

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

ADJADJ Aze Eddine

Pour l'obtention du grade de

Docteur es science

Spécialité: Sciences Physique

Option: Physique et Chimie des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques des
alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ par la méthode ab-initio
FP-LMTO.

Soutenu le: 03/02/2016 devant le jury :

Prof BOUHAFS Bachir	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof AMERI Mohammed	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof ZAOUI Ali	U. Djillali Liabès - SBA -	Examineur
Prof DINESH Varshney	U. Devi Ahilya, Khandwa R.C 452001, India	Examineur
Prof BRAHIM Aissa	U. Qatar, PO Box 5825 Doha. Qatar	Examineur
MCA BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examineur

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présenté par: **ADJADJ Aze Eddine**

Pour l'obtention du grade de

Docteur es science

Spécialité: Sciences Physique

Option: Physique et Chimie des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques des
alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ par la méthode ab-initio
FP-LMTO.

Soutenu le: 03/02/2015 devant le jury :

Prof BOUHAFS Bachir	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof AMERI Mohammed	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof ZAOUI Ali	U. Djillali Liabès - SBA -	Examineur
Prof DINESH Varshney	U. Devi Ahilya, Khandwa R.C 452001, India	Examineur
Prof BRAHIM Aissa	U. Qatar, PO Box 5825 Doha. Qatar	Examineur
MCA BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examineur

Je dédier ce travail à, ma Femme,

à mes enfants Amira, Rayan, et charef-Eddine,

à la mémoire de mon Père;

Remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés, Université de Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui se sont intéressés à cette thèse et m'ont apporté leur soutien.

*En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse Monsieur le Pr **Ameri mohammed** de m'avoir proposé ce sujet qui m'a permis d'approfondir mes connaissances, pour m'avoir introduit dans le domaine de la Physique des Matériaux et, par ses précieux conseils d'y avoir suivi et soutenu avec tant d'énergie tout au long de ces années et jusqu'à la dernière minute. Il m'a permis de travailler dans les meilleures conditions tout en me laissant une grande autonomie pour développer mon sujet. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, son aide et son soutien.*

*Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse. Je remercie M^{er}. **DINESH Varshney** de l'université Devi Ahilya, Khandwa R.C 452001, India et M^{er}. **BRAHIM Aissa** de l'université Doha Qatar d'avoir accepté et accompli de manière approfondie la lourde tâche d'examineurs. Je remercie également M^{er}. Pr **Zaoui Ali**, M^{er}. Dr. **Bentouaf Ali** pour avoir accepté d'être examineurs de ma thèse et M^{er}. Pr **Bouhafs Bachir** qui a présidé ce jury.*

Je remercie ma famille de m'avoir toujours encouragé et de croire en moi.

Je suis très fier d'avoir fait face à tant de travail et de privations, rendus possible grâce aux encouragements permanents de ma femme. Je te remercie pour ton soutien, ta présence, ton dévouement et ta générosité. Mes enfants à qui j'adresse une pensée très tendre et à ma mère et mes beau parents que j'adresse un grand remerciement pour leurs soutient.

Je remercie tous mes amis et collègues.

