de muffin et K_{MAX} est le rayon de coupure (cut-of) pour les vecteurs réciproques de treillage.

Dans notre calcul on a utilisé le zinc Zn dans les deux matériaux ZnS et ZnSe étudiés, et aussi le cadmium Cd pour les deux matériaux CdS, CdSe. Les valeurs de rayons de sphères atomiques (R_{MT}) pour le zinc Zn est différente pour les deux matériaux (ZnS - ZnSe) il est égale à 2.0-1.8 (u.a) respectivement, pour ce qui concerne le cadmium Cd il est égale à 2.0 (u.a) pour les deux matériaux (CdS- CdSe), tant dis que les valeurs des R_{MT} utilisées pour le soufre (S) dans les matériaux (CdS- ZnS) est de 1.8 (u.a.). pour le sélénium (Se) dans le Matériaux ZnSe il est égale à 2.0(u.a) et enfin 1.8(u.a) pour le (CdSe), ces valeurs choisis représentent un bon choix pour notre calcul. On a effectué des calculs pour les quatre matériaux dans la structure zinc-blende. (Il faut prendre en considération l'ors du choix du rayon l'atome le plus grand)

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés par la détermination structurale qui est le premier pas important pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vue microscopique.

Ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...). Pour un cristal réel Figure (I-2),

De très précises informations structurales peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffraction de rayons-x et de neutrons. Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà démontré et confirmé que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par l'approximation de la densité locale *LDA*.

La théorie utilisée dans ce travail permet de produire quelques informations utiles et complémentaires dans ce domaine de recherche. Cependant, il est nécessaire de considérer un grand système dans la détermination structurale par le calcul. Quand on applique la méthode d'énergie totale à un solide avec une structure cristalline donnée, le premier travail doit être la détermination des propriétés statiques d'équilibre, par exemple le paramètre de réseau, le volume molaire, le module de compressibilité et la première dérivée du module de compressibilité.

Dans notre travail, on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau. Le module de compressibilité, et sa dérivée sont déterminés par ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{tot}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [14], qui est donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} - 1 \right] + cste \quad \text{I-1}$$

Où E_0 , B_0 , B_0' et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée et le volume d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation précédente

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{I-2}$$

I-2 Calcul d'énergie Totale

Le paramètre de réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à a_0 , ainsi que sa dérivée B_0' déterminée par l'asymétrie de la courbe E .

Les constantes du réseau d'équilibre obtenues en (Bohr) sont : 10.021, 10.524, 10.940, 11.358, pour ZnS, ZnSe, CdS et CdSe respectivement, de là, on remarque que la variation des constantes du réseau est en corrélation avec la variation de la taille des atomes dans les composés du tableau (I-4).

Apartir de cet ajustement, on a aussi calculé les valeurs du module de compressibilité qui sont 86.69GPa, 68.11GPa, 59.07GPa et 52.9GPa pour ZnS, ZnSe, CdS et CdSe respectivement et leurs dérivées premières qui sont 4.47, 3.06 4.42 et 4.6980 respectivement.

Les résultats sont représentés sur le tableau (I-3) pour les quatre composés parents ZnS, ZnSe, CdS et CdSe

Tableau I-3 : Les données utilisées dans le calcul des quatre composés, dans la structure zinc-blende

Eléments	La configuration Electronique	Z	R _{mT}
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	30	2.0
Cd	4d ¹⁰ 5s ²	48	2.0
S	3s ² 3p ⁴	16	1.8
Se	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	34	1.8

Tableau I-4 : Le volume, V, le volume molaire, le paramètre du réseau, a₀, le module de compressibilité, B₀, et la première dérivée du module de compressibilité, B'₀ pour les quatre composés parents II-VI dans la structure zinc-blende

		ZnS	ZnSe	CdS	CdSe
Volume V ₀ (Å ³)		148.961	172.529	194.003	217.081
Volume molaire (Å ³ .mol ⁻¹)	Présent travail	37.247	43.1429	48.5123	49.85
	Autres	39.39 ^v	45.58 ^v	-----	-----
	Expérimental	39.39 ^v	45.58 ^v	-----	-----
ΔV		2.143	2.4371	-----	-----
E(min)		4383.0271	8441.131	11978.090	16036.2151
a ₀ (Å°)	Présent travail	5.301	5.567	5.789	6.010
	Autres	5.404 ^a -5.318 ^b	5.681 ^a -5.589 ^b	5.820 ^a -5.770 ^b	6.05 ^a -6.024 ^b
	Expérimental	5.409 ^c	5.668 ^c	5.818 ^c	6.050 ^c
Δa ₀		0.108	0.101	0.029	0.040
B ₀ (GAP)	Présent travail	86.69	68.11	59.07	52.9
	Autres	86 ^c -87.31 ^b	73 ^c -70.12 ^b	66.6 ^c -68.16 ^b	58.1 ^c -57.63 ^b
	Expérimental	77 ^c	64.7 ^c	62 ^c	53 ^c
B' ₀	Présent travail	4.47	3.80	4.420	5.004
	Autres	4.781 ^b	3.975 ^b	4.445 ^b	4.6480 ^b
	Expérimental	4.9 ^a -3.6 ^d	3.8 ^d	-----	-----

^dRef [15] ; ^aRef [16] ; ^bRef [17]; ^cRef [18]; ^vRef [19] ; ^dRef [20]

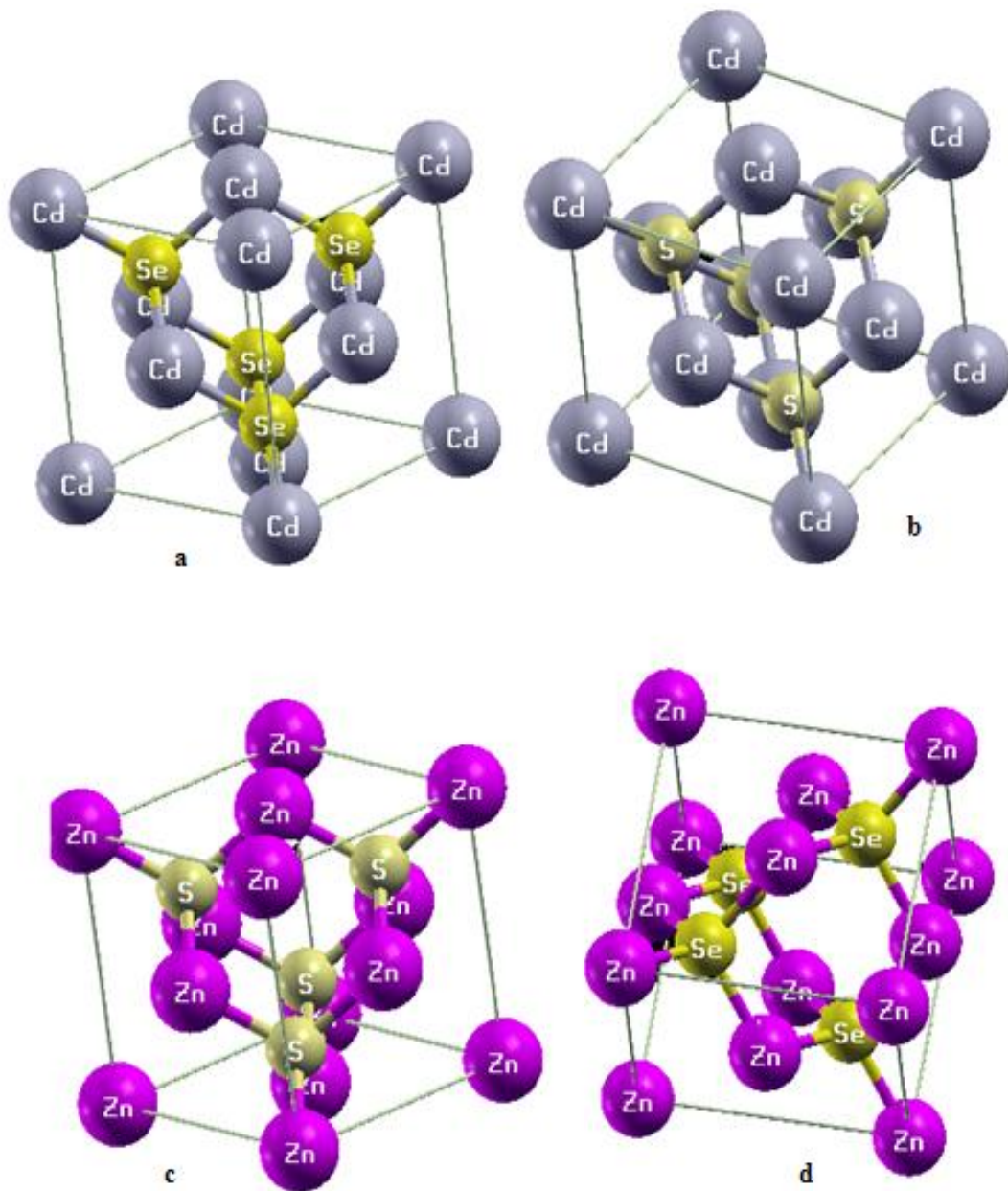


Figure I-2 : Structure Zinc blende pour les matériaux binaires
 a)CdSe b) CdS c) ZnS d) ZnSe

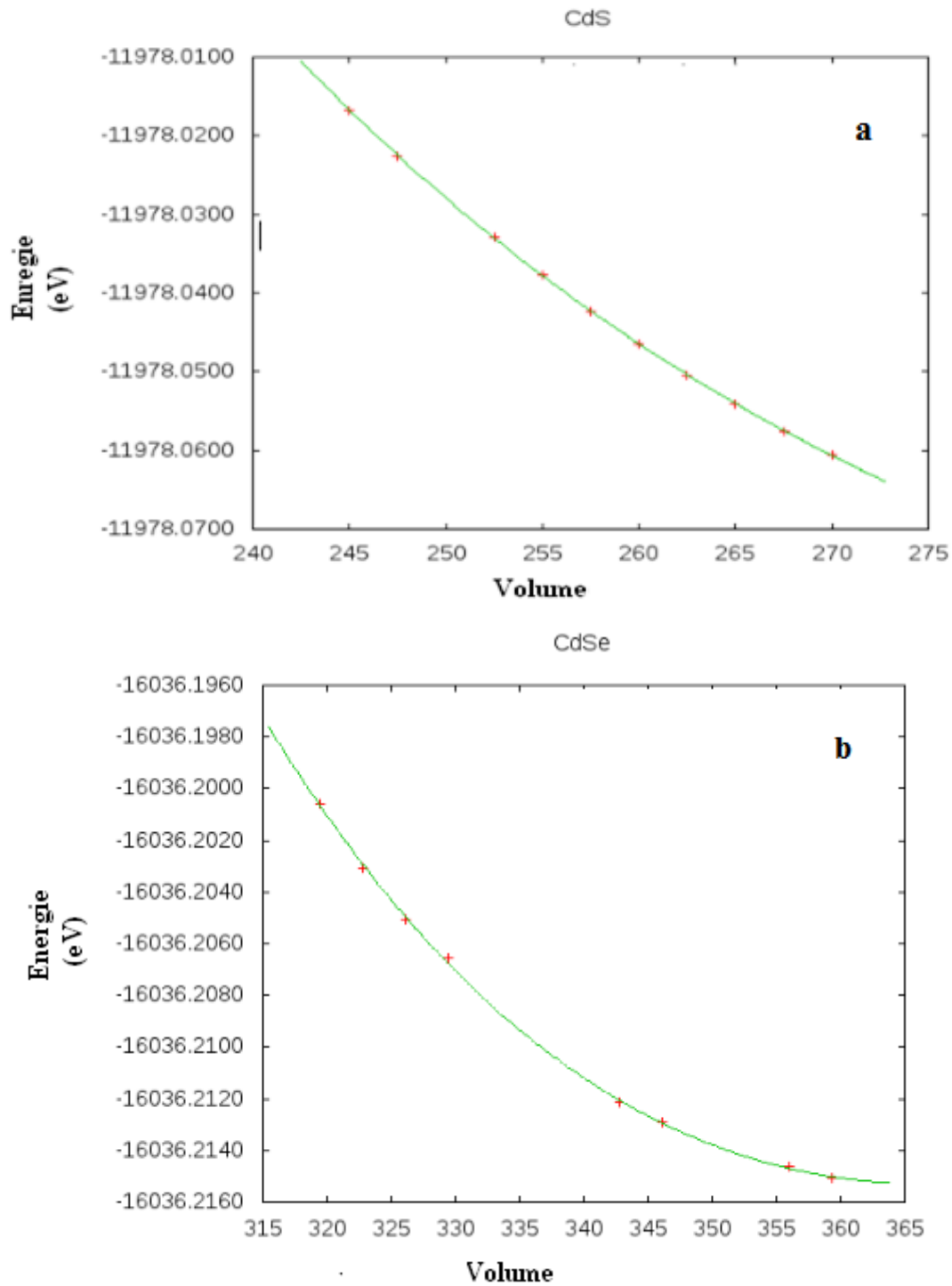


Figure I-3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CdX (a-X=S, b-X=Se.), dans la structure zinc-blende en utilisant l'approche du LDA.

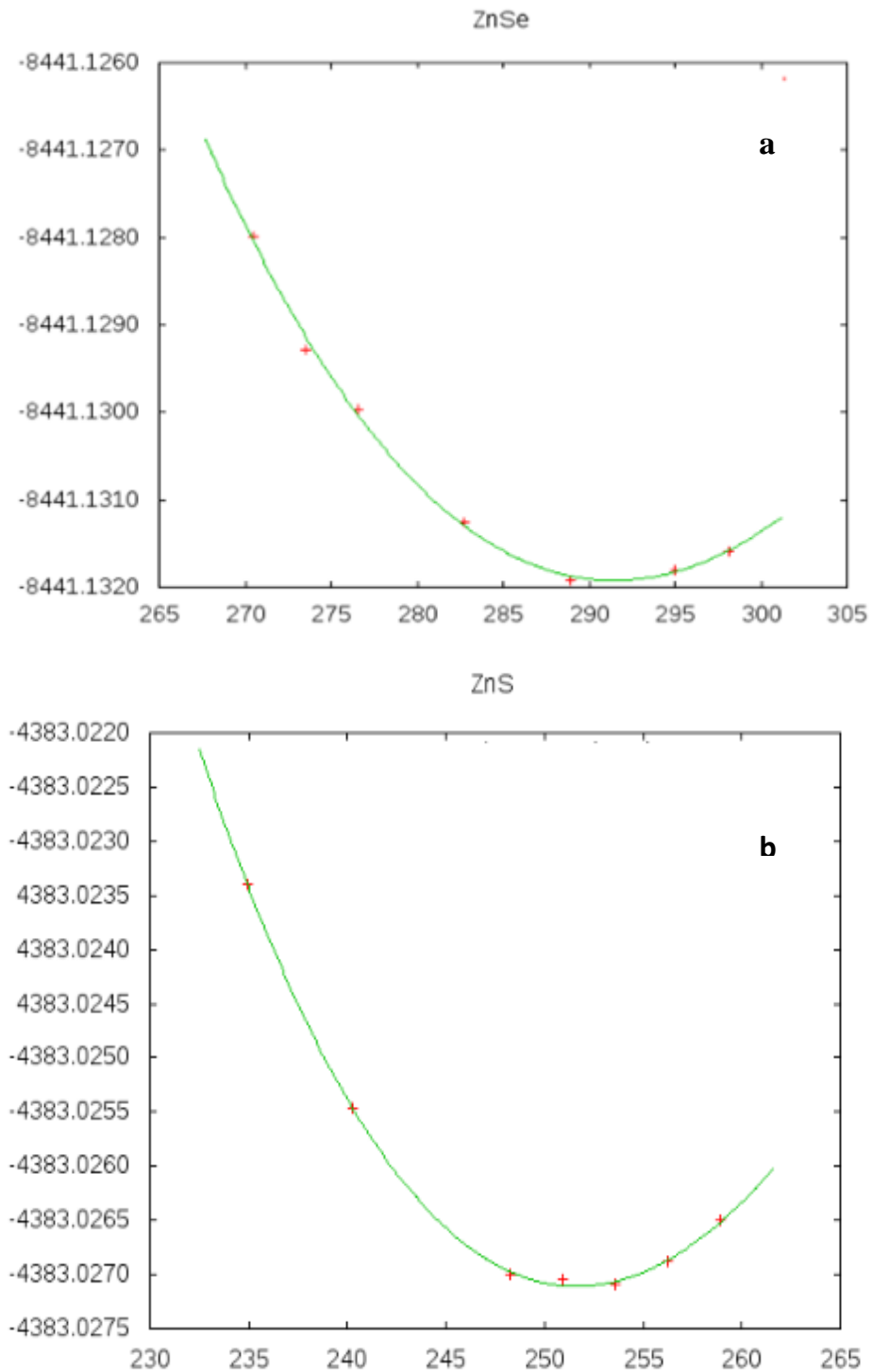


Figure I-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnX (a-X=Se, b-X=S). Dans la structure zinc-blende en utilisant l'approche du LDA

I-2 Propriétés Electroniques

I-2-1 Introduction

Les calculs de la structure de bande sont basés sur les données des paramètres notés dans le **tableau(I-5)**. En utilisant quatre points de haute symétrie, W, L, Γ et X pour 100 k-points. Le calcul de l'énergie totale, dans la zone de Brillouin en utilisant les performances de la méthode, avec 10 k-points spéciaux .

Zn : [Ar] : 3d¹⁰ 4s² valence.

Cd : [Kr] : 4d¹⁰ 5s² valence.

S : [Ne] : 3s² 3p⁴ valence.

Se : [Ar] : 3d¹⁰ 4s² 4p⁴ valence.

I-2-2 structure de bande

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

La notation conventionnelle pour les trois gaps est :

$E_{\Gamma\Gamma}$: le gap direct est égal à $\Gamma_c - \Gamma_v$.

$E_{\Gamma X}$: le gap indirect est égal à $X_c - \Gamma_v$.

$E_{\Gamma L}$: le gap indirect est égal à $L_c - \Gamma_v$.

La figure (I-5) représente la structure de bande obtenue pour les quatre composés binaires parent, on remarque qu'elles sont très similaires en allure avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. A partir de ces quatre figures, on remarque que ces structures de bandes de sulfure de zinc (ZnS), séléniure de zinc (ZnSe), sulfure de cadmium (CdS) et séléniure de cadmium (CdSe) sont similaires en ordre dans la région au-dessous du niveau de Fermi.

On remarque aussi que les quatre figures possèdent la même topologie de structure de bande, et on a obtenu aussi une ressemblance topologique de nos structures de bandes trouvées par rapport à celle trouvée dans les travaux d'A. Boukourt.

Dans la structure utilisée pour l'étude de ces quatre matériaux, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, la

bande interdite(gap) est de transition directe pour les quatre composés avec des valeurs énergétiques pour les quatre éléments parents 2.60, 1.8, 0.8 et 0.4 eV respectivement.

On remarque aussi qu'il ya la bande interdite (gap) de transition indirecte en **X** et **L** pour les quatre composés étudiés avec les valeurs énergétiques des quatre éléments parents [(3.0-3.1) ;(2.8-1.1) ;(3.5-2.5) ;(2.9-2.1)] eV respectivement

Dans les quatre éléments les états de bords possèdent trois minimum dans la zone de Brillouin Le minimum absolu de la bande de conduction est situé au point $\Gamma_{(0,0,0)}$ (bande Γ_c). Les deux autres minimum sont situées respectivement le long de l'axe (111) (bande L_c) et le long de l'axe(100)(bande X_c), le sommet de la bande de Valence se situe en Γ

Tableau (I-5) : Calcul des différentes énergies pour les matériaux binaires ZnX(X=S - Se)CdX(X=S-Se)

		Les énergies (eV)		
		$E_g (\Gamma_c-\Gamma_v)$	$E_g (X_c-\Gamma_v)$	$E_g (L_c-\Gamma_v)$
ZnS	Notre travail	2.6	3.0	3.1
	Autres	1.855 ^{dd}	3.223 ^{bb}	3.079 ^{bb}
	Expérimentale	3.82 ^{bb}	4.5	4.5
ZnSe	Notre travail	1.7	2.8	1.1
	Autres	1.048 ^{dd}	2.792 ^{bb}	2.352 ^{bb}
	Expérimentale	2.87 ^{bb}	5.21 ^{cc}	5.3 ^{cc}
CdS	Notre travail	0.8	3.5	2.5
	Autres	0.89 ^{dd}		
	Expérimentale	2.55 ^{aa}	6.00 ^{cc}	5.60 ^{cc}
CdSe	Notre travail	0.4	2.9	2.1
	Autres	0.33 ^{dd}		
	Expérimentale	1.84 ^{aa}	5.4 ^{cc}	4.7 ^{cc}

^{aa}Ref [20] ; ^{bb}Ref [21]; ^{cc}Ref [22]; ^{dd}Ref [23];

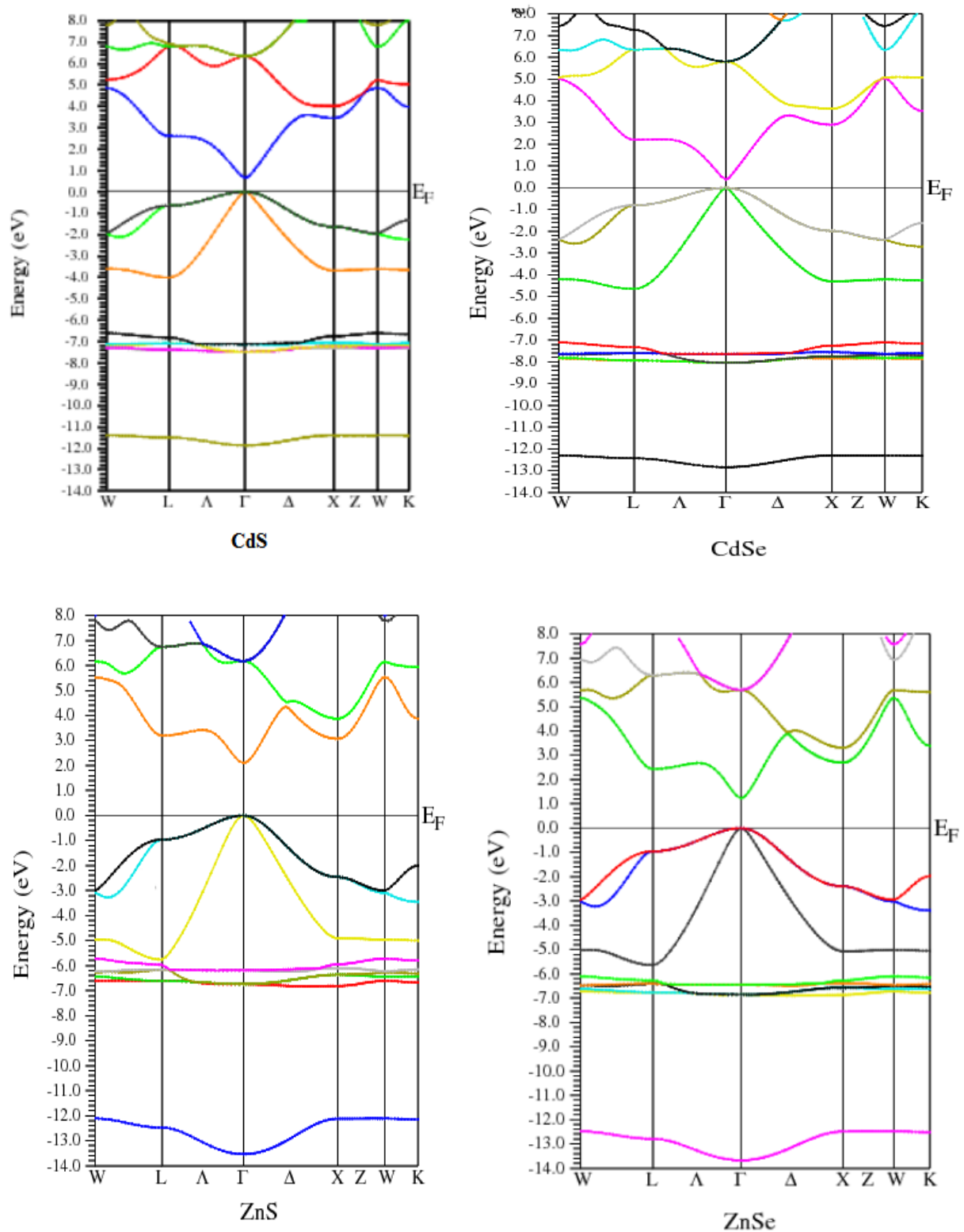


Figure (I-5) : La structure de bande des composés CdX (X=S, X=Se) et ZnX (X=S, X=Se) à la constante du réseau d'équilibre dans la structure zinc-blende par le calcul *LDA* de la structure de bande

I-2-3 Densité d'état

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère par un rayon donné à l'intérieur dans le quel on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f, on obtient donc les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

En examinant les cinq densités partielles obtenues et total (voir les figures [I-6-a-b-c-d-e-f-g-h]) on remarque que leur allures sont identiques, la densité d'état de la bande de valence, ainsi que la bande de conduction sont caractérisées par deux régions séparées par un gap direct.

A partir de la densités d'états, totale des deux composés binaires $\text{CdX} (\text{X}=\text{S}-\text{Se})$ (figures [I-6-a-b-c-d]) on peut définir trois régions, dans la bande de valence et une quatrième région, dans la bande de conduction. La première Bande de valence importante appelées VB1 est dominée par S-s, Se-s dans l'hybridation est de type sp^3 avec une participation forte de l'orbitale s sans oublier la contribution de l'orbitale Cd-d. Dans la deuxième région de VB2 l'orbitale d est dominante fortement par Cd-p, avec une contribution de l'état p et aussi le S-p et Se-p. On a aussi la troisième région VB3 qui est caractérisée par une forte densité de l'orbitale p, ou on trouve la contribution du p de S et même le p de Se et on peut dire que cette région est la plus proche du niveau de fermi.

Pour la région de conduction (CB) on remarque qu'il ya une contribution moins faible que celle de la région de valence (VB) ou on trouve que la contribution la plus dominante dans l'orbitale Cd-p

A partir de la densité d'état, totale des deux composés binaire $\text{ZnX} (\text{X}=\text{S}-\text{Se})$ (figure [I-6-e-f-g-h]) on peut dire que les résultats sont similaires à celle trouver dans la densités d'état précédente (CdS-CdSe) avec la contribution du zinc (Zn) à la place du cadmium (Cd) c'est pour cela on définit trois régions, dans la bande de valence et une quatrième région, dans la bande de conduction. La première Bande de valence importante appelée VB1 est dominée par S-s, Se-s dans l'hybridation est de type sp^3 avec une participation forte de l'orbitale s sans oublier la contribution de l'orbitale Zn-d. dans la deuxième région de VB2 l'orbitale d est dominante fortement par Zn-p, avec une contribution de l'état p de S-p et Se-p. Aussi la troisième région VB3 qui est caractérisée par une forte densité de l'orbitale p, ou on trouve la contribution du p de S et même le p de Se et on peut dire que cette région est la plus proche du niveau de fermi

Pour la région de conduction (CB) on remarque qu'il a une contribution moins faible que celle de la région de valence (VB) on trouve que la contribution est beaucoup plus dans dominantes par l'orbitale Zn-p

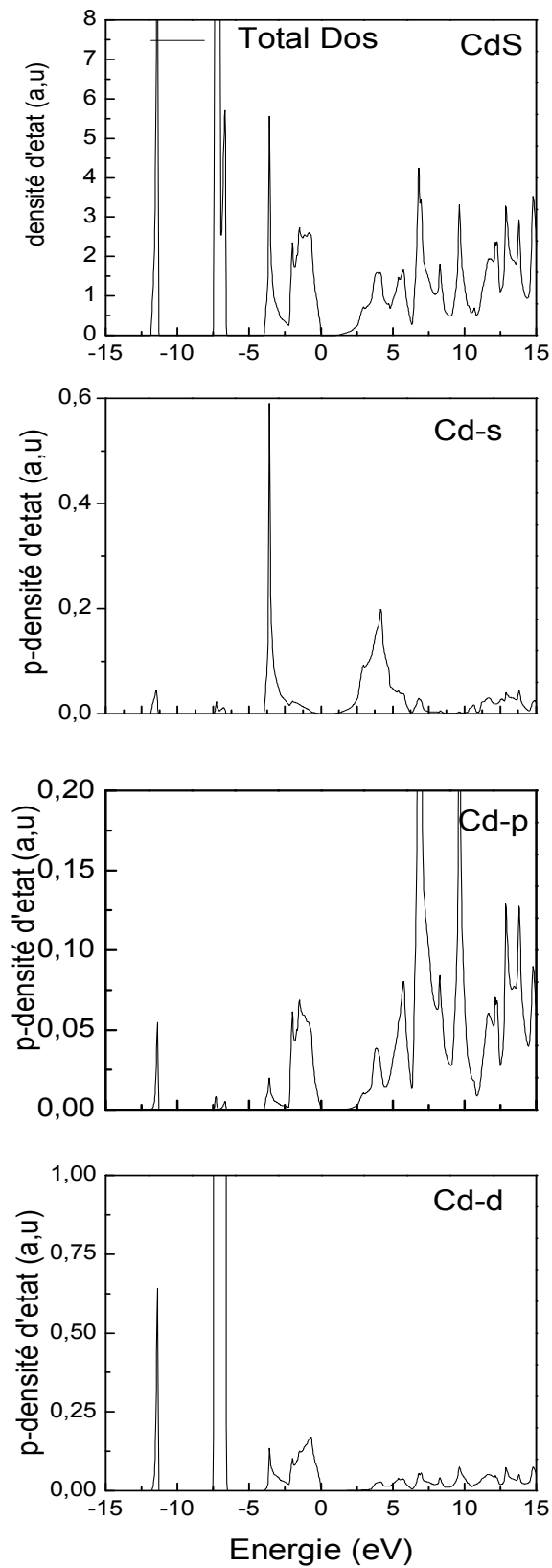


Figure I-6-a : La densité d'état totale et partielle pour le composé CdS (Cd-total ; Cd-s ; Cd-p ; Cd-d)

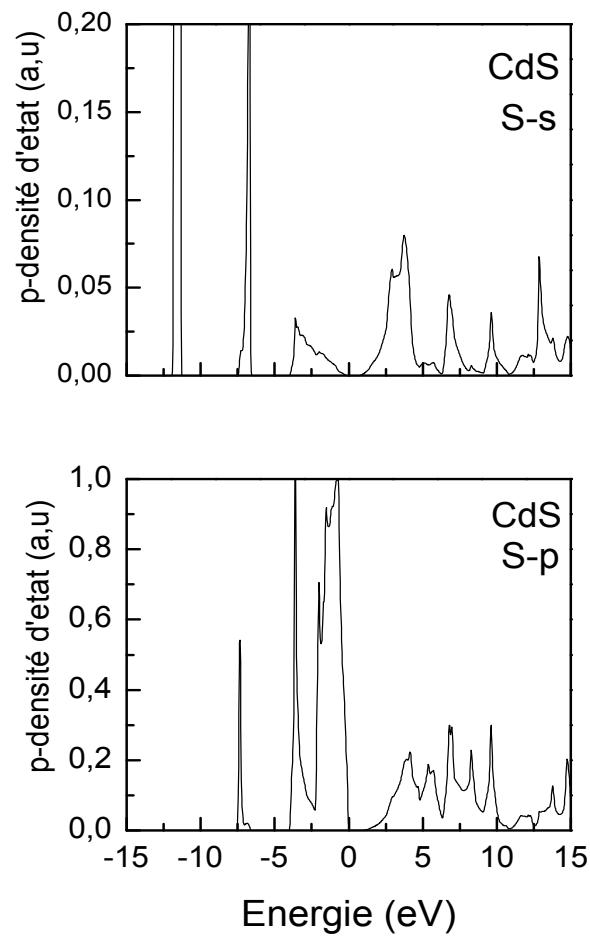


Figure I-6-b :La densité d'état partielle CdS
(S-s ;S-p)

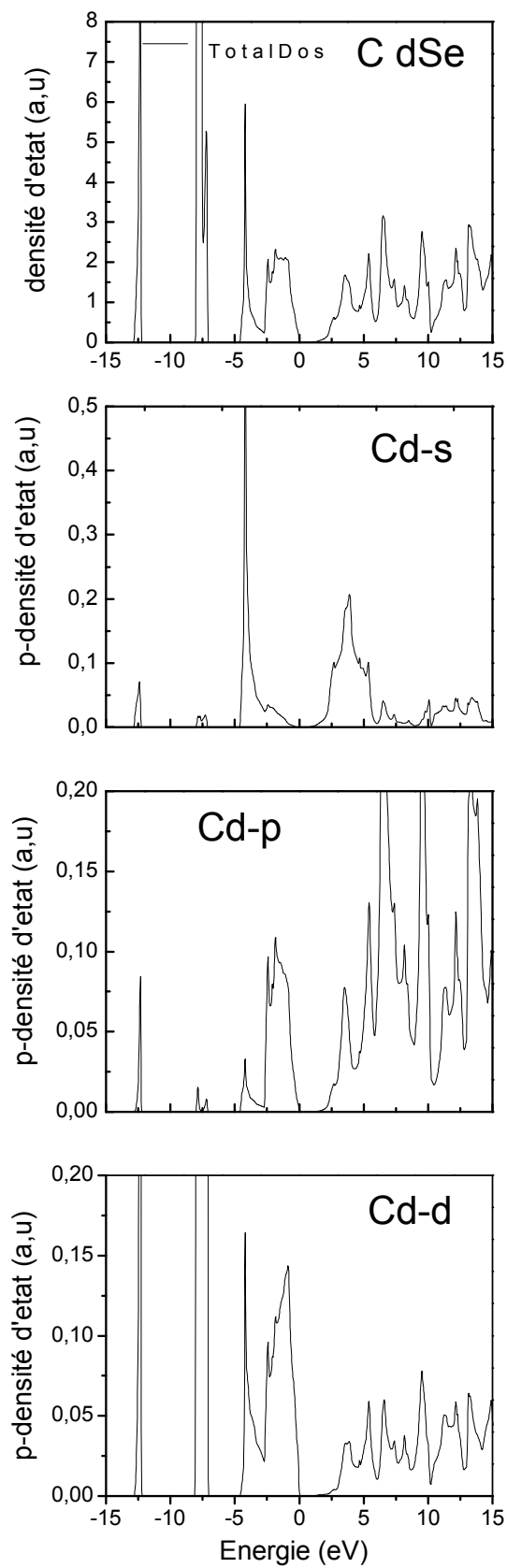


Figure I-6-c : la densité d'état partielle et totale pour le composé CdSe
(CdSe-total ; Cd-s ; Cd-p ; Cd-d)

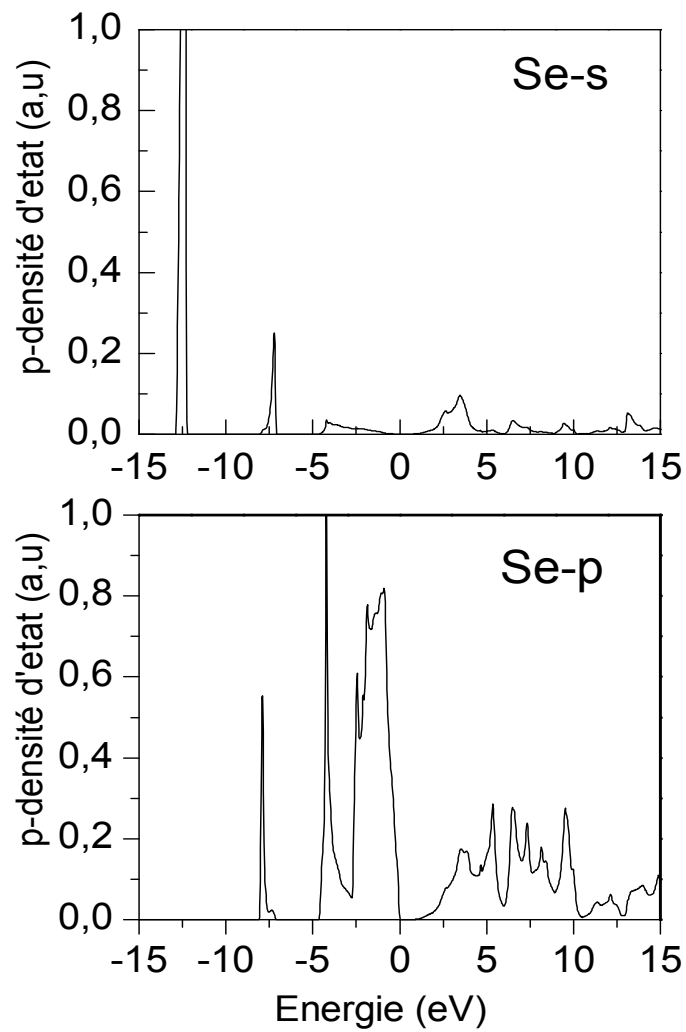


Figure I-6-d : la densité d'état partielle CdSe (Se-s ;Se-p)

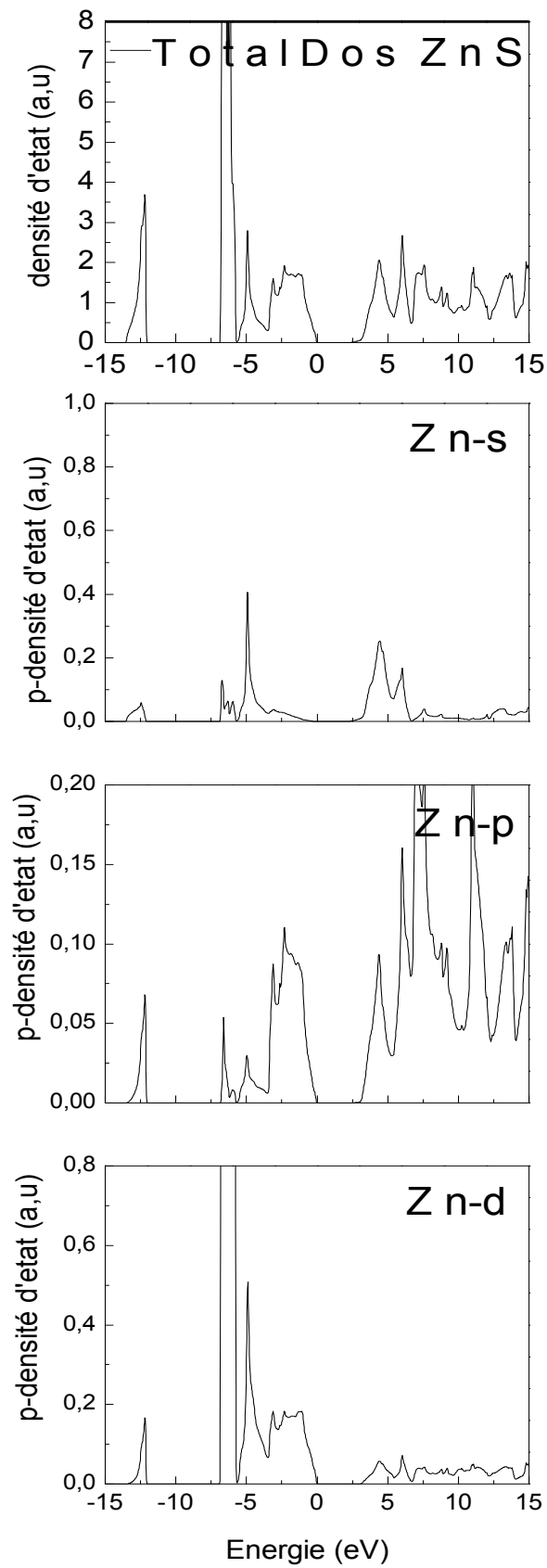


Figure I-6-e : la densité d'état partiel et total pour le composé ZnS
(Zn-total ;Zn-s ;Zn-p ;Zn-d)

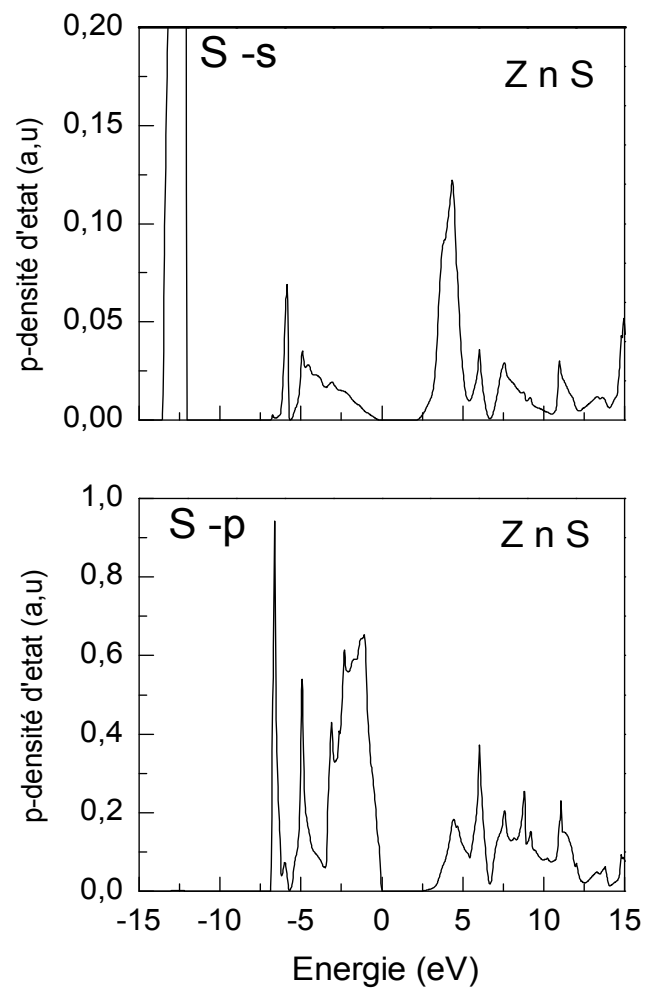


Figure I-6-f : la densité d'état partielle ZnS
(S-s ;S-p)

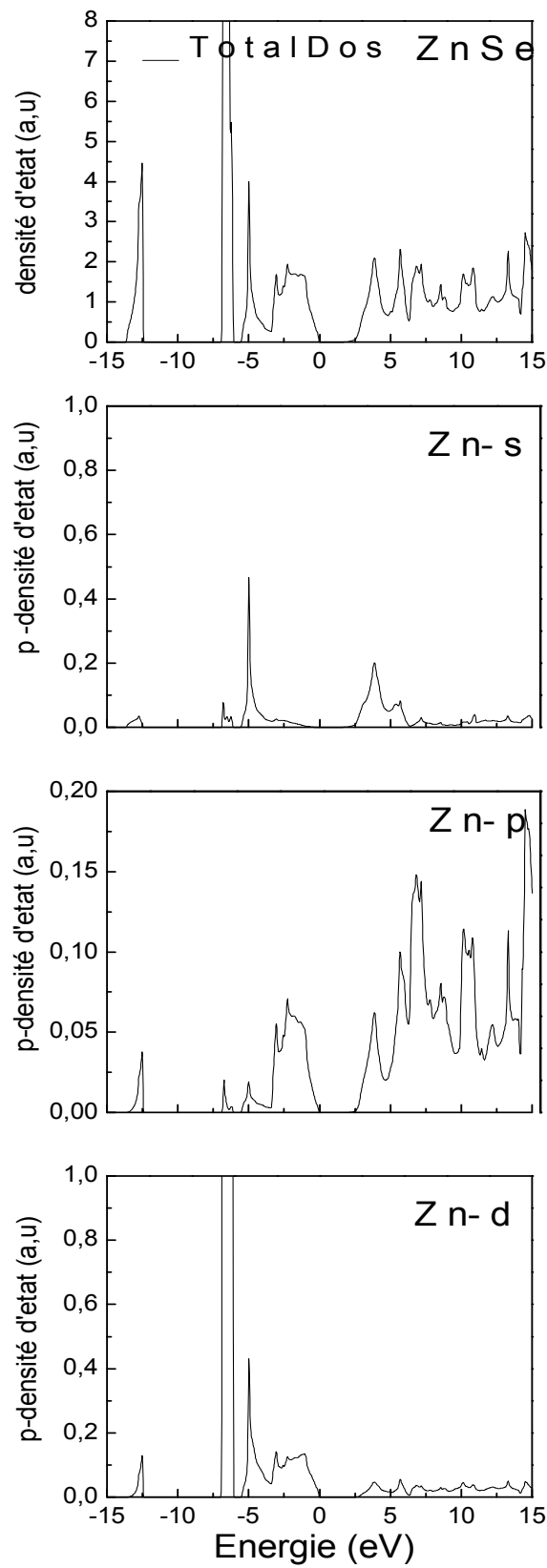


Figure I-6-g : la densité d'état partiel et total pour le composé ZnSe
(Zn-total ;Zn-s ;Zn-p ;Zn-d)

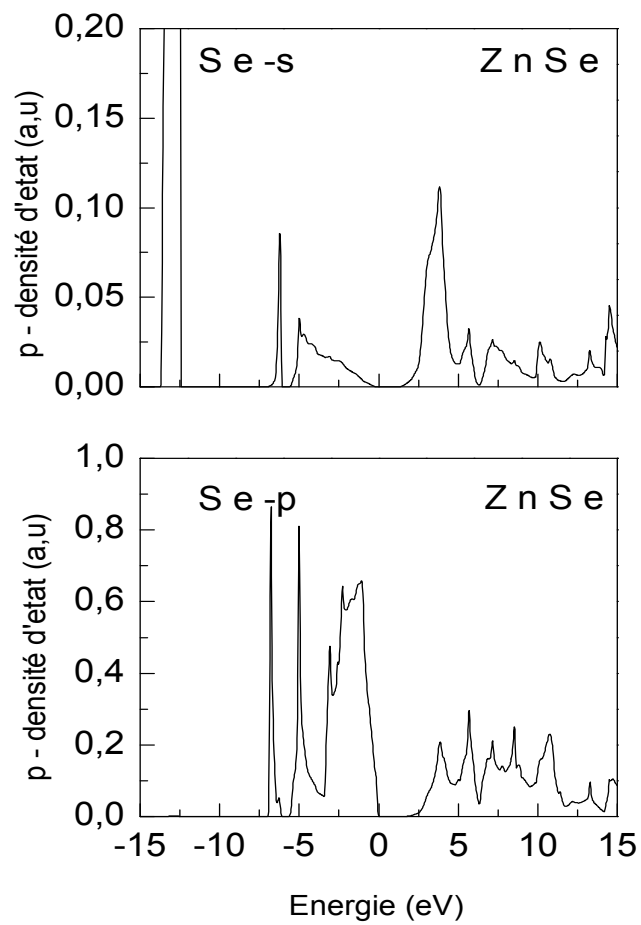


Figure I-6-h : la densité d'état partielle ZnSe (Se-s ;Se-p)

I-2-4 Densités de charge

Les profils et les contours de la densité de charge du ZnS, ZnSe, CdS et CdSe pour la structure (zinc-blende) sont représentés sur les figures (I-7-[a-b]). En prenant en considération l'approximation utilisée pour le potentiel d'échange et de corrélation LDA. Dans le but d'accéder à une analyse facile et descriptive de la nature de la liaison dans ce type de matériaux, on a représenté cette densité de charge dans le plan (110).

La liaison dans les composés binaires possède un caractère ionique important à cause de la différence entre les niveaux de valence, le Zn(3d 4s), le Cd(3d 5s), le S(3s 3p) et Se(4s 4p) et aussi la différence du potentiel du cation et de l'anion, c'est cette différence qui est responsable du caractère de l'ionicté présent dans la liaison, mais avec un degré variant d'un matériau à un autre.

En analysant les figures (I-7[a-b]), on constate un transfert de charge du cation (Zn) vers l'anion (S ou Se) et (Cd) vers l'anion (S ou Se), ce qui nous permet de dire que le caractère dominant autour du cation est de type s, tandis que les sites anioniques présentent une distribution de charge de type p. Pour les sites interstitiels, on remarque des pics concentrés dans la région de l'anion.