Aze Eddine ADJADJ

Liste des figures

Figure. I.1- Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par TEM.	11
Figure. I.2 - Mailles élémentaires des structures zinc blende et würtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c. A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [111] correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure würtzite	12
Figure I.3- Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p)	13
Figure. I.4- Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p)	14
Figure I.5- Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnO.	16
Figure. 1.6- Première zone de Brillouin d'un cristal de structure Blende et würtzite.	17
Figure I.7- Structure de bandes de ZnO issue de calculs DFT-LDA (à gauche) ; levée de dégénérescence des bandes de valence (à droite)	18
Figure I.8- les deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS.	22
Figure I.9- structures cristallines cubique Rocksalt (B1)	26
Figure II-1 Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).	47
Figure II.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et l=2 (lignes pointillées)	54
Figure II-3 La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0	56
Figure II-4 Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret).	64
Figure III-1 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Zinc-blinde (B_3), würtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la GGA	75
Figure III-2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnO, en utilisant la GGA	75
Figure III-3 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnS dans la structure Zinc-blinde (B_3), würtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la GGA	79
Figure III-4 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnS, en utilisant la GGA	79
Figure III-5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CaO dans la structure Zinc-blinde (B_3), würtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la GGA	82
Figure III-6 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du CaO, en utilisant la GGA	82
Figure III-7 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CaS dans la structure Zinc-blinde (B_3), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la GGA	85
Figure III-8 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du CaS, en utilisant la GGA	85
Figure III-9 La structure de bande électronique de ZnO dans la structure würtzite (B_4) et rocksalt (B_1) calculés par la GGA	88
Figures III-10 Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase würtzite (B_4) avec la GGA.	88
Figure III-11 La structure de bande électronique de ZnS dans la structure würtzite (B_4) et rocksalt (B_1) calculés par la GGA	90
Figures III-12 Densités d'états du ZnS (totale et partielles) en phase würtzite (B_4) avec la GGA.	91
Figure III-13 La structure de bande électronique de CaO dans la structure rocksalt (B_1) calculés par la GGA	92
Figures III-14 Densités d'états du CaO (totale et partielles) en phase würtzite (B_1) avec la GGA	92
Figure III-15 La structure de bande électronique de CaS dans la structure würtzite (B_1) et rocksalt (B_3) calculés par la GGA	94
Figures III-16 Densités d'états du CaS (totale et partielles) en phase würtzite (B_1) avec la GGA.	95
Figure IV-1 Variation de l'énergie totale du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}O$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}O$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}O$ en fonction de	

volume dans la phase (Rocksalt) (B_1) dans LDA	111
Figure IV-2 Variation de l'énergie totale du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}O$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}O$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}O$ en fonction de volume dans la phase (Rocksalt) (B_1) dans GGA	112
Figure IV-3 Variation de l'énergie totale du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}S$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$ en fonction de volume dans la phase (Zinc-Blinde) (B_3) dans LDA	113
Figure IV-4 Variation de l'énergie totale du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}S$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$ en fonction de volume dans la phase (Zinc-Blinde) (B_3) dans GGA	114
Figure IV-5 Variation de paramètre de réseau en fonction de la concentration x pour $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard	116
Figure IV-6 Variation de module de compressibilité en fonction de la concentration x pour $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard	117
Figure IV-7 Structure de bandes du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}O$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}O$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}O$ (rocksalt) (B_1): Au paramètre de réseau à l'équilibre. LDA et GGA	121
Figure IV-8 Structure de bandes du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}S$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$ (zinc blinde) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre. LDA et GGA	122
Figure IV-9 Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ en utilisant l'approximation LDA et GGA	124
Figure IV-10 Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA	124
Figure IV-11 Paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ en utilisant la GGA (carrés pleins) et LDA (cercles pleins)	126
Figure IV-12 Paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant la GGA (carrés pleins) et LDA (cercles pleins)	126
Figure IV-13 La variation de la masse effective des électrons (m^*e) et des trous lourd (m_{hh}^*) et léger (m_{lh}^*) en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ par les approximations LDA et GGA	132
Figure IV-14 La variation de la masse effective des électrons (m^*e) et des trous lourd (m_{hh}^*) et léger (m_{lh}^*) en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ par les approximations LDA et GGA	133