On remarque aussi sur les figures (I-7[a-b]), point vue densité de charge une très forte concentration de la densité de charge du côté des anions, puisqu'ils possèdent un facteur d'électronégativité plus grand par rapport à celui des cations. De ce fait, l'ensemble de ces observations prouvent le degré élevé du caractère ionique de la liaison atomique des matériaux II-VI.

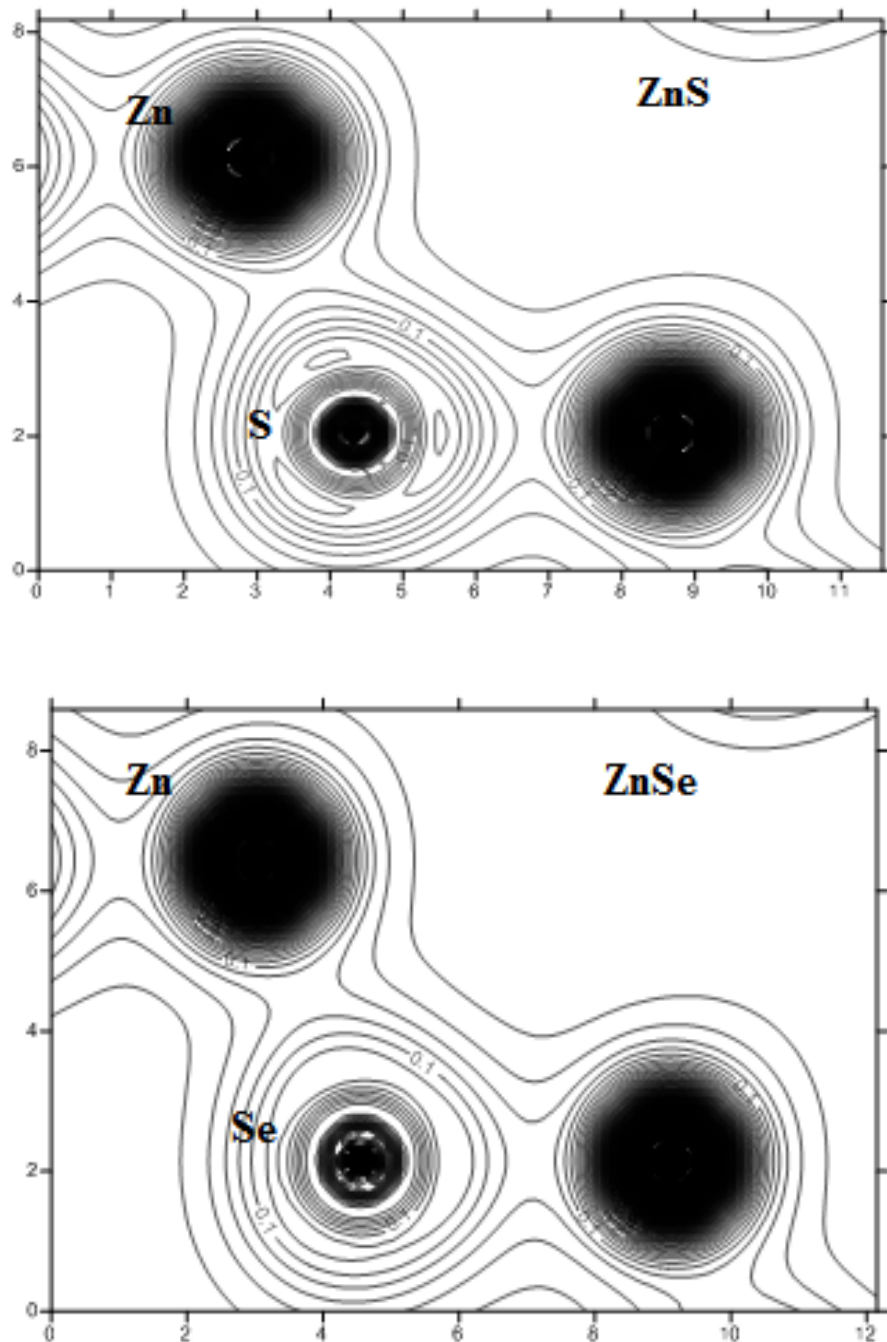


Figure I-7-a Calcul de la densité de charge totale du **ZnS** et **ZnSe** dans la structure Zinc blende dans le plan (110)

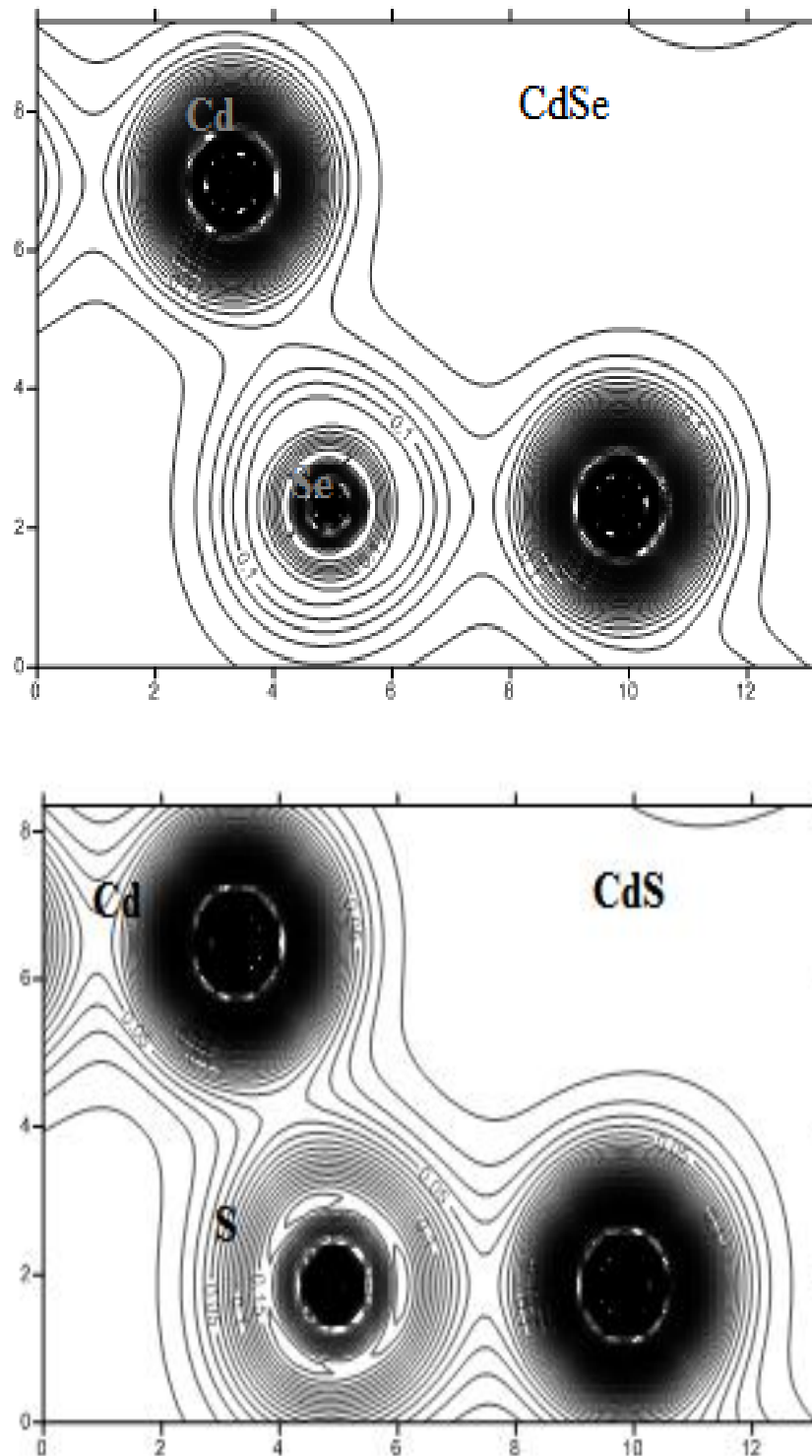


Figure I-7-b La densité de charge totale du **CdS** et **CdSe** dans la structure zinc blende dans le plan (110)

I-3-Propriétés optiques :

I-3-1 fonction diélectrique :

Pour mieux comprendre les propriétés optiques on a déjà calculé les densités électroniques de chaque composé binaire, ternaire et quaternaire qui nous renseignent sur les transitions optiques

Pour entamer l'étude des propriétés optiques on commence par la fonction diélectrique qui est liée directement aux structures de bandes électronique, et toutes les propriétés optiques sont basées sur cette dernière :

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

La forme complexe de la fonction diélectrique ε contient une partie imaginaire et une partie réelle, la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ dépend de la densité d'états et pendant que la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue par la transformée de Kramers-Kronig,

L'ensemble des propriétés optiques se résume sur la détermination des deux grandeurs de la fonction diélectrique autrement dit la partie imaginaire et réelle, la réflectivité, l'indice de réfraction et en fin le coefficient d'absorption...etc.

Puisque les propriétés optiques dépendent directement de la précision des propriétés électroniques (structures de bandes- valeur du gap) et comme la méthode calculée utilisée dans ce travail sous-estime le gap, et aussi dans le but d'avoir des propriétés optiques plus précises et justes que celles des propriétés électroniques nous avons corrigé le gap en utilisant un décalage rigide (SISSOR) qui permet de corriger la première transition et par la suite toutes les transitions énergétiques seront dans leurs positions.

En outre la fonction diélectrique peut être mesurée directement par spectroscopie (méthode expérimentale). Une connaissance des coefficients d'absorption et de l'indice de réfraction des matériaux semi-conducteurs II-VI est importante dans l'analyse des modèles des hétérostructures comme les lasers et autres guides d'ondes des dispositifs à semi-conducteur.

Les résultats pour les parties imaginaires de la fonction diélectrique après avoir introduit le paramètre « SISSOR » et cela pour obtenir un bon accord avec quelques valeurs expérimentales ainsi que d'autres travaux comme le montre le tableau (I-5-1) suivant :

Tableau I-5-1 : Calcul des points critiques d'énergies en (eV) dans la structure zinc-blende des composés binaire ZnS, ZnSe, CdS, CdSe

	E_0 (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	$\epsilon(0)$
ZnS Présent travail	3.07	5.78	7.36	8.80	5.51
Autres	3.6 ^a -1.855 ^b	6.40 ^a -4.231 ^b	7.71 ^a -5.836 ^b	9.18 ^a -7.302 ^b	5.06 ^a -
Expérimental	----- 3.82 ^f -	4.98 ^{dd}	6.22 ^{dd}	-----	5.00 ^e
ZnSe Présent travail	2.76	5.22	6.80	8.38	6.35
Autres	2.1 ^a -1.029 ^b	5.67 ^a -3.496 ^b	7.14 ^a -5.292 ^b	8.72 ^a -6.925 ^b	5.75 ^a -
Expérimental	--- 2.87 ^f ---	4.20 ^d	-----	7.20 ^{dd}	5.83 ^e
CdS Présent travail	2.34	5.22	6.94	8.94	4.90
Autres	1.97 ^a -2.01 ^c	5.59 ^a -5.49 ^c	7.22 ^a -6.50 ^c	8.5 ^a -6.80 ^c	5.10 ^a -5.05 ^c
Expérimental	2.55 ^c	5.3 ^c	7.5 ^c	8.8 ^c	5.27 ^{dd}
CdSe Présent travail	1.75	4.62	6.63	8.07	6.06
Autres	1.15 ^a -1.66 ^c	4.91 ^a -4.19 ^c	6.78 ^a -6.06 ^c	8.09 ^a -6.66 ^c	5.61 ^a -5.68 ^c
Expérimental	1.66 ^d	4.31 ^d	6.00 ^d	-----	5.88 ^{dd}

^a Ref[17] ; ^b Ref[21] ; ^c Ref[41] ; ^d Ref[42] ; ^{dd} Ref[43] ; ^e Ref[23]

Le pique E_0 représente une transition directe, avec les valeurs énergétiques 3.07 eV, 2.76 eV, 2.34 eV, 1.75 eV pour les quatre composés binaires (ZnS-ZnSe-CdS-CdSe) respectivement.

L'allure de la partie réelle de la fonction diélectrique pour la structure zinc-blende pour ZnX et CdX avec (X=S, Se) sont démontrés par les figures (I-5-1 –a)et (I-5- b).

La constante diélectrique statique est une quantité physique très importante pour des semi-conducteurs. Voir le tableau (I-5-1)

La comparaison de notre travail avec les valeurs expérimentales nous permet de dire que la correction « SISSOR » rajoute une précision à la théorie LDA dont le but de prédire une valeur correcte de $\epsilon(0)$ dans des semi-conducteurs, et bien sur c'est l'objet de ce travail.

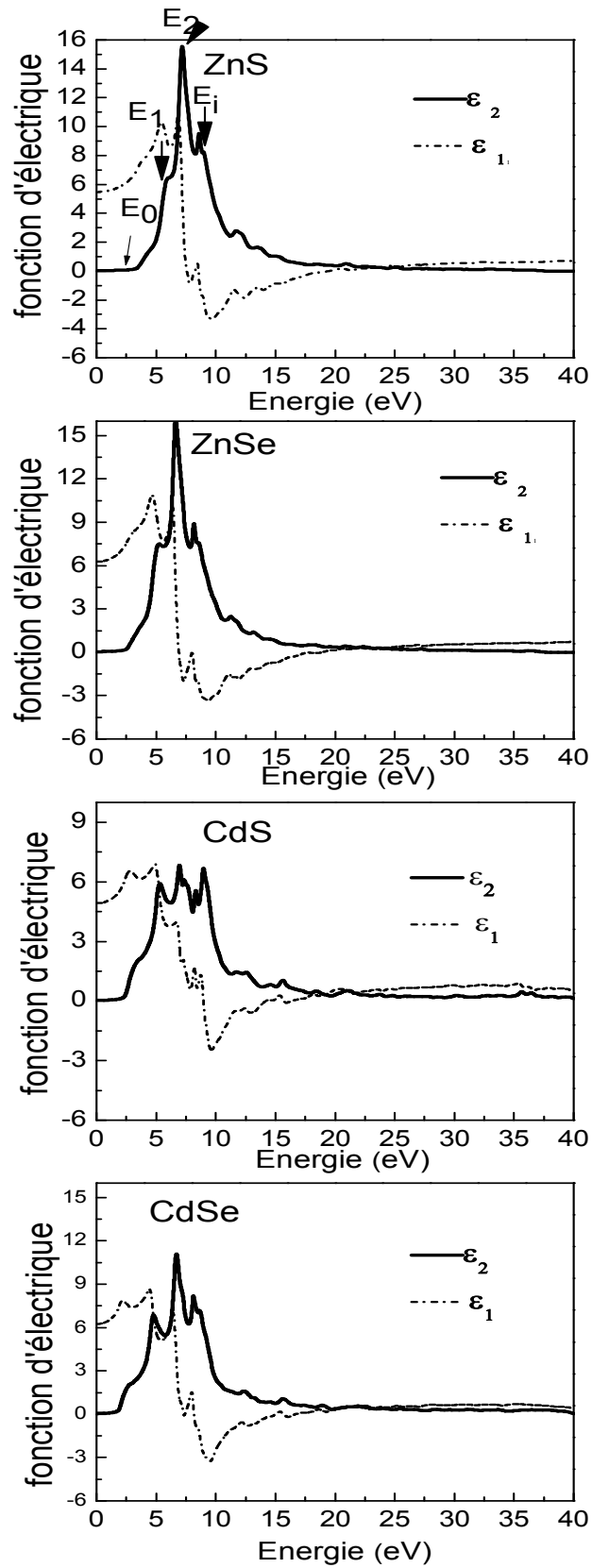


Figure (I-8) : La partie Imaginaire et Réelle de la fonction diélectrique dans la structure zinc blende pour les composés binaires CdX et ZnX[X=S-Se]

I-3-2L'indice de réfraction :

L'interaction de la lumière avec le milieu, est exprimée par l'indice de réfraction complexe.

$$\mu = n + ik = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2}$$

Avec n représente la partie réelle de l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction aussi l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont reliées a la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique via les relations suivantes [17] :

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

l'indice de réfraction est représenté dans les figure (I-5-2 a, b) pour les matériaux binaires ZnX (X=S et Se), CdX (X=S, Se)

dans ce travail on c'est t'intéresser une partie seulement ou l'indice de réfraction croit pour la raison que seulement cette zone qui est étudié expérimentalement.

Le tableau (I-6) regroupe les valeurs statiques de l'indice de réfraction (c'est-à-dire a $\omega=0$)

	ZnS	ZnSe	CdS	CdSe
Présent travail $n(0)$	2.33	2.49	2.22	2.5
Autres	2.25 ^a	2.39 ^a	2.36 ^a	2.22 ^a
Experimental	2.22 ^b	2.39 ^b	----	2.5 ^b

^aRef[17] ; ^b Ref[23]

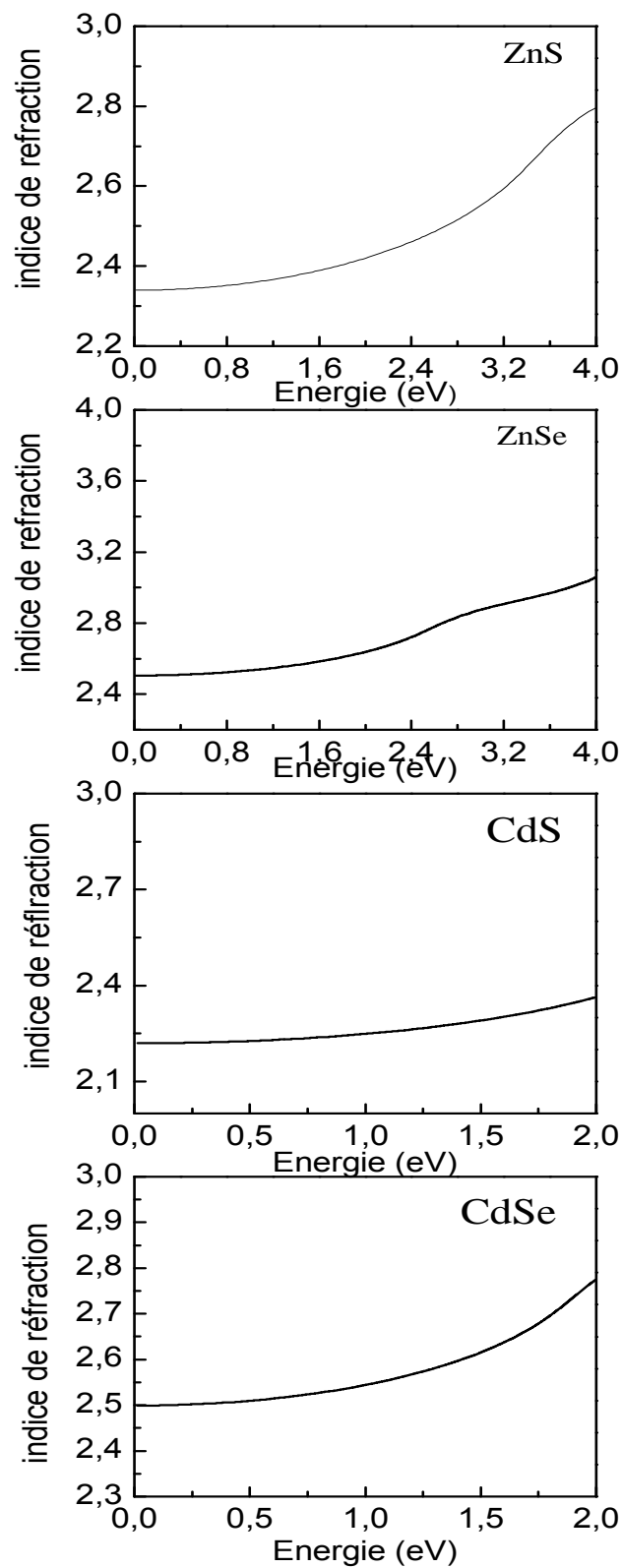


Figure (I-9) :L'indice de réfraction des composés II-VI dans la structure zinc-blende pour les composés binaire ZnX et CdX (X=S-Se)

I-3-3 La Réflectivité :

On définit un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion(R) qui caractérise la partie d'énergie réfléchié à l'interface du solide et peut être déduit de l'indice de réfraction :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K}{(n+1)^2 + K}$$

La figure (III-5-3), représente le coefficient de réflexion en fonction de l'énergie de photon pour le ZnS, ZnSe CdS et le CdSe. L'allure et les valeurs de la réflectivité sont basées sur la configuration électronique de la matière ainsi que la structure de bande la largeur des spectres de la réflectivité est de 42.72eV, 40.36eV, 30.17eV et 35.00 pour le ZnS, ZnSe, CdS, CdSe

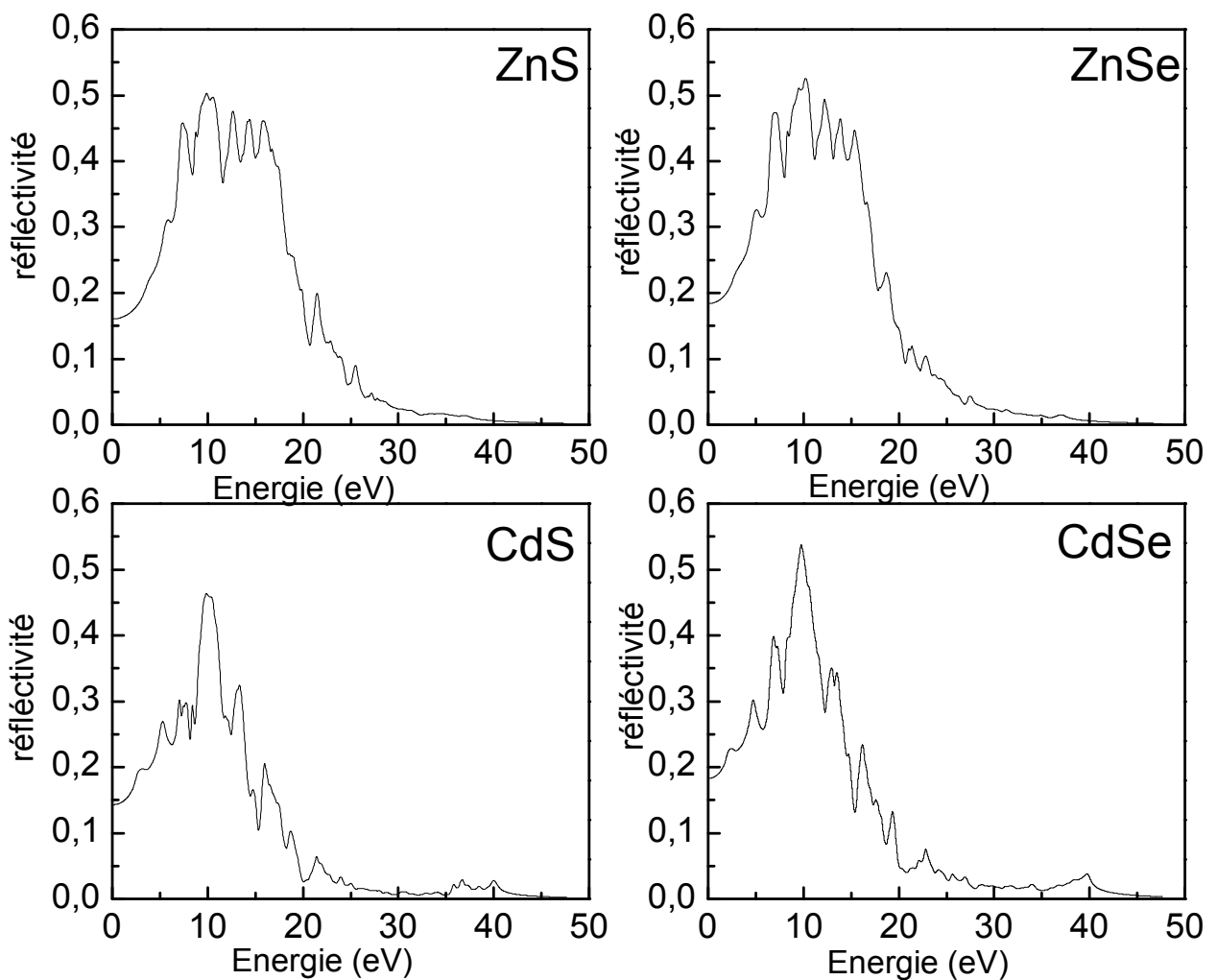


Figure (I-10) : La réflectivité des quatre composés binaires étudié dans la structure zinc blende ZnS ZnSe, CdS, CdSe

I-3-4 : Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ dépend de la partie imaginaire, de l'indice de réfraction complexe $k(\omega)$.

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

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Les spectres d'absorption des composés binaires étudiés sont montrés dont la figure l'intervalle d'absorption pour le ZnS est entre :3.83 et 34.83 (eV) et entre :2.28-27.12 pour le ZnSe et entre : 2.71-33.14 pour le CdS et entre :1.91-30.45 pour le CdSe

Les longueurs d'ondes qui correspondent à ces seuils d'absorption sont :entre $\lambda_1=413.28$ nm et $\lambda_2=36.46$ nm pour le ZnS, entre $\lambda_1=543$ et $\lambda_2=45.6$ nm pour le ZnSe ,entre $\lambda_1=457$ et $\lambda_2=37.38$ nm pour le CdS,et en fin entre $\lambda_1=648$ et $\lambda_2=40.04$ nm pour le CdSe

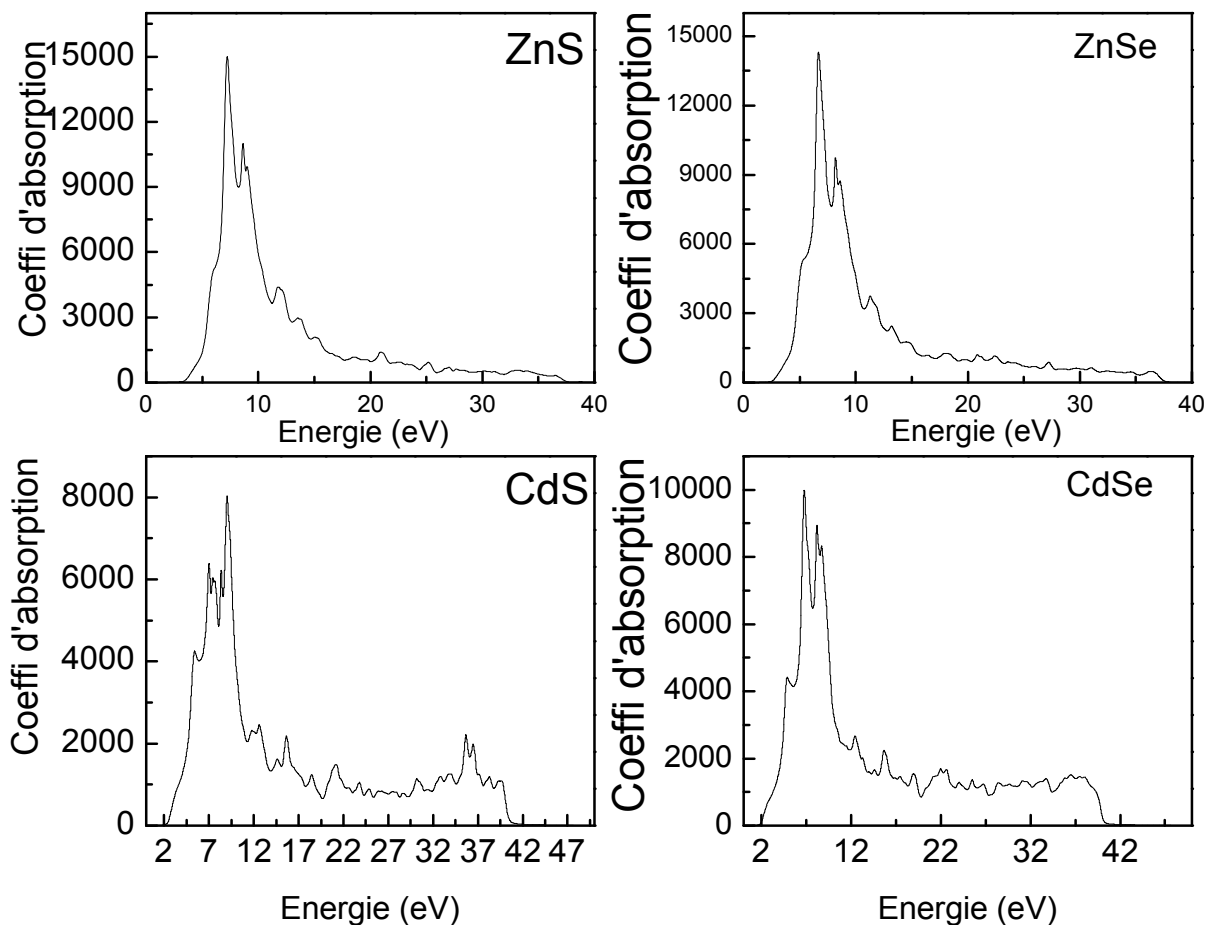


Figure (I-11) : Le coefficient d'Absorption des quatre composés binaires étudiés dans la structure Zinc-blende ZnS,ZnSe, CdS, CdSe

II - Les alliages ternaires

II- 1 Définition des Alliages:

Les alliages semi-conducteurs sont définis comme étant des matériaux qui donnent la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques des matériaux et cela pour le but d'optimiser et d'élargir leurs applications micro-électronique et optoélectroniques.

La technologie actuelle s'intéresse beaucoup à ce genre de matériau, c'est pour cette raison la que théorie des alliages est devenue un sujet de recherche important. Tant dis que au par avant le mot alliage était uniquement réserve aux métaux

Cette définition s'est très vite transmit à d'autres matériaux, notamment le céramique et les polymères.ces derniers ont développé bien sûr les techniques de croissances, il s'est avéré qu'en combinant deux semi-conducteurs, on peut alors trouver un nouveau semi-conducteur dont on peut faire varier ces paramètres électroniques et optiques en fonction du pourcentage de concentration de l'un en fonction de ces composés et d'autres paramètres qui modifient la structure de l'alliage .

Effectivement, les progrès établis par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologistes ont contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux en utilisant les alliages semi-conducteurs II-VI.

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [24] :

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:

AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

$A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nutrures des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).

$A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe,

- Alliage binaire de la forme $A_N B_{10-N}$:

$A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe,

- Alliage binaire de la forme $A_N B_{7-N}$:

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O,

Lorsque les éléments binaires $A_N B_{8-N}$ et $A_N C_{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : $A_N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.

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

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x.

II-1 Propriétés physiques :

Soit deux paires AC et BC appartenant à la même classe d'octets iso structuraux AC et BC sont des III-V, II-VI ou I-VII). Les propriétés physiques peuvent être représentées par une interpolation analytique simple des propriétés de ces constituants AC et BC. Ces propriétés physiques sont notées par $F(A_xB_{1-x}C)$. Et à base de cette interpolation il a été trouvé que plusieurs propriétés des alliages (pseudo binaires) peuvent être décrites forme linéaire suivantes :

$$F(x) = x F_{AC} + (1 - x) F_{BC} \quad \text{Avec : } F(x) = F(x) + C x (1 - x) \text{ -----II-1}$$

Où : F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stoechiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

II-1-1 Constante du réseau de l'alliage ternaire :

L'étude expérimentale a fait prouver que la constante du réseau expérimentale obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [25]

La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons $a(x)$: La constante du réseau de l'alliage et a_{AC} , a_{BC} les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = a(x) = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \text{ -----II-2}$$

avec : a_{AC} : paramètre du réseau du composé binaire AC.

a_{BC} : paramètre du réseau du composé binaire BC.

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul.

II-1-2 Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

Du faite que le gap d'énergie représente une quantité physique assez importante, l'étude expérimentale la prend toujours on considération et cela du a l'information obtenu par le biais de cette constante sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs, donc la théorie elle aussi a fais des progrès pour pouvoir prédire cette donné à base de ces interpolations analytiques c'est pour cela on trouve que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) [26] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington(1969) [27] et Richardson (1971,1972) [28,29] ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudo potentiel.

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, et très spécialement au gap direct $E_{\varphi\varphi}(E_0)$, ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

La transition $E_{\varphi\varphi}(E_0)$ a lieu au centre de la zone de Brillouin.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau $a(x)$ qui est une moyenne pondérée $a(x)$, on a constaté que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

$$E_g(x) = x E_{AC} + (1 - x) E_{BC} \text{ -----II-3}$$

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie $E_g(x)$ peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante:

$$E_g(x) = E_g(x) - C x (1-x) \text{ -----II-4}$$

Où C : est le paramètre de courbure optique.

Les deux équations précédentes montrent que $E_g(x)$ atteint un extremum à la concentration.

II-1-3 La Loi de Vegard

Végarde et Dale (1928) [30], dans leur travail sur des solutions solides binaires dans le système cubique, ils ont trouvé une règle empirique représenté par une relation linéaire entre les paramètres de la maille (longueur du bord de la cellule) et la composition. Cependant, cette loi est devenue acceptable de validité générale, cette relation a été prise en considération même dans les systèmes de cristal non-cubique [30]. Elle a été prise par certains pour toutes les solutions solides idéales; Wasastjerna (1951) l'a employé comme base pour sa théorie sur la chaleur de formation de solutions solides binaires.

Vue de cette large publicité, on a préjugé qu'il sera souhaitable d'examiner la base de cette loi en théorie dans notre travail qui va étudier non seulement les binaire mais aussi ternaire et quaternaire.

II-3 Propriétés structurales

II-3-1 Introduction

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels pour varier les propriétés physiques afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs.

Dans cette partie consacrée à l'étude des propriétés structurales, nous nous intéressons à l'étude de la variation des paramètres de réseau relatifs aux $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$, avec une concentration. ($x=0.25$) comme le montre la **figure II-1 a et b**

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (RMTKmax, RMT), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin ou celui-ci a été pris égal à 100. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA).

Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de 16 atomes.

II-3-2 Loi de Vegard et théorie des alliages :

La structure atomique des alliages est importante pour la compréhension de ses propriétés, dans la quelle l'énergie de gap et la constante de réseau sont les paramètres clés

La loi de Vegard [31,32] indique que, à une température constante, le volume d'un alliage peut être déterminée à partir d'une interpolation linéaire des volumes de ses constituants. Les écarts par rapport à cette description se produisent de telle sorte que les volumes sont à la fois plus grande et plus petite que la relation linéaire pourrait prévoir.

Des études théoriques antérieures ont montré un écart par rapport à la loi de Vegard. Pour le CSi_xGe_{1-x} de Gironcoli et al [33] obtenu un écart positif, et Yu et al [34] prévoit un écart négatif de la loi de Vegard.

II-3-3 L'utilisation de super-cellules :

Les alliages semi-conducteurs ont été toujours représentés par des super cellules relativement petites et dans de nombreux travaux théoriques la taille de ces super cellules n'excédait pas quelques atomes (8, 16 et 32 atomes par super cellule) [35, 36]. Dans leurs travaux sur les alliages semi-conducteurs, Tsai *et al.* [35] ont effectué des calculs de premiers principes basés sur la dynamique moléculaire combinée à la méthode du pseudo potentiel.

Dans notre travail, les alliages (ZnCdS et ZnCdSe) sont étudiés avec une super cellule de 16 atomes afin de vérifier la loi de Végard et explorer les écarts de celui-ci. Ainsi que étudier les propriétés électroniques et même optiques des alliages ternaires obtenu par la composition des matériaux binaires étudiés dans le chapitre précédant

X=0.25		Zn _{1-x} Cd _x Se	Zn _{1-x} Cd _x S
Volume V ₀ (Å ³)		185.09	167.922
Volume molaire (Å ³ . mol ⁻¹)	Présent travail	46.228	41.98
	Autres	47.66 ^a	-----
	Expérimental	47.47 ^a	-----
	ΔV	1.241	-----
E(min)		82719.245149	50254.301875
a ₀ (Å)	Présent travail	5.699	5.517
	Expérimentale	5.748 ^a	-----
	Loi de vegard	5.951	5.3986
Δa ₀		0.108	0.101
B ₀ (GAP)	Présent travail	75.6648	98.6
	Autre		
B ₀ '	Présent travail	2.36	2.22
	Autres		

^a Ref[19]

Tableau II-1 :

Le volume, le volume molaire, le paramètre du réseau, a₀, le module de compressibilité, B₀, et la première dérivée du module de compressibilité, B'₀ pour les quatres composés parents II-VI dans la structure zinc-blende

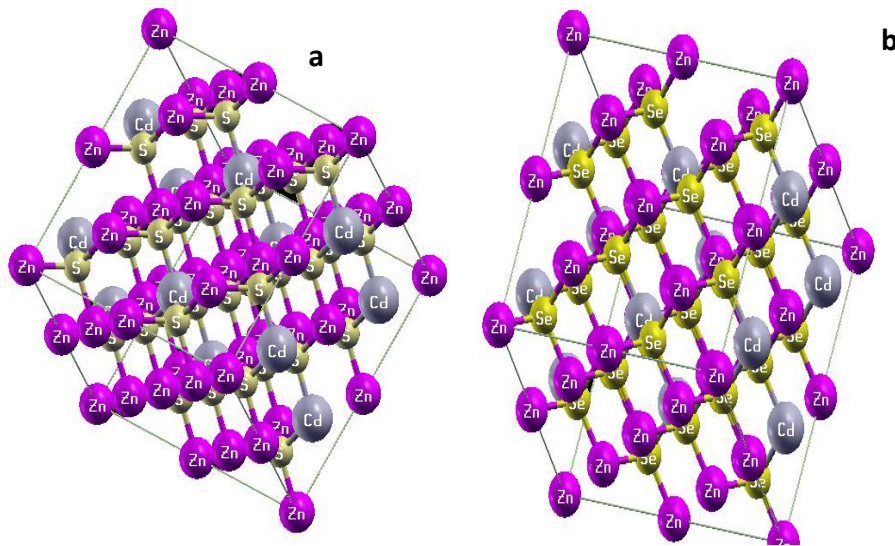


Figure II-1 : Structure Zinc blende pour les matériaux ternaire ZnCdS-ZnCdSe pour (x=0.25)

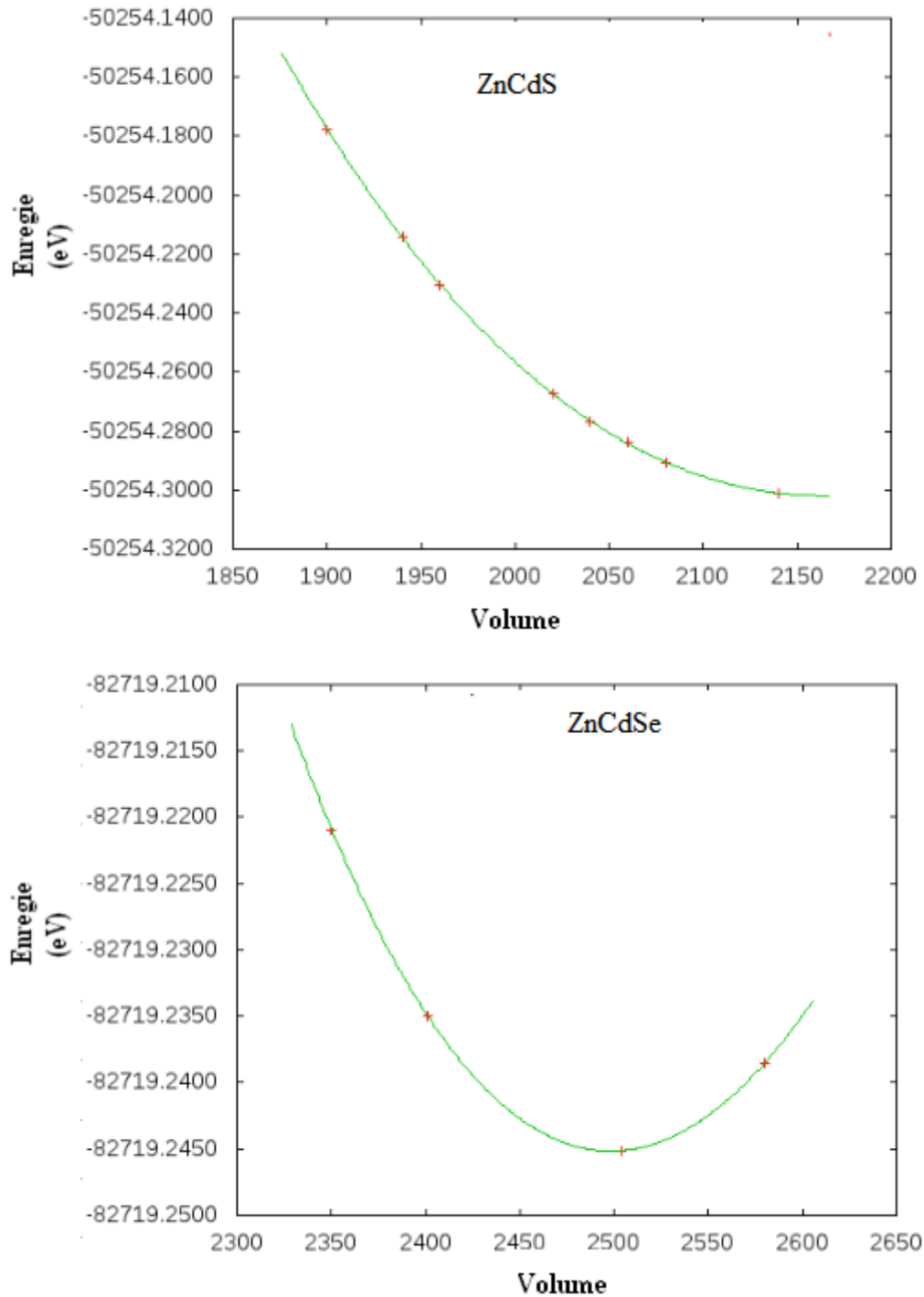


Figure II-2 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés ZnCdSe-ZnCdS dans la structure zinc-blende en utilisant l'approche du LDA.

II-4-Propriétés Electronique

II-4-1 structure de bande des alliages ternaires

La figure (II-3) montre la structure de bande de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Cd_xS$ et $Zn_{1-x}Cd_xSe$ avec ($x = 0.25$) en utilisant la méthode FP-LAPW, avec une maille primitive de 16 atomes, six atomes de Zinc, deux atomes de Cadmium, huit atomes de Soufre et la même chose pour le deuxième alliage sauf avec huit atome de Sélénium, comme la montre figure(III-B-a et b).

Dans la structure utilisée pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS$ et $Zn_{1-x}Cd_xSe$ avec ($x = 0.25$), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, la bande interdite (gap) est de transition directe et de valeur énergétique égale à $(2.61-1.94eV)$ respectivement .

Dans la structure utilisée on remarque aussi qu'il ya une bande interdite (gap) de transition indirecte en X et L les valeurs énergétiques suivantes $[(3.9-3.0);(3.5-2.8)]eV$ respectivement

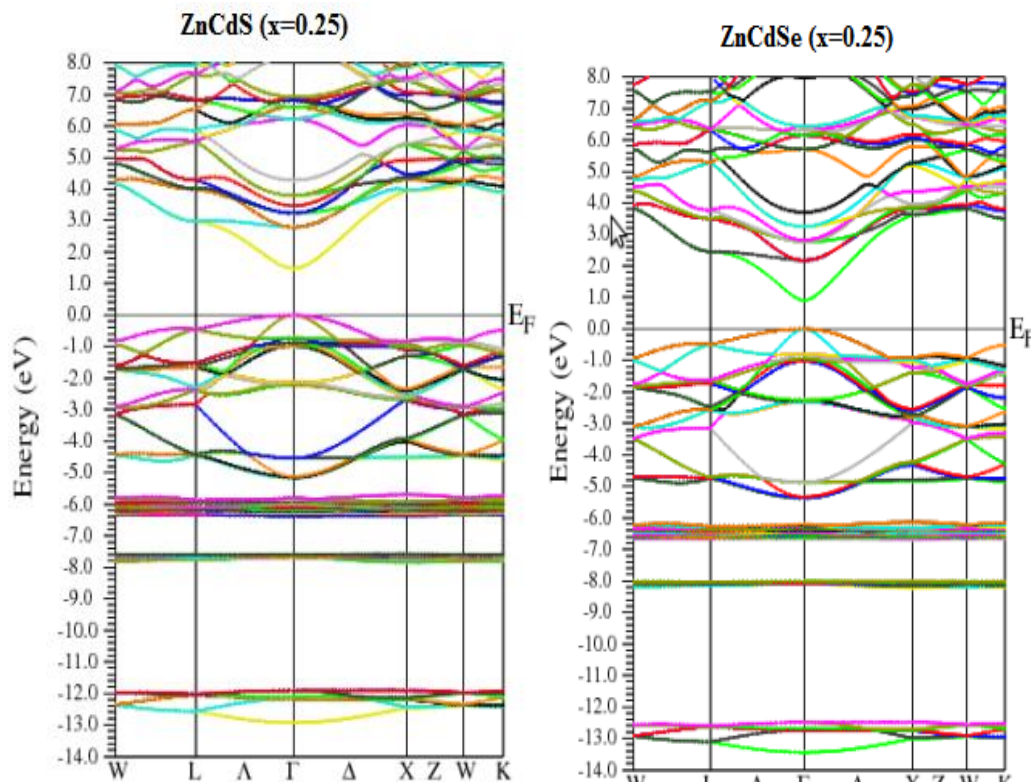


Figure (II-3) : Représentation de la structure de bande des composés ($Zn_{1-x}Cd_xSe$ et $Zn_{1-x}Cd_xS$ [$x=0.25$]) à la constante du réseau d'équilibre dans la structure zinc-blende par le Calcul LDA de la structure de bande.

II-4-2 Densité d'état

En examinant les densités partielles obtenues et totales des deux alliages ternaires ($Zn_{1-x}Cd_xSe$ et $Zn_{1-x}Cd_xS$ [$x=0.25$]) on trouve que les allures sont presque similaires (voir les figures [II-4-a-b-c-d]) la différence la plus importante qu'on peut tirer de ces figures c'est que le comportement du sélénium (Se) dans le premier alliage a été remplacé par le soufre (S) dans le deuxième alliage.

A partir de la densité d'états, totale alliages ternaires ($Zn_{1-x}Cd_xSe$) on peut définir trois régions dans la bande de valence et une quatrième région dans la bande de conduction. La première Bande de valence importante appelée VB1 est dominée par Se-s qui est la plus importante dans cette VB1. Dans la deuxième région de VB2 l'orbitale de Se-p, est fortement dominante avec une contribution de l'état p et aussi une légère contribution de la part de l'orbitale s par l'atome sélénium (Se). On trouve aussi la troisième région VB3 qui est caractérisée par une forte densité de l'orbitale p, on trouve la contribution du p de Se et même le s de Zn et le Cd et on peut dire que cette région est la plus proche du niveau de Fermi.

Pour la région de conduction (CB) on remarque qu'il y a une contribution moins forte que celle de la région de valence (VB) comme le cas des composés binaires mais avec une participation de plusieurs orbitales dans cette région pour cela on a trouvé une contribution des orbitales Se-p ; Cd-s ; Cd-p avec le même degré de participation.

A partir de la densité d'état totale d'alliage ternaire ($Zn_{1-x}Cd_xS$) on peut définir trois régions dans la bande de valence et une quatrième région dans la bande de conduction. La première Bande de valence importante appelée VB1 est dominée par S-s qui est la plus importante dans cette VB1. Dans la deuxième région de VB2 l'orbitale p est dominante par S-p, avec une contribution de l'état p, on trouve aussi la troisième région VB3 qui est caractérisée par deux fortes orbitales de la part du Cd-s ; Zn-s mais aussi avec une force de pic moins élevée par rapport à celle trouvée dans la VB3 du premier alliage ($Zn_{1-x}Cd_xSe$) sans oublier aussi la participation du S-p qui est la plus dominante.