Liste des tableaux

Tableau. I.1 - Electronégativité dans l'échelle de Pauling..	12
Tableau. I.2 - Excès de charge pour les composés ZnB^{VII} ($B^{VI}=O, S, Se, Te$) obtenu par la LDA...	13
Tableau I.3 Quelques propriétés optiques de ZnO	20
Tableau I.4 - Les caractéristiques de différentes structures cristallines de ZnS	22
Tableau III-1 paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a= 0.529177Ået 1Ry =13.605814eV) dans les quatre structure	72
Tableau III-2 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnO dans les structures Würtzite, Zinc-blinde, NaCl, CsCl	74
Tableau III-3 paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a= 0.529177Ået 1Ry =13.605814eV) dans les quatre structure	79
Tableau III-4 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnS dans les structures Würtzite, Zinc-blinde, NaCl, CsCl	80
Tableau III-5 Paramètres constitutifs de CaO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO	83
Tableau III-6 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du CaO dans les structures NaCl, Zinc-blinde, CsCl, würtzite	83
Tableau III-7 Paramètres constitutifs de CaS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO	87
Tableau III-8 Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du CaS dans les structures NaCl, Zinc-blinde, CsCl, würtzite	87
Tableau III-9 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase würtzite de ZnO calculées avec la GGA aux points spéciaux	89
Tableau III-10 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase Rocksalt de ZnS calculées avec la GGA aux points spéciaux	90
Tableau III-11 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase Rocksalt de CaO calculées avec la GGA aux points spéciaux	92
Tableau III-12 Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase Rocksalt de CaS calculées avec la GGA aux points spéciaux	95
Tableau IV-1 Paramètres constitutifs des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO	109
Tableau IV-2 Paramètre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivé de l'alliage ternaire $Ca_xZn_{1-x}O$	110
Tableau IV.3 Paramètre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivé de l'alliage ternaire $Ca_xZn_{1-x}S$	110
Tableau IV-4 Energie du gap du l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ (rocksalt) en fonction de la concentration. E_T^F (eV) : énergie du gap direct, E_R^F (eV) : énergie du gap indirect	120
Tableau IV-5 Energie du gap du l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ (Zinc-Blende) en fonction de la concentration. E_T^F (eV) : énergie du gap direct, E_X^F (eV) : énergie du gap indirect	120
Tableau IV-6 Variation du paramètre de désordre b ainsi que les trois contributions bVD , bCE et bSR en fonction de la concentration x dans l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ (FP-LMTO.LDA+GGA). Toutes les valeurs sont en (eV)	125
Tableau IV-7 Variation du paramètre de désordre b ainsi que les trois contributions bVD , bCE et bSR en fonction de la concentration x dans l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ (FP-LMTO.LDA+GGA). Toutes les valeurs sont en (eV)	125
Tableau IV-8 La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourd (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) du ternaire $Ca_xZn_{1-x}O$	131
Tableau IV-9 La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourd (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) du ternaire $Ca_xZn_{1-x}S$	131

Liste d'abréviations

APW	augmented plane wave (method)
CPA	coherent potential approximation
DFT	density-functional theory
DOS	density of states
FP-LMTO	full-potential linearized Muffin-tin Orbitales (method)
GGA	generalized gradient approximation (in DFT)
HF	Hartree–Fock (approximation; method)
IR	infrared
LCAO	linear combinations of atomic orbitals (method)
LDA	local density approximation (in DFT)
LO	longitudinal optical (phonon)
MT	muffin-tin (geometry; sphere; approximation)
NN	nearest neighbours
NNN	next-nearest neighbours
PAW	projector-augmented-wave (method)
PP	pseudopotential
PW	plane wave(s)
RS	rocksalt (structure)
R.T.	room temperature
VCA	virtual crystal approximation (for alloys)
WZ	wurtzite (structure)
XC	exchange-correlation (energy; potential)
XRD	X-ray diffraction
ZB	zinc blende (structure)
ZC	zone-center (phonon)