Pour la région de conduction (CB) on remarque qu'elle est toujours faible par rapport à celle de la région de valence (VB) avec la contribution de s dans S et Cd plus quelque contribution de la part de l'orbitale p et d dans Cd.

On peut dire dans ce cas là, malgré l'allure similaire des deux alliages étudiés il y a un changement assez clair du point de vue force des pics entre ces deux alliages ($Zn_{1-x}Cd_xS$) et ($Zn_{1-x}Cd_xSe$) et assez faible du point de vue contribution des orbitales.

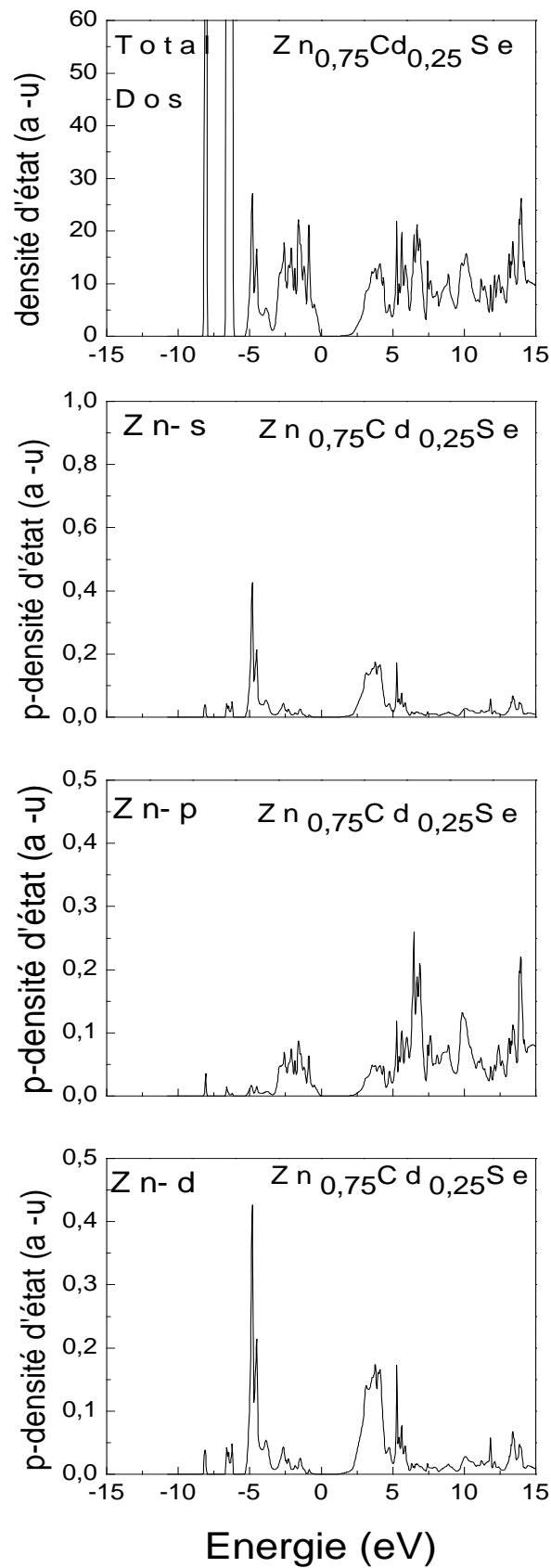


Figure II-4-a : la densité d'état partielle et totale pour le composé ($Zn_{1-x}Cd_xSe - [x=0.25]$)
(Zn-total ; Zn-s ; Zn-p ; Zn-d)

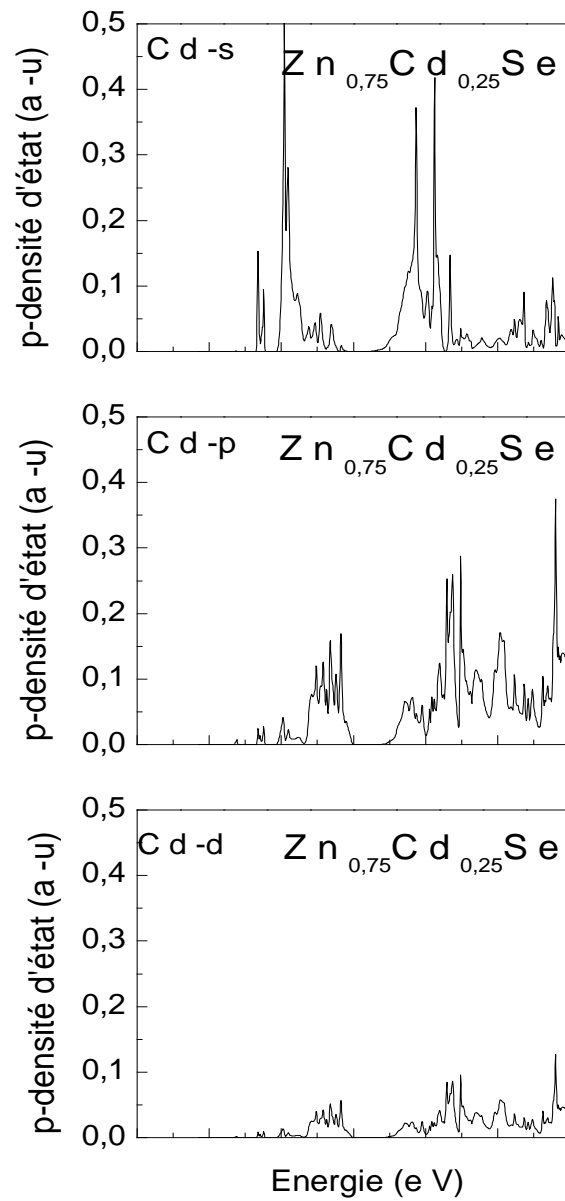


Figure II-4-b : la densité d'état partielle pour $(Zn_{1-x}Cd_xSe - [x=0.25])$
(Cd-s ;Cd-p ;Cd-d)

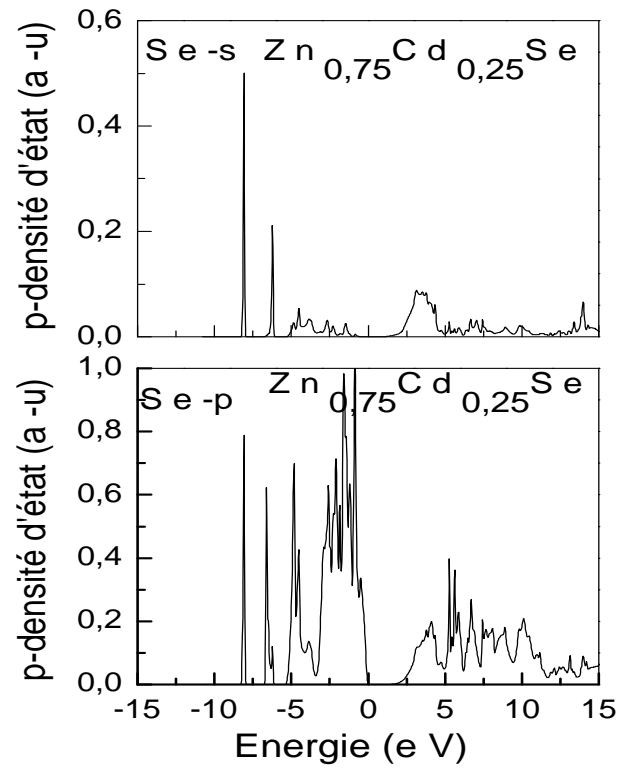


Figure II-4-b : la densité d'état partielle pour $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se} - [x=0.25])$
(Se-s;Se-p)

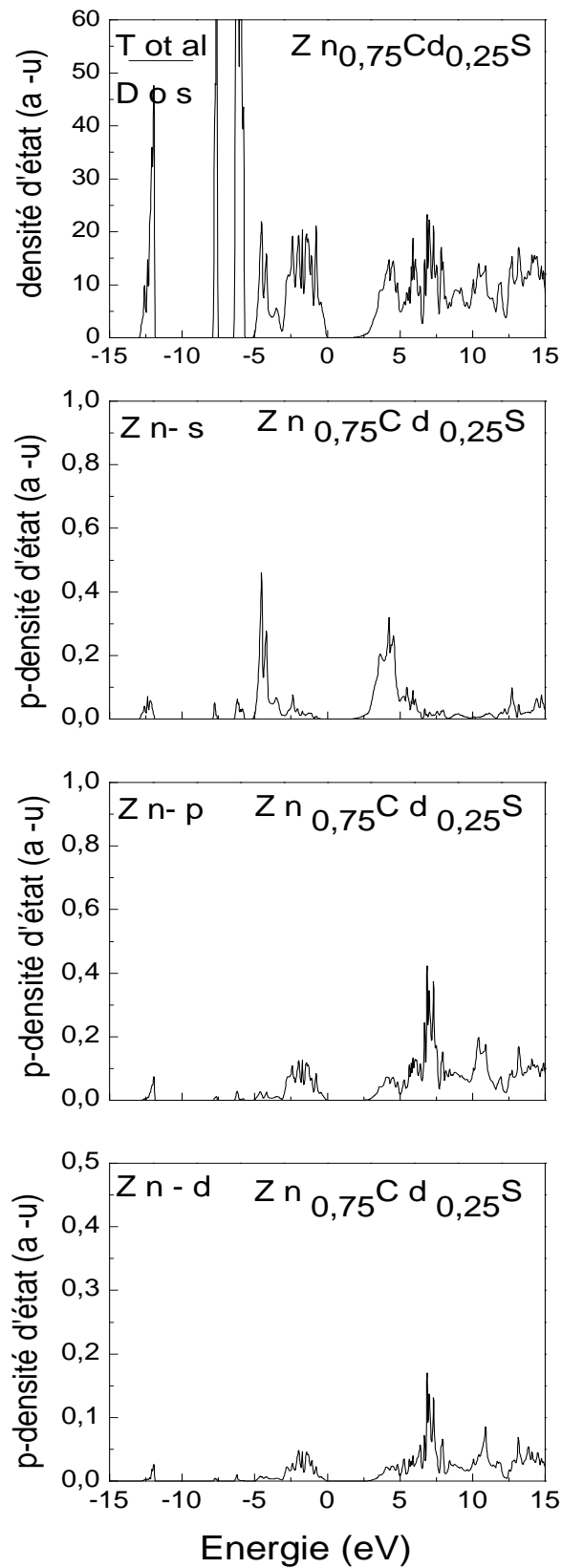


Figure II-4-c : la densité d'état partielle et totale pour le composé ($Zn_{1-x}Cd_xS$ - [$x=0.25$])
(Zn-total ;Zn-s ;Zn-p ;Zn-d)

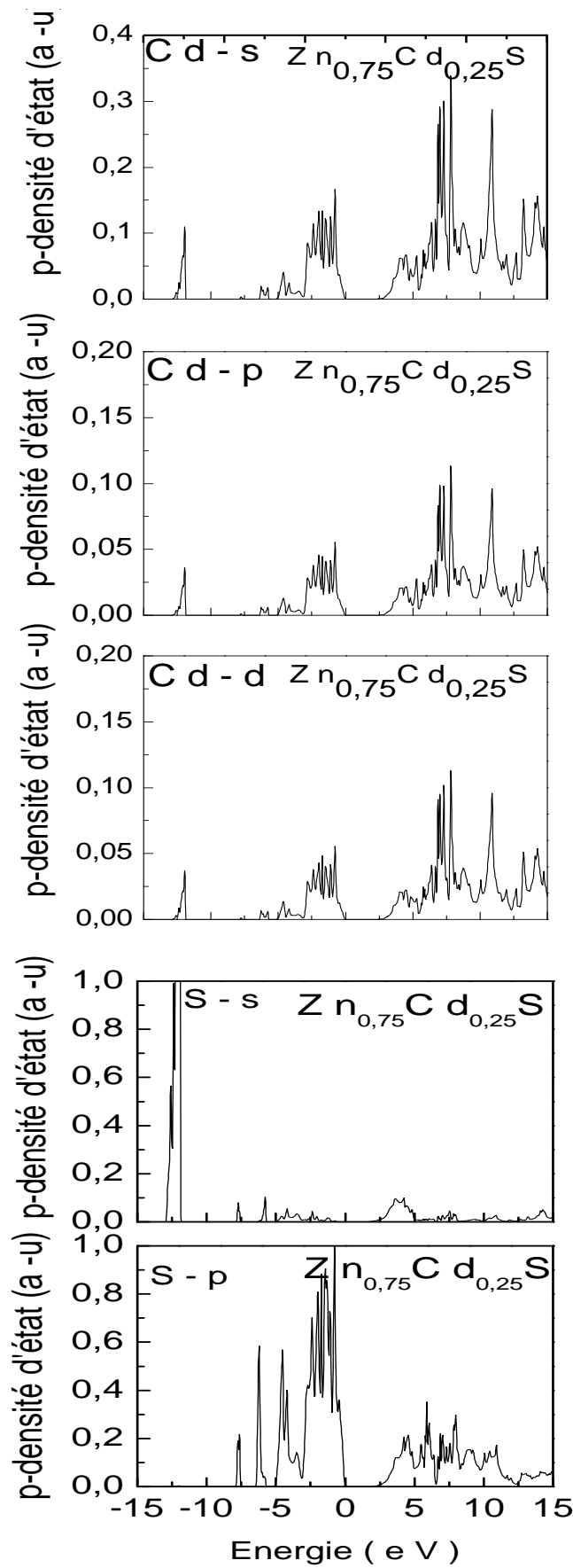


Figure II-4-d : la densité d'état partielle pour $(Zn_{1-x}Cd_xS - [x=0.25])$
 (Cd-s ; Cd-p ; Cd-d ; S-s ; S-p)

II-4-3 Densités de charge

D'après la **figure (II-5)** On constate sur les profiles de l'alliage que presque le même phénomène qui se répète avec une forte concentration que les composés binaires. Sur le contour des l'alliage ternaires

($Zn_{1-x}Cd_xSe$ et $Zn_{1-x}Cd_xS$ [$x=0.25$]) ont une très forte concentration de la densité de charge du côté des anions.

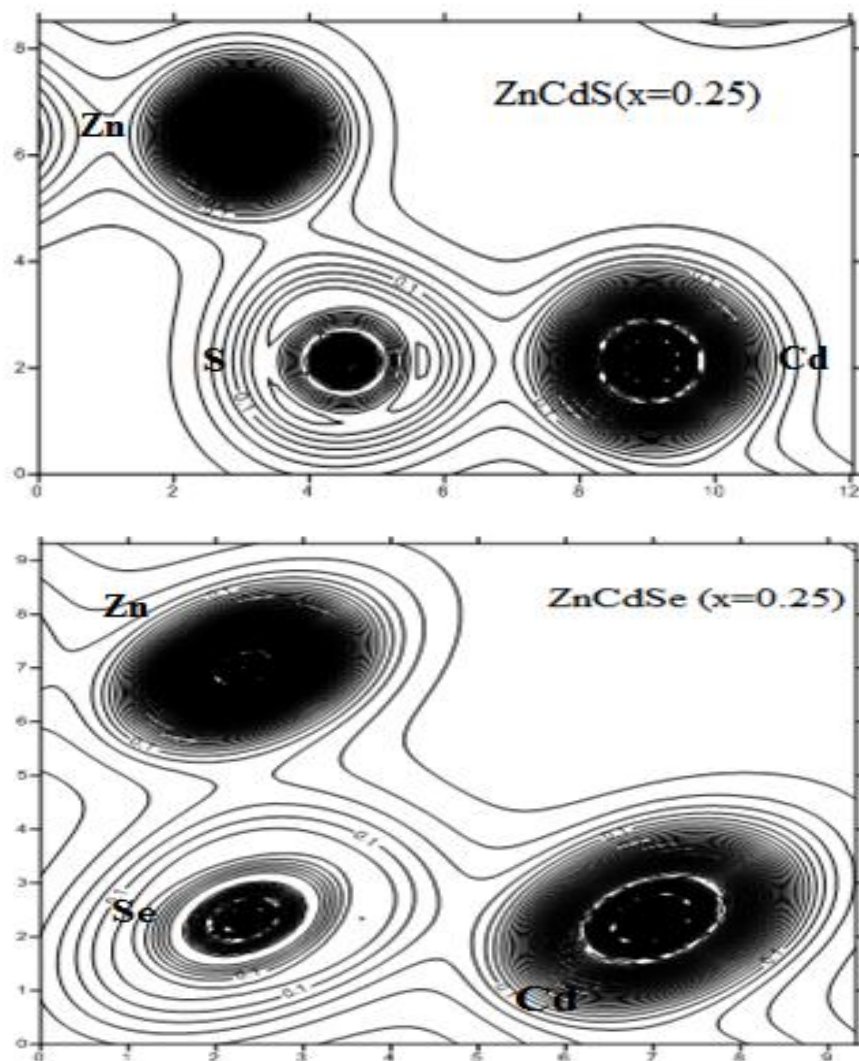


Figure II-5 : Calcul de la densité de charge totale des deux alliages ternaires ($Zn_{1-x}Cd_xSe$ et $Zn_{1-x}Cd_xS$ [$x=0.25$]) dans la structure Zinc blende suivant le plan (110)

II-5 Propriété optique

II-5-1 Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique est déjà expliquée dans le chapitre I « matériaux binaires » voici le calcul des points critiques d'énergies en (eV) dans la structure zinc-blende trouvé pour les matériaux ternaires $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ - $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$ sont résumés dans le tableau suivant

Tableau II-2: Calcul des points critiques d'énergies en (eV) dans la structure zin-blende des composés binaire ZnS, ZnSe, CdS, CdSe

	E_0 (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_i (eV)	$\epsilon(0)$
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$	2.51	4.2	5.56	7.56	6.14
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$	1.58	3.72	5.41	6.94	7.69
Autres	-----	-----	-----	-----	-----

L'allure de la partie imaginaire est presque similaire pour les deux alliages par contre la partie réelle est clairement différentes [$\epsilon(0)=6.14$ pour $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ et $\epsilon(0)=7.69$ pour $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$]

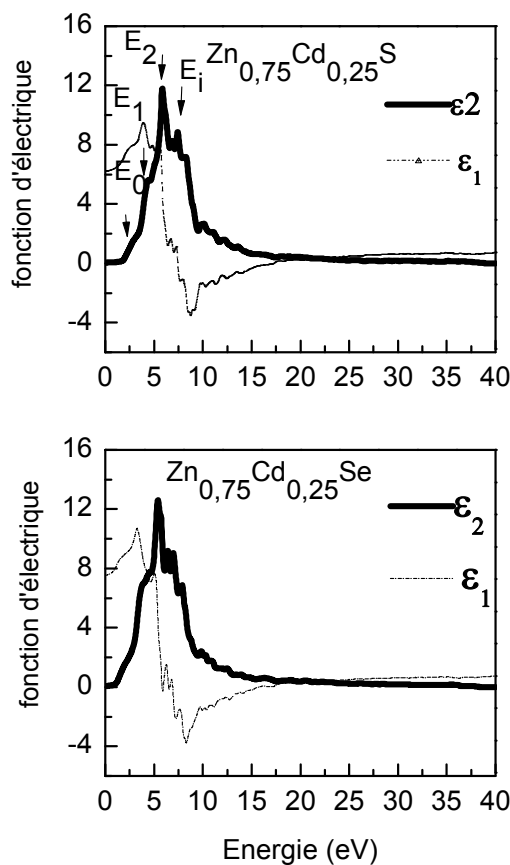


Figure (II-6) : La partie Imaginaire et Réelle de la fonction diélectrique dans la structure zinc blende pour les alliages ternaires $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$ - $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$

II-5-2L'indice de réfraction :

L'étude de l'indice de réfraction pour les deux matériaux ternaires $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S$ - $Zn_{0,75}Cd_{0,25}Se$ a donné les résultats suivantes voir le **tableau II-2**

D'après ces résultats on peut dire que l'indice de réfraction varie proportionnellement via la grandeur de l'atome car pour se cas la on a fixé la concentration mais en a changé le troisième atome donc on peut dire que le sélénium peut atteindre un indice de réfraction plus élevée que le soufre

Tableau II-3 : l'indice de réfraction à fréquence nulle pour les deux alliages ternaires

	$Zn_{0,75}Cd_{0,25}S$	$Zn_{0,75}Cd_{0,25}Se$
Présent travail	2.50	2.75
Autres		

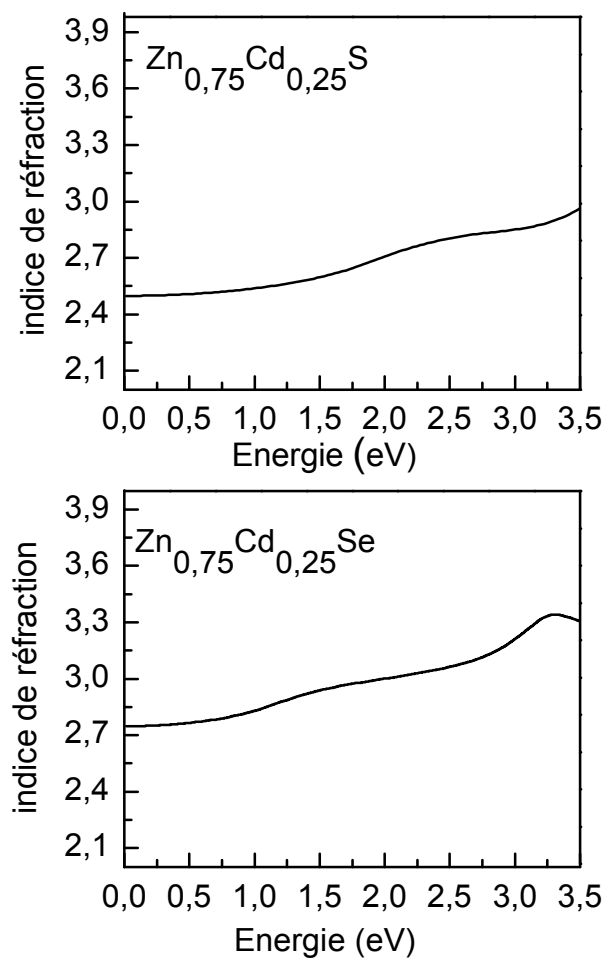


Figure (II-7) : l'indice de réfraction les deux alliages ternaires

II-5-3 La Réflectivité :

On a aussi étudié la réflectivité pour les deux matériaux ternaires et voici les résultats obtenus par le billet de notre méthode de calcul que des spectres de la réflectivité peut arriver jusqu'à 43.91 eV pour le $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{S}$ et 41.71 eV pour le $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Se}$ voici les courbes obtenu :

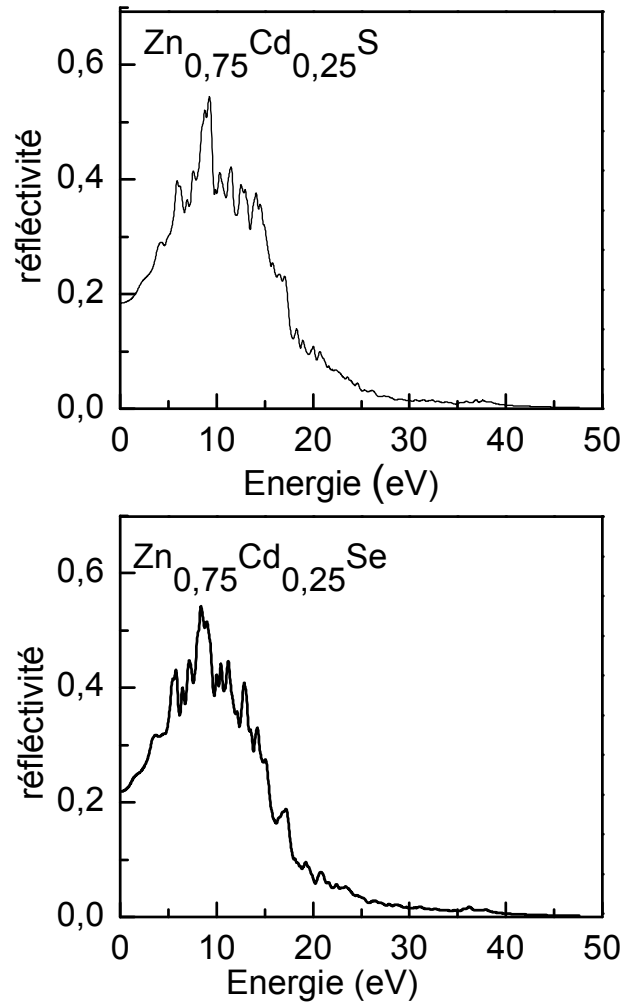


Figure II-8 : La réflectivité pour les deux alliages ternaires

II-5-4 Le coefficient d'absorption:

Les spectres d'absorptions des composés ternaires étudiés sont montrés dans la figure (II-9) L'intervalle d'absorption pour le $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S$ est entre :1.93-35.61 (eV) et entre :2.17-36.44 pour le $Zn_{0,75}Cd_{0,25}Se$.

Les longueurs d'ondes qui correspondent à ces seuils d'absorption sont :entre $\lambda_1=641$ et $\lambda_2=34.79$ nm pour le $Zn_{0,75}Cd_{0,25}S$, et entre $\lambda_1=570$ et $\lambda_2=34$ nm pour $Zn_{0,75}Cd_{0,25}Se$.

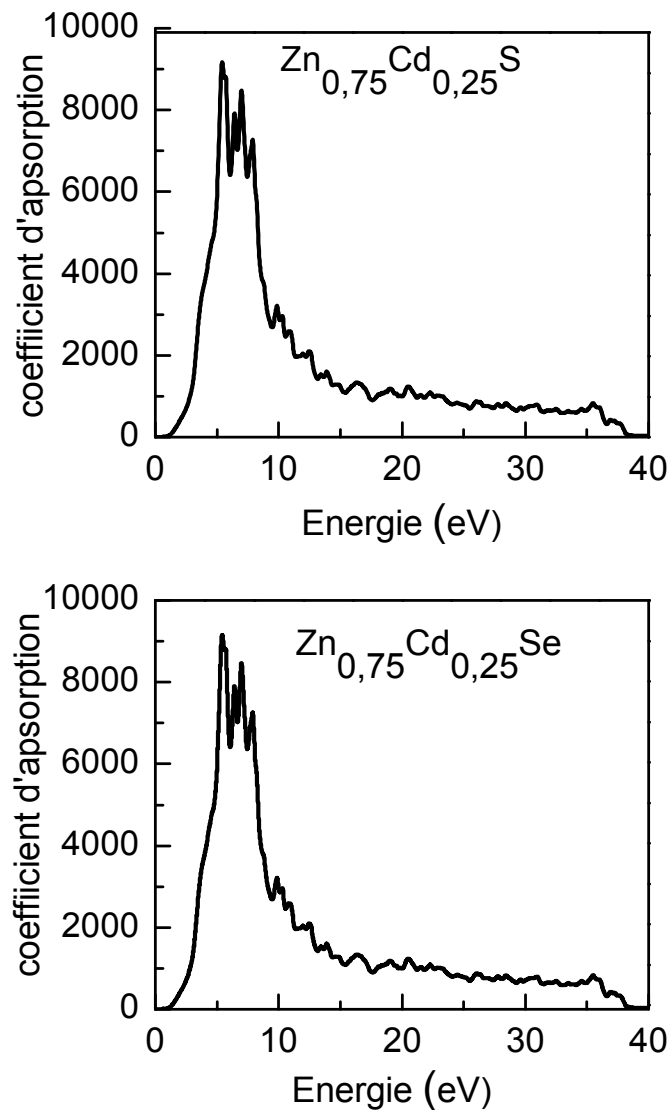


Figure II-9 : Le Coefficient d'Absorption dans la structure zinc-blende pour les deux alliages ternaires

III-1 Introduction :

Il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et il est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement et cela est dû à l'avantage qu'ils offrent, car ses derniers permettent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [37,38]:

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

- Les solutions triangulaires : dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.

Les alliages quaternaires quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$, $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$. Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants.

Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

III-2 Propriétés physiques

III-2-1 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_{1-x} B_x C_y D_{1-y}$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD.

III-2-2 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_{1-x} B_x C_y D_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard[25], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ elle est exprimée par :

$$a(x,y) = x.(1-y)a_{AD} + (1-x).y.a_{BC} + x.y.a_{AC} + (1-x).(1-y) a_{BD} \text{-----III-1}$$

a_{AC} , a_{AD} , a_{BC} et a_{BD} : sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

III-2-2-a Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [29,39-40]. Akio Sasaki et ses collaborateurs [31] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [32] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD} \cdot y + E_{ABC} \cdot (1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} y \cdot (1-y) \text{-----III-2}$$

$$E_{ABC} = E_{AC} \cdot x + E_{BC} \cdot (1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} x \cdot (1-x) \text{-----III-3}$$

Avec :

Et
$$E_{ABD} = E_{AD} \cdot x + E_{BD} \cdot (1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} x \cdot (1-x) \text{-----III-4}$$

Dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

III-3 Propriétés structurales :

III-3-1 Introduction :

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels pour varier les propriétés physiques afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs.

Dans cette partie consacrée à l'étude des propriétés structurales, nous nous intéressons à l'étude de la variation des paramètres de réseau relatifs aux $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec $[x = 0.2 - y = 0.4]; [x = 0.2 - y = 0.2]$ avec une concentration. Comme le montre la **figure III-1**

Pour étudier les alliages quaternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (RMTKmax, RMT), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin ou celui-ci a été pris égal à 100.

Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA).

Ces alliages quaternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de 16 atomes.

Tableau III- 1

Le volume, V , volume molaire le paramètre du réseau, a_0 , le module de compressibilité, B_0 , et la première dérivée du module de compressibilité, B_0' pour les quatre composés parents II-VI dans la structure zinc-blende

		x=0.2,y=0.4	x=0.2 ;y=0.2
		Zn _{1-x} Cd _x S _y Se _{1-y}	Zn _{1-x} Cd _x S _y Se _{1-y}
Volume V_0 (Å^3)	Présent travail Expérimental	176.652 ^a 180.57	177.026 186.14
Volume molaire ($\text{Å}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Présent travail Expérimentale	44.18 ^a 45.14	44.80 ^a 46.54
E(min)		70544.926531	74603.074585
a_0 (Å°)	Présent travail Expérimental Loi de Vegard	5.611 ^a 5.652 5.829	5.6147 ^a 5.710 5.874
Δa_0		0.041	0.0953
B_0 (GAP)	Présent travail Autre	66.2090	63.38
B_0'	Présent travail Autres	3.535	5.00

^aRef[19]

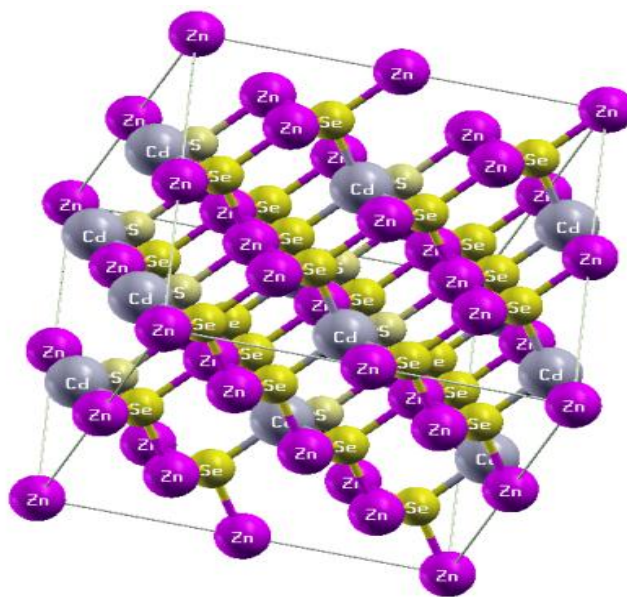


Figure III-1
Structure Zinc blende pour l'alliage quaternaires

ZnCdSSe

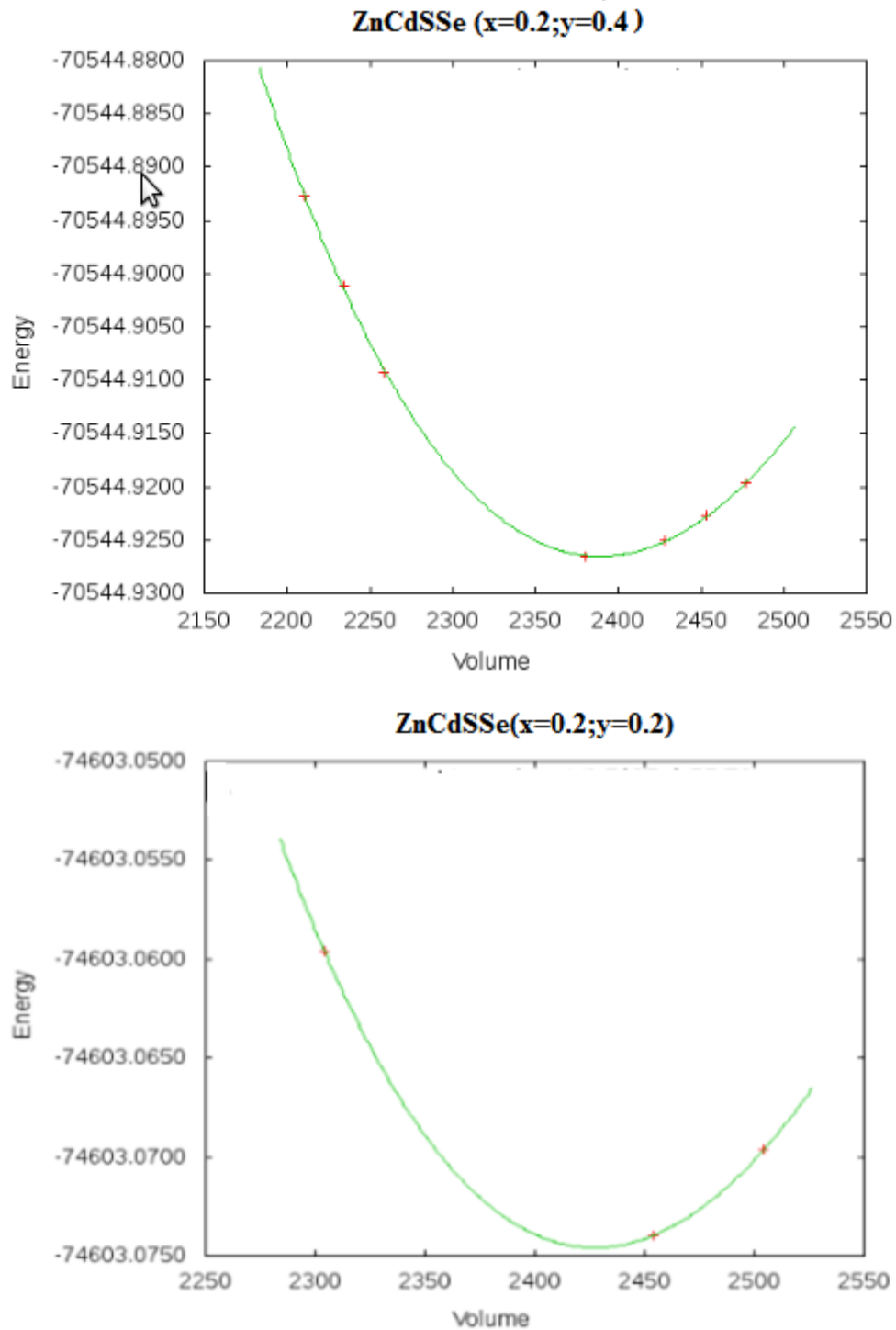


Figure III-2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec $(x = 0.2-y = 0.4)$; $(x=0.2- y=0.2)$. dans la structure zinc-blende en utilisant l'approche du LDA.

III-4 Propriétés Electroniques

III-4-1 structure de bande des alliages quaternaires

La figure(III-3) montre la structure de bande des deux l'alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x = 0.2 - y = 0.4)$; $(x=0.2 - y=0.2)$] en utilisant la méthode FP-LAPW, avec une maille primitive de 16 atomes, six atomes de Zinc, deux atomes de Cadmium, trois atomes de Soufre et cinq atomes de Sélénium et la même chose pour le deuxième alliage sauf avec six atomes de Zinc, deux atomes de Cadmium, deux atomes de Soufre et six atomes de Sélénium, comme la montre figure(III-1).

Dans la structure utilisée de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x = 0.2 - y = 0.4)$; $(x=0.2 - y=0.2)$], le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, la bande interdite (gap) est de transition directe et de valeur énergétique égale à (2.10-2.34eV) respectivement .

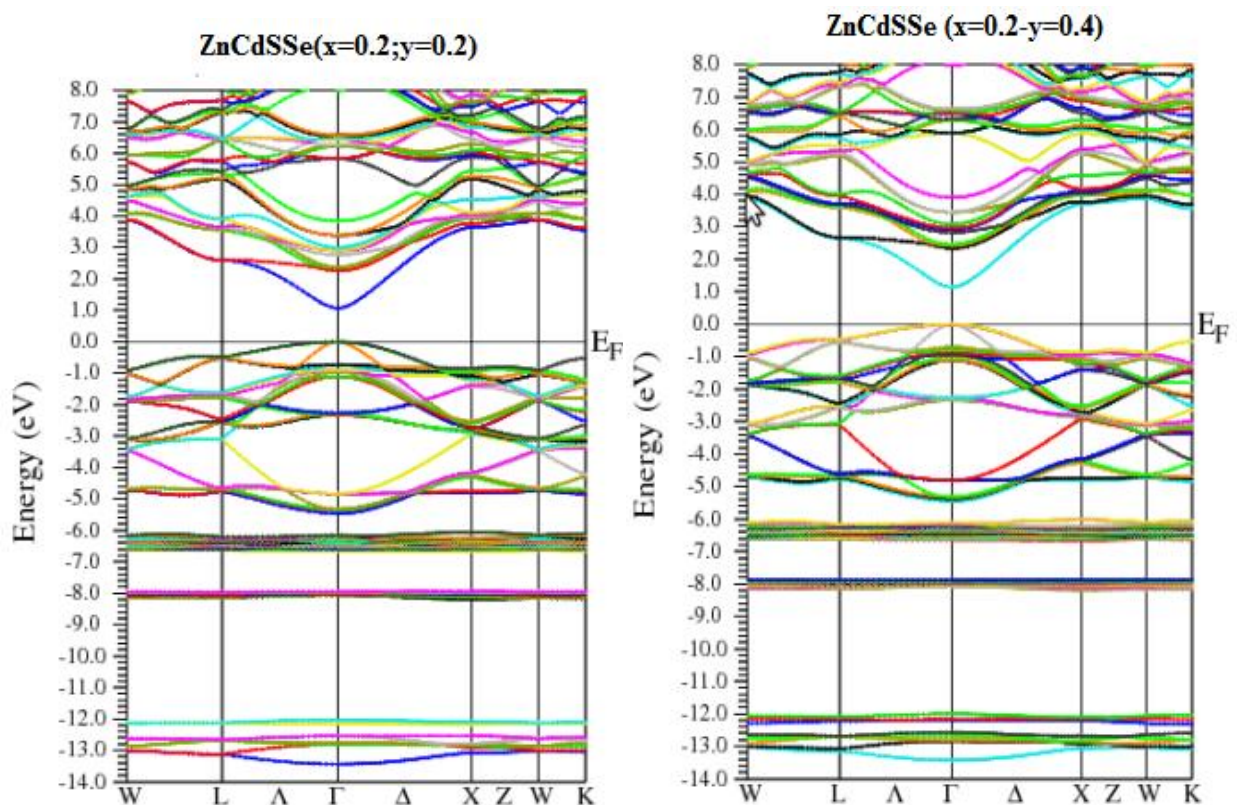


Figure (I-5) : Représentation de la structure de bande des alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x = 0.2 - y = 0.4)$; $(x=0.2 - y=0.2)$] à la constante du réseau d'équilibre dans la structure zinc-blende par le Calcul LDA de la structure de bande

III-4-2 Densité d'état :

On analysant les densités Totales et partiels de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ pour les deux concentration, [$(x = 0.2 - y = 0.2)$; $(x=0.2 - y=0.4)$] choisis on peut dire que l'allure est presque similaires, la différence entre les deux est assez faible elle se résume dans la forme des pics apparente, la faible différence due a la faible différence entre les concentrations

En examinant les densités totales et partiels des deux alliages quaternaires on trouve la région BV1 qui est définis par une forte participation de l'orbitale s délivré par l'atome S et Se , pour la régions BV2 elle est caractérisé par l'orbitale S - p ; Se - p ,on a aussi la BV3 dont on trouve l'orbitale p que délivre les deux atomes (S , Se) et l'orbitale s délivré par les deux atomes (Zn ;Cd)

Sans oublier dans cette étude la bande de conduction (BC) ou on peut dire quelle est représenté par l'orbitale s de l'atome Cd et beaucoup plus par l'atome p par les atomes Cd- Zn- S- Se (la participation du Zn est assez faible si on la compare avec les deux autres atomes dans cette régions).

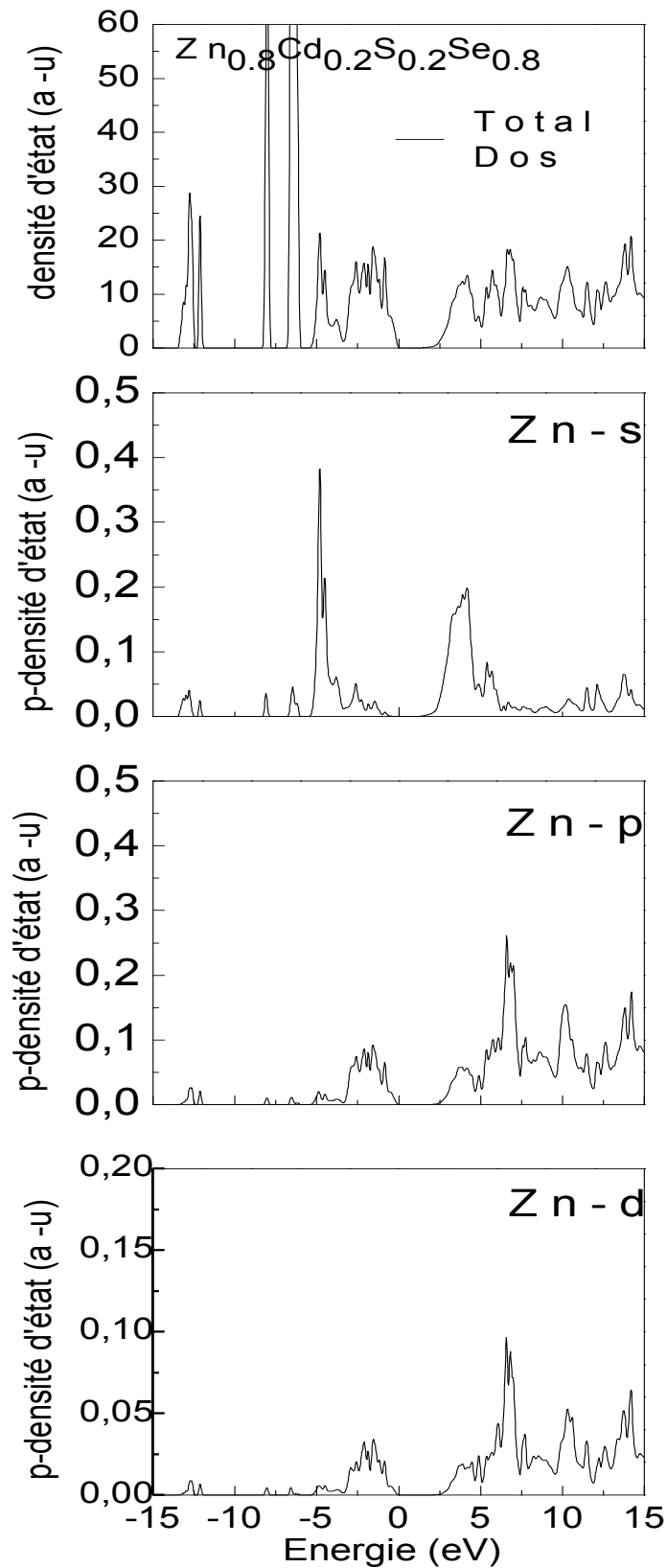


Figure III-4-a : la densité d'état partielle et totale pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.2)$]
 (total dos ;Zn-s ;Zn-p ;Zn-d)

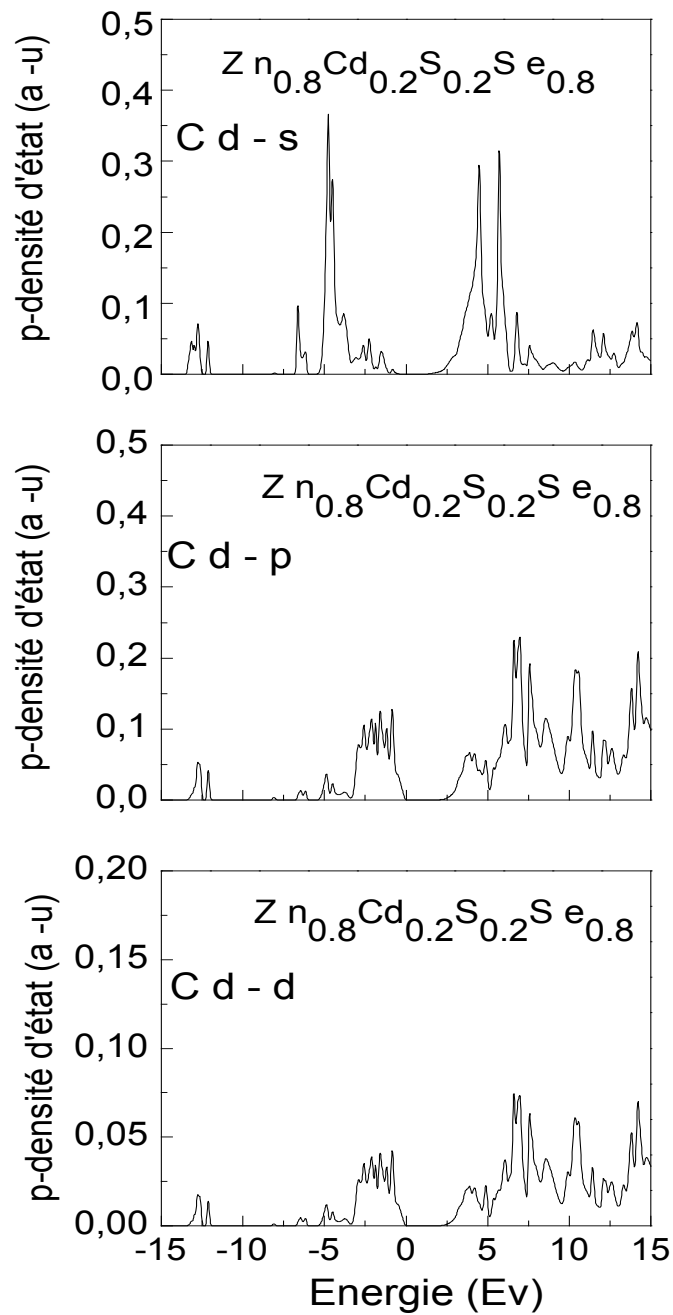


Figure III-4- b : la densité d'état partielle pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.2)$]
(Cd-s ;Cd-p ;Cd-d)

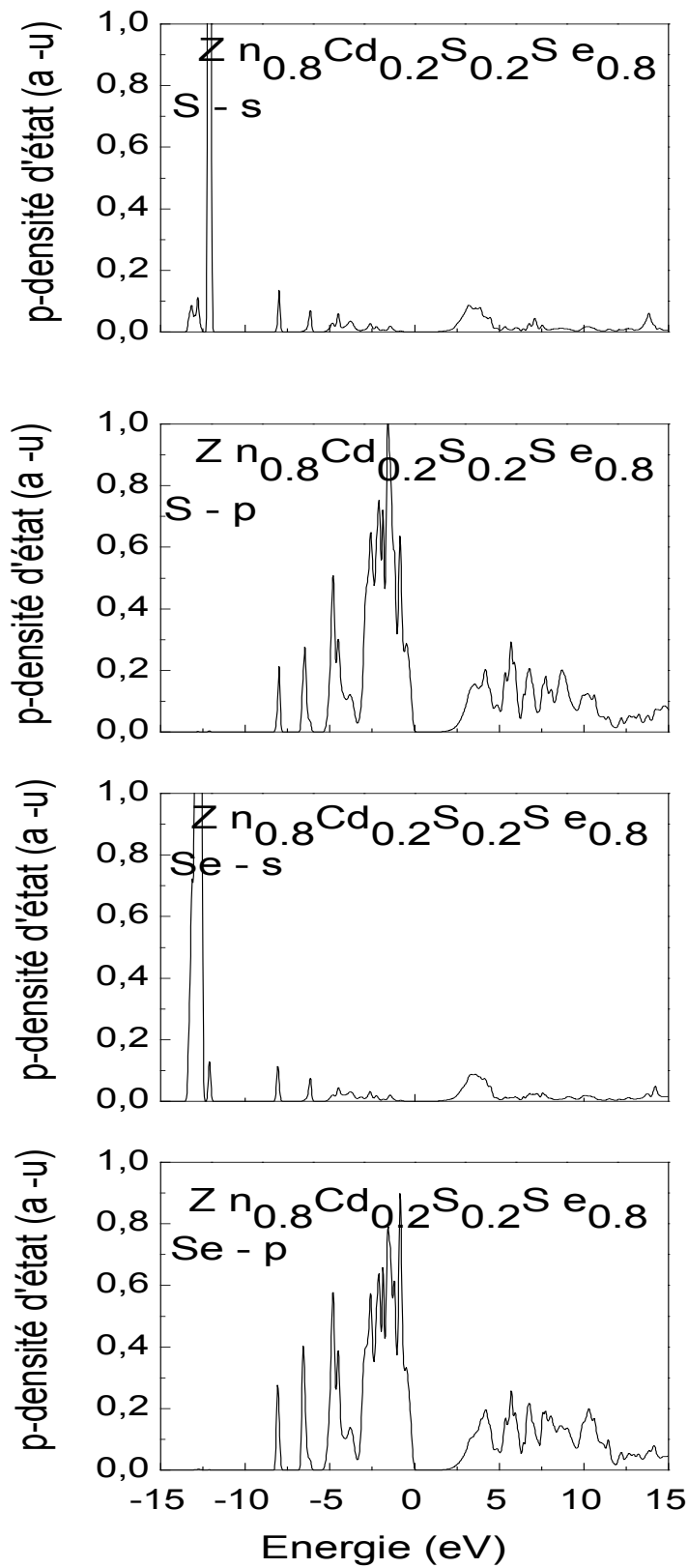


Figure III-4- c : la densité d'état partielle pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.2)$]
 (S-s; S -p ; Se- s ;Se-p)

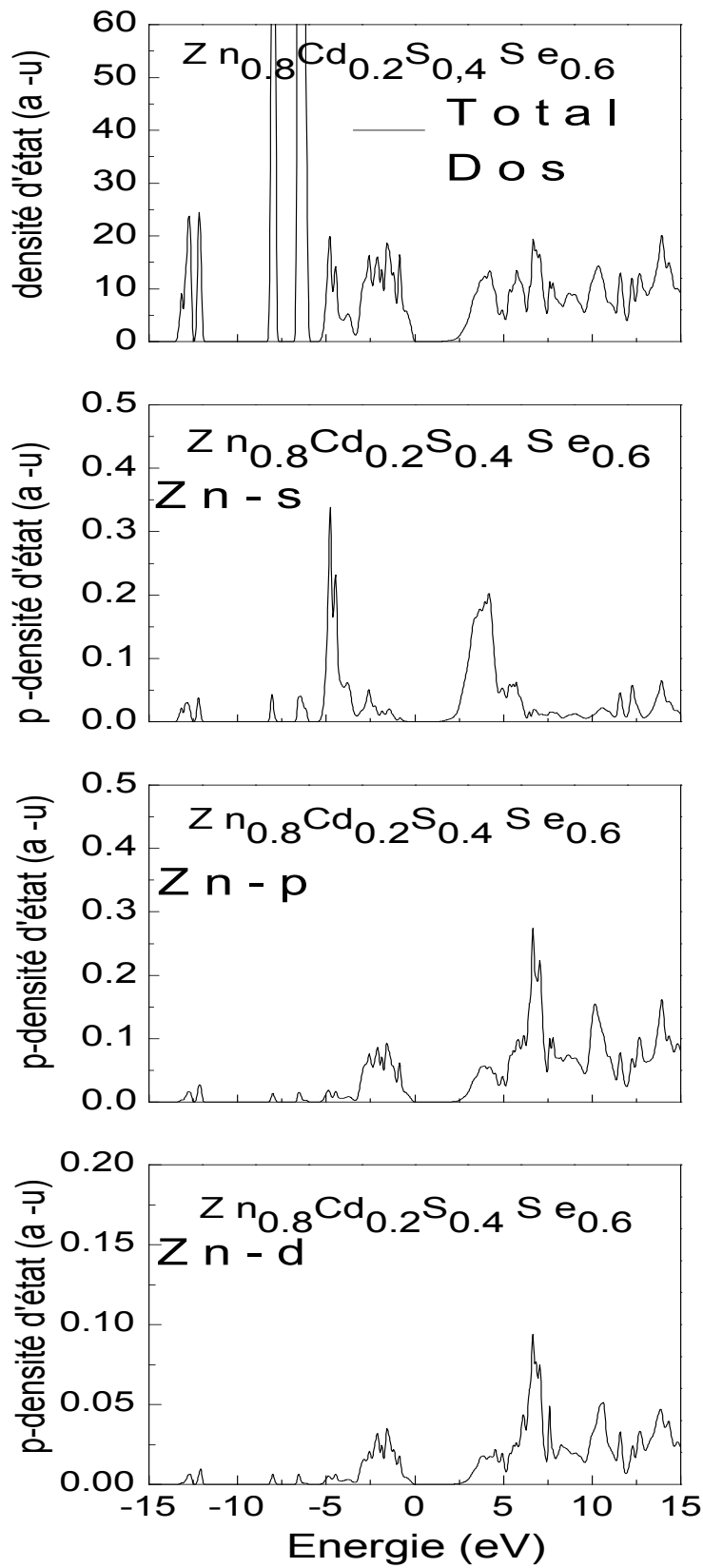


Figure III-4- d : la densité d'état partielle et totale pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.4)$]
 (total Dos ;Zn-s ;Zn-p ;Zn-d)

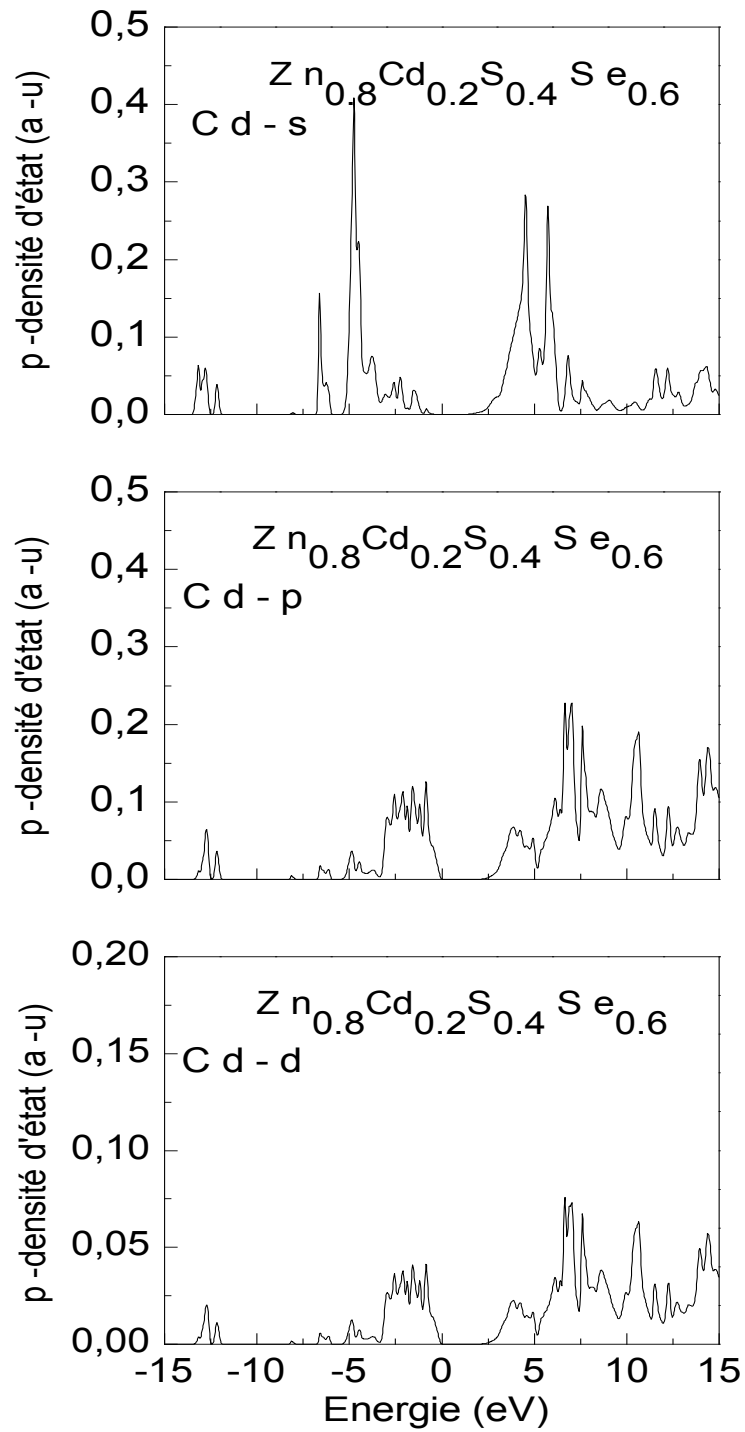


Figure III-4- e : la densité d'état partielle pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.4)$]
(Cd-s; Cd -p; Cd-d)

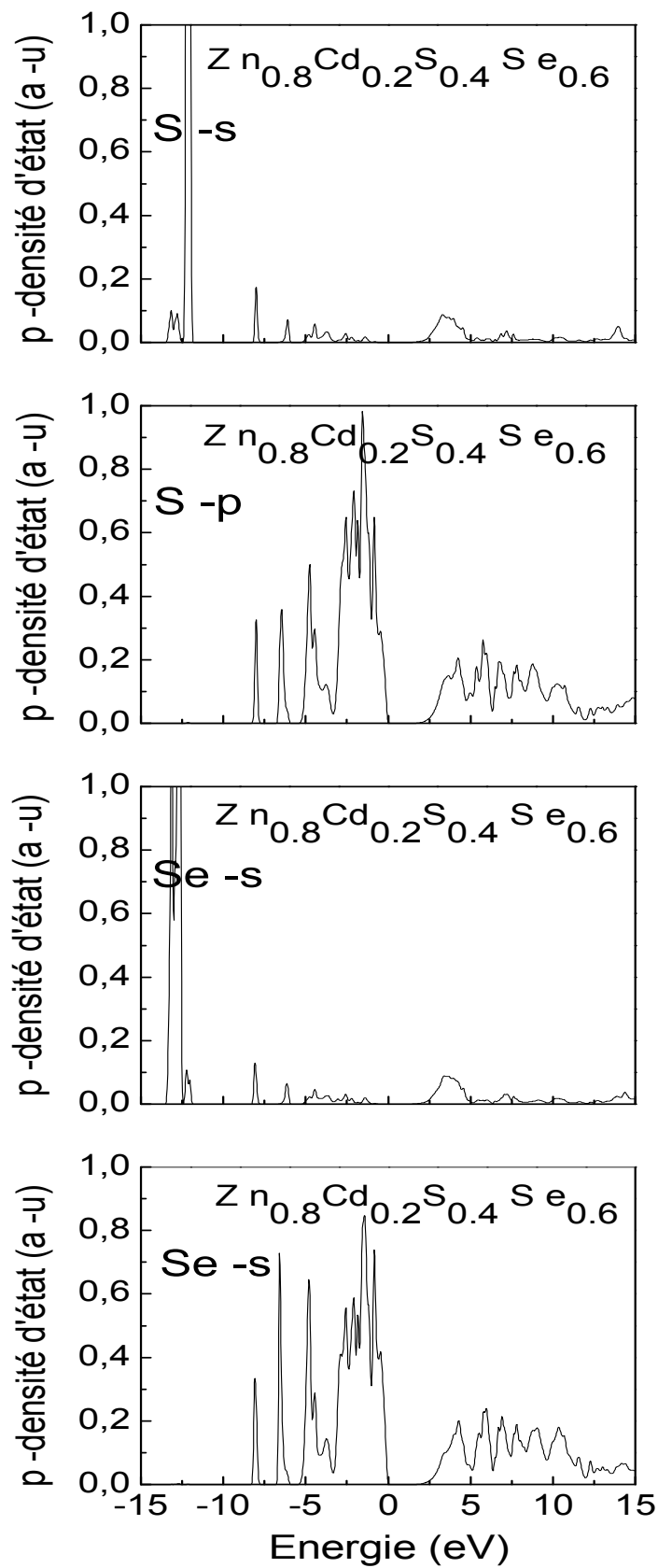


Figure III-4- f : la densité d'état partielle pour l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, avec [$(x=0.2 - y=0.4)$]
(S-s; S-p; Se-s; Se-p)

III4-3 Densité de charge

Comme on a constaté pour l'alliage ternaires l'alliage quaternaires a le même comportement point vu charge car la distribution de charge est du coté anionique avec une concentration de plus en plus forte si on la compare avec les composés binaire et ternaires

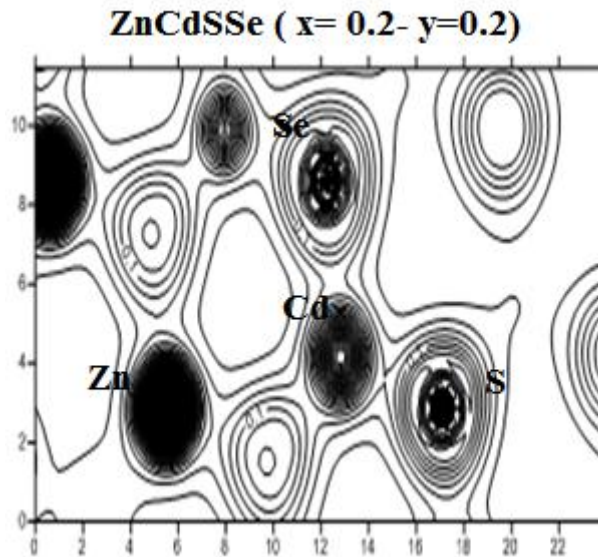


Figure III-5 Calcul de la densité de charge totale des deux alliages ternaires ($Zn_{1-x}Cd_x S_y Se_{1-y}$) [$x=0.2$ - $y=0.2$] dans la structure Zinc blende suivant le plan (110)

III-5 propriétés optique

III-5-1 Fonction diélectrique :

Voici les calculs des points critiques d'énergies en (eV) dans la structure zinc-blende trouvés pour le matériau quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ mais cette fois si on va varier la concentration on prend pour le premier cas [$x=0.2-y=0.2$] et pour le deuxième cas on prend [$x=0.2-y=0.4$] sont résumés dans le tableau suivant

$Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	E_0 (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_i (eV)	$\epsilon(0)$
[$x=0.2-y=0.2$]	2.25	4.51	5.73	6.91	6.92
[$x=0.2-y=0.4$]	2.20	4.79	5.73	6.77	6.91

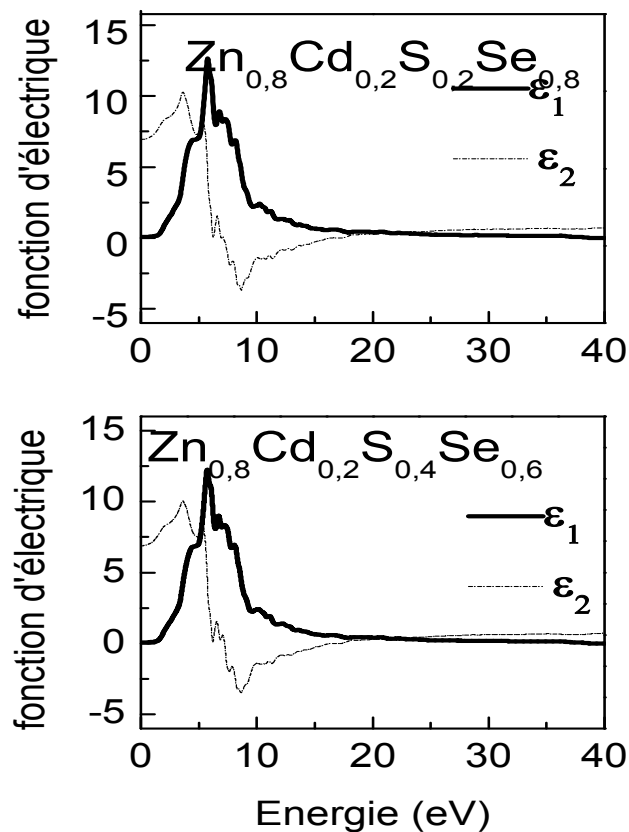


Figure (III-6) :La partie Imaginaire et Réelle de la fonction diélectrique dans la structure zinc blende pour les alliages quaternaires $Zn_{0.8}Cd_{0.2}S_{0.2}Se_{0.8}$ - $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S_{0.2}Se_{0.8}$

III-5-2 L'indice de réfraction :

L'étude de l'indice de réfraction pour les deux concentrations ($[x=0.2-y=0.2]$ et $[x=0.2-y=0.4]$) du matériau quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ nous a donné les résultats suivants :

Voir le **tableau III-2**

D'après ces résultats on peut dire que l'indice de réfraction est presque le même et cela de a la faible différence entre les deux concentrations choisis.

Tableau III-2 : l'indice de réfraction à fréquence nulle pour les deux alliages quaternaires étudiés

$Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	n
$[x=0.2-y=0.2]$	2.61
$[x=0.2-y=0.4]$	2.62

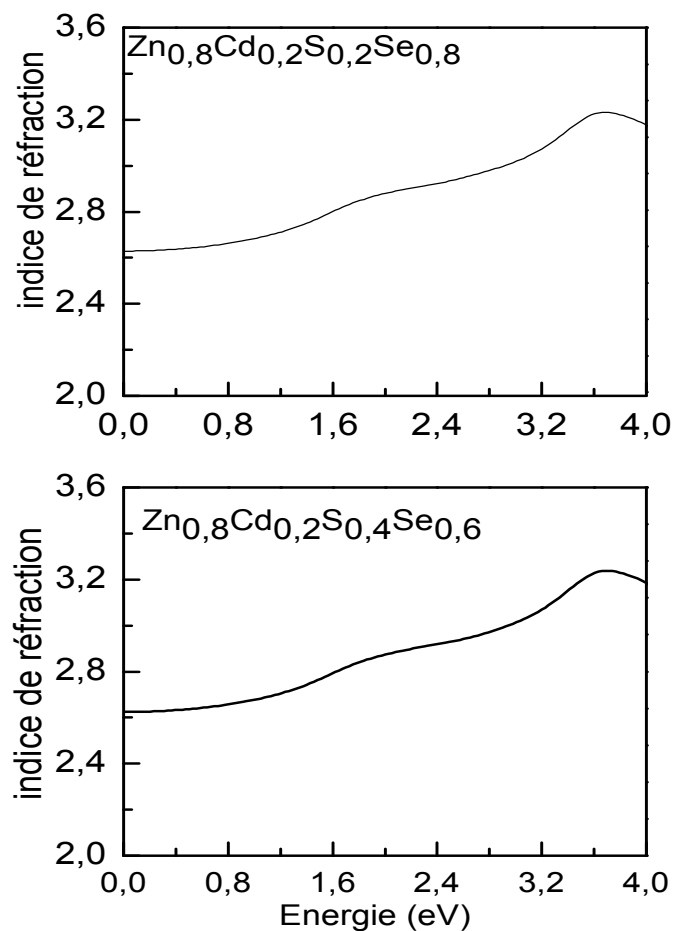


Figure III-7 : L'indice de réfraction pour les deux alliages quaternaires

III-5-3 La Réflectivité :

La réflectivité elle aussi a pris sa part dans notre étude optique pour les deux matériaux quaternaires vue son importance dans la conception des diodes laser qui est le but d'étudier les alliages II-VI

Voici les résultats obtenus par le billet de notre méthode de calcul que des spectres de la réflectivité peut arriver jusqu'à 36.60 eV pour le $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ et 37.04 eV pour le $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ voici les courbes obtenu :

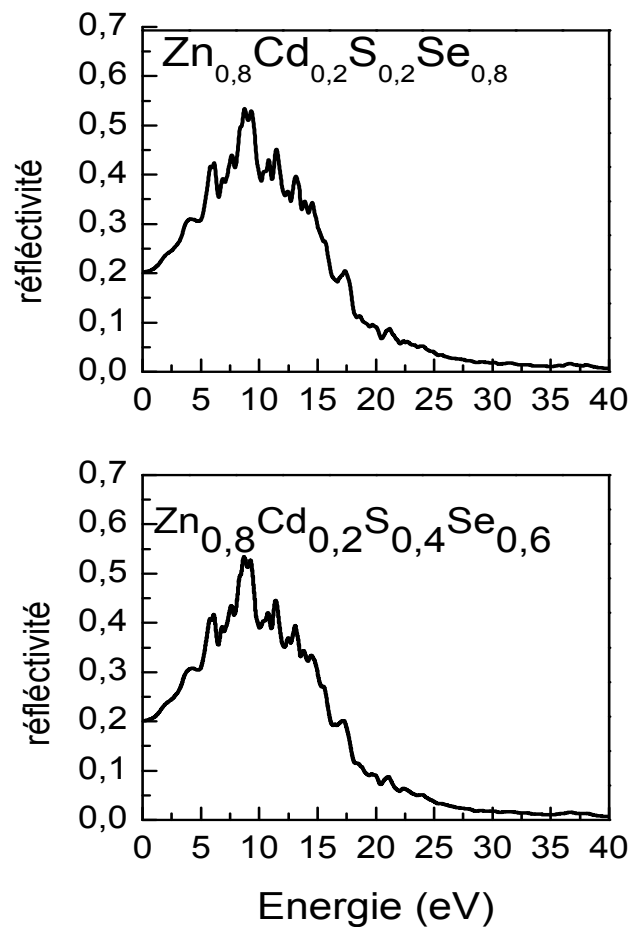


Figure III-8 : La réflectivité pour les deux alliages quaternaires

III-5-4 Le coefficient d'absorption:

Les spectres d'absorption des composés ternaires étudiés sont montrés dans la figure (III-9). L'intervalle d'absorption pour le $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ est entre : 1.41-37.26 (eV) et entre : 1.40-37.15 pour le $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$.

Les longueurs d'ondes qui correspondent à ces seuils d'absorption sont : entre $\lambda_1=878$ et $\lambda_2=33.25$ nm pour le $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$, et entre $\lambda_1=885$ et $\lambda_2=33.33$ nm pour $\text{Zn}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{S}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$.

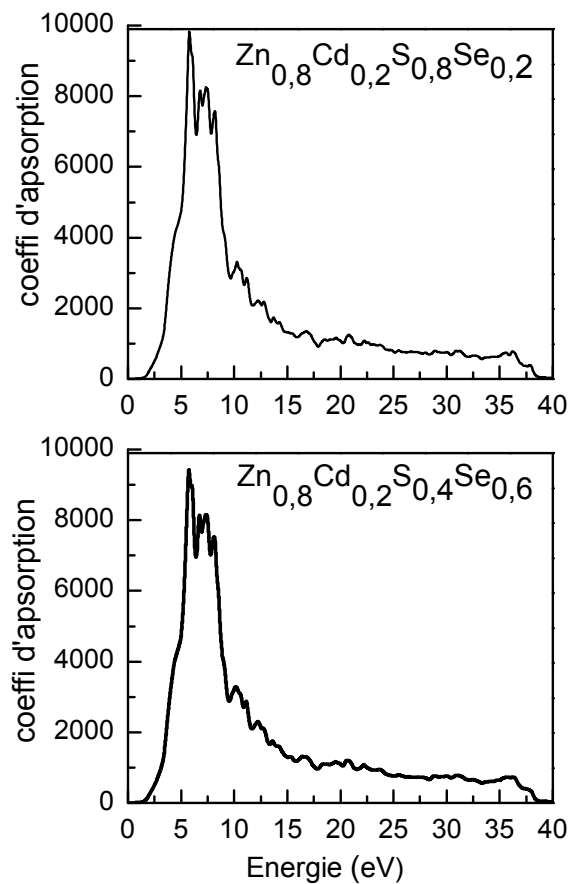


Figure III-9 : Le Coefficient d'Absorption dans la structure zinc-blende pour les deux alliages quaternaires

		ZnS	ZnSe	CdS	CdSe	Zn _{0.75} Cd _{0.25} S	Zn _{0.75} Cd _{0.25} Se	Zn _{0.8} Cd _{0.2} S _{0.2} Se _{0.8}	Zn _{0.8} Cd _{0.2} S _{0.4} Se _{0.6}
Paramètre de réseau a (Å)	Nos résultats	5.301	5.567	5.789	6.01	5.517	5.699	5.6147	5.611
	Expérimentale [18]	5.409	5.668	5.818	6.05	----	5.748	5.710	5.652
	Autre travaux	5.318 ^b	5.681 ^a -5.589 ^b	5.77 ^b	6.05 ^a -6.024 ^b	5.398 Loi de végétard	5.951 Loi de végétard	5.874 ^{Loi de végétard}	5.829 Loi de végétard
B (Gpa)	Nos résultats	86.69	68.11	59.07	52.9	98.6	75.66	63.38	66.2
	expérimentale[18]	77	64.7	62	53				
	Autre travaux	86 ^c	73 ^c -70.12 ^b	68.16 ^b -66.6 ^c	58.1 ^c				
B'	Nos résultats	4.47	3.48	4.42	5.004	2.22	2.36	5.00	3.53
	Expérimentale[18-20]	4.9-3.6	3.8						
	Autre travaux[17]	4.781	3.975	4.44	4.64				
Volume (cm ³)	Nos résultats	148.961	172.529	194.003	217.08	167.922	189.88	177.02	176.65
	Expérimentale [19]	157.55	182.31					1.86.14	180.57
	Autre travaux[19]	157.55							
Volume molaire (cm ³ /mole)	Nos résultats	37.24	43.1429	48.51	49.85	41.98	46.22	44.80	44.18
	Expérimentale [19]	39.39	45.58				47.47	46.54	45.14
	Autre travaux[19]	39.39	45.58				47.66		
Gap direct E(eV)	Nos résultats	2.6	1.7	0.8	0.4	2.61	1.94	2.34	2.10
	Expérimentale[21-20]	3.82	2.87	2.55	1.84				
	Autre travaux[23]	1.85	1.048	0.89	0.33	2.867 Loi de végétard	2.09 Loi de végétard	1.93 Loi de végétard	2.0928 Loi de végétard
Bande interdite	Nos résultats	42.72	40.36	35.17	35.00	43.91	41.71	36.6	37.04
	Expérimentale								
	Autre travaux[17]	38.57	35.00	35.40	28.60				
ϵ_0	Nos résultats	5.51	6.35	4.9	6.06	6.14	7.69	6.92	6.91
	Expérimentale[23-43]	5.00	5.83	5.10	5.88				
	Autre travaux [17-41]	5.06	5.75	5.27	5.61				
n(0)	Nos résultats	2.33	2.49	2.22	2.5	2.5	2.75	2.61	2.62
	Expérimentale[23]	2.22	2.39		2.5				
	Autre travaux [17]	2.25	2.39	2.36	2.22				
λ (nm)	Nos résultats	36.46 < λ <413	45.05 < λ <543	37.38 < λ <457	40.04 < λ <648	34.79 < λ <641	34 < λ <570	33.25 < λ <878	33.33 < λ <885
	Autre travaux [17]	36.05 < λ <335	43.2 < λ <430	43.78 < λ <471	55.65 < λ <685				
couleur		violet	vert	bleu	rouge	rouge	jaune	infrarouge	infrarouge

^b[17] Ref ; ^c[18] Ref

Tableau qui résume la corrélation entre les propriétés optoélectroniques des composés binaires ternaires et quaternaires des composés II-IV

Interprétation :

La corrélation entre les propriétés structurales des composés II-VI nous a permis de conclure que le passage des binaires vers les ternaires et enfin les quaternaires fait varier la valeur des paramètres structuraux et cela dépend de la grandeur de l'atome inclus dans la composition de l'alliage prenant exemple (le paramètre de réseau $a[\text{Å}]$ de $\text{ZnS}=5.301$ si on lui rajoute le Cd donc l'alliage conçu aura un paramètre de réseau $a[\text{Å}]=5.517$). Cette explication est valable pour tous les paramètres structuraux (le bulk, le volume, et le volume molaire) pour le bulk (B) on peut dire aussi qu'il est inversement proportionnel avec le paramètre de réseau (le bulk diminue ce qui confirme la liaison ionique s'éloigne donc faible dureté).

L'étude des propriétés optoélectroniques des composés II-VI nous a permis de faire la liaison entre les paramètres optoélectroniques c'est pour cela on peut donc dire que la variation de la bande interdite des composés binaires est inversement proportionnelle avec la grandeur de l'atome expérimentalement et on a trouvé aussi que le passage vers les alliages ternaires et quaternaires va nous mener à de nouvelles énergies dont les composés binaires ne peuvent pas les atteindre.

La constante optique (ϵ) varie proportionnellement avec le passage d'un alliage vers un autre ce qui nous permet d'atteindre une variété de gammes d'énergie dont un simple composé binaire ne peut pas le voir. Pareil pour l'indice de réfraction.

La corrélation entre les alliages des composés II-VI permet aussi de toucher des différentes gammes de couleur comme le montre le tableau ci-dessus.

Durant ce travail on a étudié les composés II-VI, binaires, ternaires et quaternaires avec la méthode des ondes planes augmentées linéaires FP-LAPW pour étudier leurs propriétés structurales, électroniques et optiques à fin d'avoir une idée sur la corrélation entre les différentes propriétés des composés II-VI ainsi que leurs alliages.

On a calculé les propriétés structurales des matériaux ZnS, ZnSe, CdS et CdSe qui sont en bon accord avec celles trouvées expérimentalement et par d'autres travaux dans la structure zinc-blende et ça a été pour définir l'état fondamentale et d'équilibre avec la méthode FP-LAPW.

Par le biais de ces résultats nous avons montré les gaps de chaque composé ainsi que les alliages ternaires ZnCdS et ZnCdSe aussi leurs valeurs électroniques et optiques nous renseignent sur les applications optiques importantes, nos calculs s'accordent avec d'autres calculs ab-initio ainsi que l'expérimental et cela nous a mené à une conclusion concernant la précision de l'approximation LDA appliquée à ce genre de matériaux.

Les gaps trouvés sont directs et confirment leur application suivant les fréquences d'absorption pour chacun d'eux et par la suite on a fait une corrélation entre les propriétés de ces matériaux II-VI dans la structure zinc-blende ou on a étudié leurs alliages ternaires à base de Soufre et de Sélénium et on a trouvé des résultats qui ont un bon agrément avec celles trouvées par d'autres calculs et si on compare les deux alliages entre eux on peut dire qu'il ont presque le même comportement on peut dire aussi que le Sélénium et le soufre contribuent de la même façon que les alliages quaternaires avec 16 atomes et la variation de la concentration (x-y) ou on a trouvé que cette variation de concentration a mené une variation qualitative et quantitative assez faible et cela dépend des atomes et leurs configurations électroniques, comme les occupations des orbitales dans la dernière couche de valence.

On peut dire aussi que la densité d'état garde toujours la même allure générale pour les composés ZnS-ZnSe-CdS-CdSe ainsi que leurs alliages cités précédemment avec une variation d'énergie. Pour la variation de la concentration on peut dire qu'elle a un effet sur les propriétés structurales et électroniques et cet effet apparaît clairement à chaque fois qu'on fait augmenter la valeur de la concentration.

L'étude des propriétés optiques est basée la fonction diélectrique, qui est la principale composante pour déterminer les autres propriétés optiques tel que l'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction qui sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Les prédictions des propriétés optiques ont pris en considération aussi l'indice de réfraction, la réflectivité du matériau, ainsi que l'absorption vu leurs utilités dans la synthèse des matériaux

citée auparavant ainsi que dans le cas de les exploiter pour la conception des composants électroniques

Les résultats trouvés montrent que les alliages ternaires et quaternaires sont mieux que les binaires et les constantes optiques touchent une large gamme de fréquences

Ce travail permet de connaître les paramètres physiques tel que le paramètre de réseau, le gap d'énergie, les constantes optiques pour les systèmes II-VI et déterminer la différence entre eux.

A la fin de ce travail on peut dire que les résultats obtenus seront certainement exploitables pour l'interprétation des futures données expérimentales et même comparable avec d'autres travaux.

Annexe

I. La théorie de fonctionnel de la densité (DFT) :

Le théorème de la fonctionnelle de densité [1-2] est basé sur celui de Hohenberg et Khon. Ces derniers stipulent que l'énergie totale E , d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron ρ :

$$E=E(\rho) \quad (\text{I.1})$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système, ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental à une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité. Pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E=E(\rho\uparrow,\rho\downarrow) \quad (\text{I.2})$$

ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I.3})$$

$T_s(\rho)$ représente l'énergie cinétique d'une particule unique, $E_{ei}(\rho)$ l'interaction électron ion de type coulombienne, $E_{ii}(\rho)$ provient de l'interaction d'un noyau avec un autre. et $E_H(\rho)$ est la composante de Hartree de l'énergie.

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.4})$$

Si E_{xc} est connu l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{I.5})$$

La densité est calculée sur les états occupés.

$$\rho(r) = \sum_{occ} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{I.6})$$

ϕ_i sont les orbitales pour chaque particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.7})$$

et

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.8})$$

I-2 L'Approximation de la densité LDA:

Le théorème de Hohenberg et Khon a fourni quelques motivations pour l'utilisation des approximations pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonctionnelle de la densité électronique. Kohn et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [3], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec

une énergie d'échange et de corrélation connue exactement.

$$E_{xc}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas où la densité varie fortement, la LDA sous-estime le potentiel pour cela on introduit une deuxième correction c'est la GGA. [4-5],

I-3 La Solution des équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et le plus important les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de KS sont données par : [6]

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{I.10})$$

$\phi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion. Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour le faire, l'énergie peut être réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue, $T_s(\rho)$.

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{\text{occ}} \varepsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)) \quad (\text{I.11})$$

Où la somme est portée sur toutes les orbitales occupées, et r , V_H , et V_{xc} sont données par les équations (I-6), (I-7) et (I-8) respectivement. Dans la plupart des approches pour le calcul de la fonctionnelle de densité (illustré schématiquement dans la figure (I-3)) l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistante sont séparées. Dans ce schéma, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les $C_{i\alpha}$ qui résout les équations à une particule pour une densité de charge fixe. Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de chevauchement, H et S sont construit, et l'équation séculaire [7]

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.12})$$

est résolu à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

I-4- La procédure de Calcul dans la théorie de la fonctionnelle de densité

Les équations (I-6), (I-3) et (I-11) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle self-consistant qui est illustré dans la figure (I-3). En introduisant une densité de départ ρ_{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales et qu'aucune orbitale n'a été oubliée. Une nouvelle densité ρ_{out} est construite de l'équation (I-6), si on n'a pas de convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.13})$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération et α le paramètre de mélange. La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. [8]

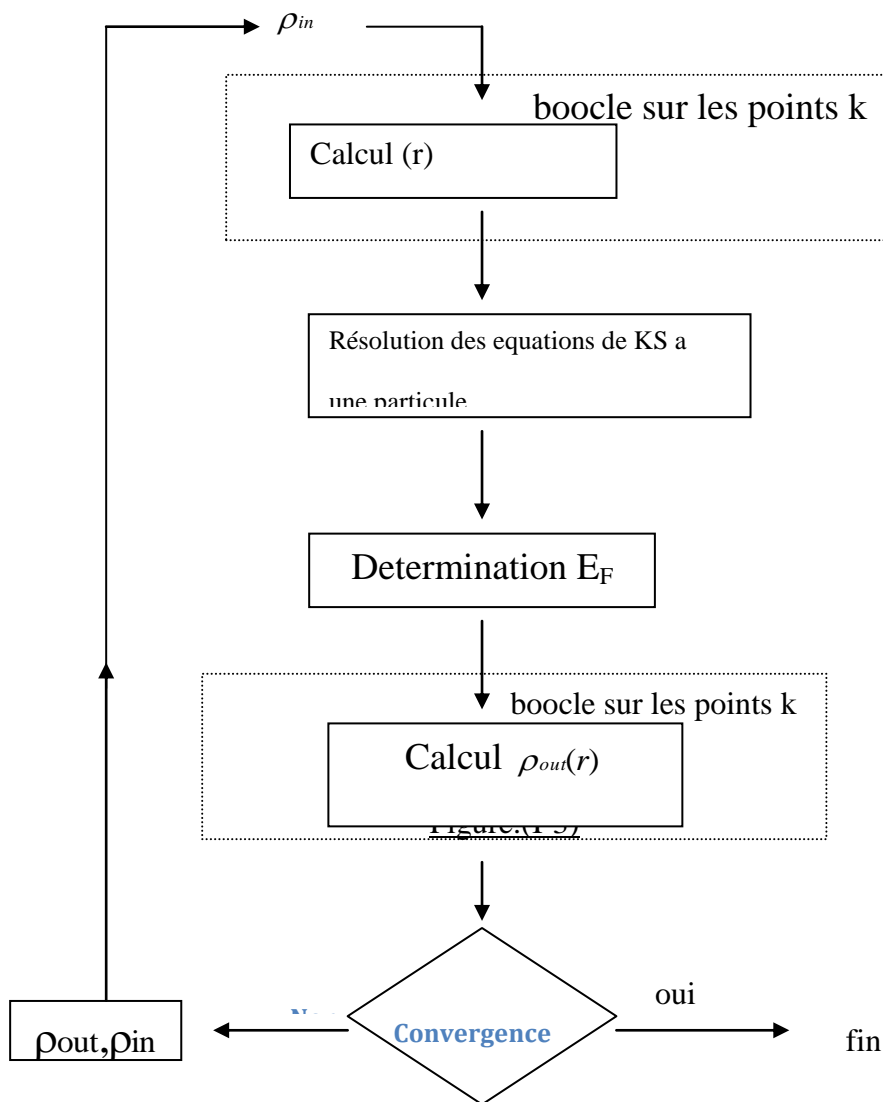


figure (I-3)

II. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électrons et les pseudo-potentiels.[9]

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.[10]

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article. En 1937 [11, 12], il introduisit des ondes planes augmentées (*APW*) [11] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (*APW*) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ✓ Des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ✓ Une région interstitielle restante.

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

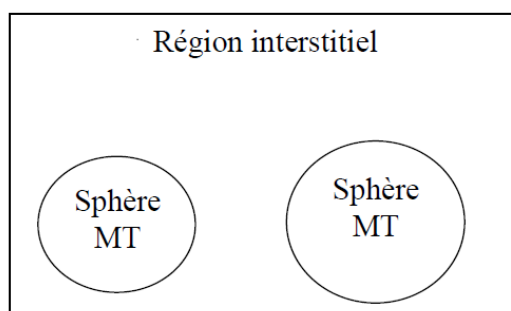


Figure II.1. Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ est la forme

$$\Phi(\mathbf{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} < R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > R_\alpha \end{array} \right\} \quad (II-1)$$

Où : R_α représente le rayon de la sphère *MT* et Ω le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de *Schrödinger* [13] pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [25] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (II-3)$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs [13]:

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G J_l(|K+G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \right\} \quad (II-4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des planes augmentées (*APWs*).

Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode *APW* présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation. Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes [14]. Plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling et par Andersen. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

II.1. Principe de la méthode *LAPW*:

Dans la méthode *FP-LAPW*, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode *APW* et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (II-5)$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (II-6)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, \mathbf{r}) + O(E - E_l)^2 \quad (II-7)$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *FP-LAPW* assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode *FP-LAPW* [15, 16].

II.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode *LAPW*. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part [17]. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (*Local Orbital* : *LO*) sont introduites dans la base *LAPW*. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} (A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})) Y_m^l(r') & r \in S_{\alpha} \\ 0 & r \notin S_{\alpha} \end{cases} \quad (II-8)$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α , Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte.

Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha}$ et $E_{2,l}^{\alpha}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement u_l^{α} sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha, LO}$, $B_{lm}^{\alpha, LO}$ et $C_{lm}^{\alpha, LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur

et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états *p*- et *d*- sont ajoutées, la base augmente de 3+5=8 fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

II.3 La méthode (APW+lo)

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α :

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_m^l(r') & r \in S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (II-9)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO) [18, 19]. Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} (A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_m^l(r') & r \in S_\alpha \\ 0 & r \notin S_\alpha \end{cases} \quad (II-10)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha, LO}$ et $B_{lm}^{\alpha, LO}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

II. Les choix d'implémentation dans la DFT

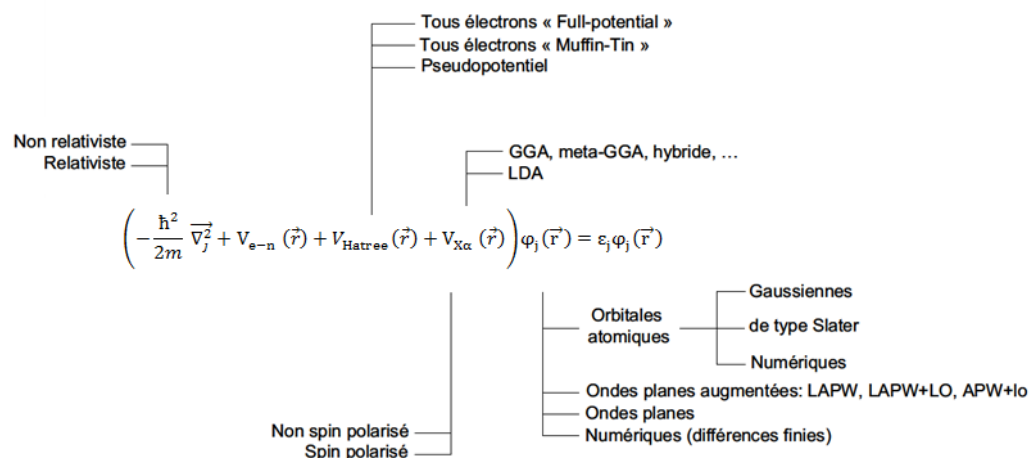


Figure II.2. Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT.

Les choix d'implémentation consistent à définir le traitement de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la nature de la base et du potentiel. Quatre principes généraux doivent être retenus concernant la sélection des caractéristiques d'implémentation :

- 1- L'énergie cinétique peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique améliore les calculs entrepris pour des systèmes comportant des éléments lourds.[21,20]
- 2- Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie.
- 3- Les bases de type « orbitale localisée » ou « orbitales atomiques » (*i.e.* : numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées à la fois pour des systèmes *non périodiques* (molécules) et des systèmes *périodiques*. Les bases d'« ondes planes » sont également utilisées pour traiter les *réseaux cristallins*.
- 4- Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. A titre d'exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification que dans le cadre de l'utilisation d'un « *pseudopotentiel* »

III- Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par **Peter Balha** et **Karlheinz Schwartz** de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de **Vienne** (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par **Balaha**, **Schwartz** et **Luitz** [22]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [23, 24], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont [25, 26]:

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,79, 361,(1926).
- [2] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [4] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [5] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [6] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [7] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992)
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [11] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [12] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [13] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [14] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [16] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [17] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [19] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [20] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [23] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [24] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [25] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [26] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, 1387 (1995).

- [1] Physique des semi-conducteurs – A Chovet & P. Masson
- [2] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [3] S.K. Chang, D. Lee, H. Nakata, A.V. Nurmikko, L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4835.
- [4] : T. Shiosaki, in: J. deKlerk, B.R. McAvoy (Ed.), Proceeding of the
- [5] : IEEE Ultrasonic Symposium, IEEE, New York, 1978, 100 pp.
- [6] : M.J. Weber (Ed.), Handbook of Laser Science and Technology, Vol. III, CRC,Cleveland,
- [7]: II-VI semiconductor compounds, edited by M. Jain (World Scientific Singapore, 1997).
- [8] : Yasuda, I. Mitsuischi, H. Kukimoto, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 57.
- [9] R. W. Birkmine and E. Eser, Annu. Rev. Mater. Sci. 27, 625 (1997).
- [10] S. H. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. B 62, 6944 (2000).
- [11] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [12] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat.Chem And Phys. 68 : 22 (2001).
- [13] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [14] : D. Murnagham, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 (1994), 244.
- [15] : Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, Phys review B Vol52, 3 (1995).
- [16] : J.M.L. Cohen, Phys. Rev. B. 32 (1985) 7988
- [17] : “Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés binaires II-VI, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe et leurs alliages quaternaire ZnCdSSe par la méthode FP-LAPW et EPM “ A-BOUKORTT- these de doctorat 2004
- [18] : Empirical formula relating the bulk modulus to the lattice constant in tetrahedral semiconductors Y. Al-Douri^a H. Abid^b, H. Aourag^c(2003)
- [19] Lattice constants and molar volume in the system ZnS, ZnSe, CdS, CdSe Urte Hotje, Christoph Rose, Michael Binnewies (2003)

Références

- [20] Semi-empirical tight binding modelling of ZnSe and ZnSSe/CdSe heterostructures
- [21] Physical Bowing Parameters of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Ternary Semiconductor from Ab Initio Study (2013)
- [22] Calculation of electronic and optical properties of the quaternary alloys $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ A. BOUKORTT (2003)
- [23] First-principles calculation of the optical properties of zinc-blende $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$, *Physica B* 405 (2010) A. Boukourt, A. Boukourt, S. Berrah, R. Hayn, A. Zaoui,
- [24] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [25] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [26] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970).
- [27] D. Richardson, *J. Phys.: Solid Stat. Phys.* 4, L289 (1971).
- [28] D. Richardson, *J. Phys.: Solid Stat. Phys.* 5, 27 (1972).
- [29] R. Hill, *J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys.* 7, 521 (1974).
- [30] Thèse de Doctorat sur le thème « aspect de modélisation des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs application photovoltaïques »
- [31] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 1698 (1980)
- [32] A. G. Thomson J. C. Wooly, *Can. J. Phys.* 45, 255 (1967).
- [33] S. de Gironcoli, P. Giannozzi and S. Baroni *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66 2116
- [34] M. Yu, C.S. Jayanthi, D.A. Darbold and S.Y. Wu *Phys. Rev. B*, 2001, 64 1652
- [35]] M.-H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* 65, 2352-02 (2002).
- [36] A. Zaoui, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 4025 (2002); E. Pelucchi, S. Rubini, B. Bonanni, A. Franciosi, A. Zaoui, M. Peressi, A. Baldereschi, D. De Salvador, M. Berti, A. Drigo and F. Romanato, *J. Appl. Phys.* 95, 4184 (2004)
- [37] F. Aymerich, *Phys. Rev. B* 26, 1968 (1982).

Références

- [38] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [39] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys.74,3948 (1993).
- [40]]V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36, 9657 (1987).
- [41] : Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **49**,7262 (1994).
- [42] : J. L. Freeouf, Phys. Rev. B **7**, 3810 (1973).
- [43]S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, B.G.Svensson, Phys. Rev. B75(2007)155104.