Sommaire

Liste des figures	II
Liste des tableaux.	III
Liste d'abréviations.	VI
1 Introduction générale	1
Chapitre I: Les semi-conducteur II-VI	9
Introduction	10
I.1. Semi-conducteur II-VI	10
I.1.1. Structure cristalline	12
I.1.2. Structure électronique	15
I.1.3. Propriétés physico-chimiques des composés II-VI	15
I.1.4. Propriétés optiques	16
I.2. Etude du semi-conducteur hôte	16
I.2.1. L'oxyde de zinc	16
I.2.1.1. Propriétés structurales	17
I.2.1.2. Structure de bandes	19
I.2.1.3. Propriétés électromécanique du cristal de ZnO	19
I.2.1.4. Propriétés optiques et luminescence :	21
I.2.2. Le sulfure de zinc	21
I.2.2.1. Propriétés structurales	22
I.2.2.2. Structure de bandes	23
I.2.2.3. Propriétés optiques	23
I.2.2.4. Propriétés thermodynamique	24
I.2.2.5. Propriétés électriques	24
I.2.3. Chalcogénures des alcalino-terreux	25
I.2.3.1. Structure cristalline	27
I.2.3.2. Structure électronique	27
Conclusion	29
Références	
Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	
Introduction	33
II-1. Équation de Schrödinger.	34
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer	35
II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde	37
II-3.1. Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock.	37
II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction	37
II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock.	38
II-4. Méthodes de résolution en matière condensée	40
II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
II-5.1. Formulation de Hohenberg-Kohn.	40
II-5.2. Description de l'approche Kohn-Sham.	42
II-5.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.	44
II-5.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).	44
II-5.3.2. Approximation du gradient général (GGA).	45
II-6. L'auto-cohérence dans les calculs	46
II-7- La méthode FP-LMTO	48
II-7.1- Introduction	48
II-7.2- Instruction de base	49

II-7.3. Fonctions de base	49
II-7.3. Sphères Muffin-tin	50
II-7.4. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	52
II-7.4.1. Propriétés de base	53
II-7.4.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées	54
II-7.4.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	55
II-7.5. Augmentation dans la méthode.	57
II-7.6. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT).	58
II-7.7. La contribution d'échange et de corrélation	59
II-7.8. Les fonctions d'onde.	60
II-7.9. Calcul de la densité de charge	60
II-7.10. Harmoniques sphériques	60
II-7.11. Augmentation LAPW et LMTO	60
II-7.12. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	63
Conclusion	64
Références	65
Chapitre III : Les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs binaires	68
Introduction	69
III - Les matériaux binaires	69
III-1. Détails de calcul	69
III-1-2. Propriétés Structurales	71
III-1-2-1. Propriétés Structurales de l'Oxyde de Zinc	71
III-1-2-2. Propriétés Structurales de Sulfure de Zinc	76
III-1-2-2. Propriétés Structurales de l'Oxyde de Calcium	79
III-1-2-2. Propriétés Structurales de Sulfure de Calcium	81
III-2. Les propriétés électroniques	83
III-2.1. La structure de bande de ZnO	85
III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de ZnO	87
III-2.1. La structure de bande de ZnS	89
III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de ZnS	91
III-2.1. La structure de bande de CaO	93
III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de CaO	95
III-2.1. La structure de bande de CaS	97
III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de CaS	98
Conclusion	99
Références	100
Chapitre IV : Les propriétés structurales et électroniques des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$	101
Introduction	105
IV-1. Théorie des alliages ternaires	108
IV-2. Propriétés structurales des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$	111
IV-3. Propriétés électroniques des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$	122
IV-4. Paramètre de désordre (Bowling) des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$	129
IV-5. Masse effective	133
Conclusion	138
Références	139
Conclusion générale	141
Annexe	
Publication	

Introduction Générale

Introduction générale

Le développement de nouveaux matériaux électroniques et optoélectroniques dépend non seulement de génie des matériaux à un niveau pratique, mais aussi sur une compréhension claire des propriétés des matériaux. De nouvelles propriétés physiques jusqu'alors inexistantes dans les matériaux massifs et dans les alliages des mêmes matériaux, ont été découvertes. Celles-ci dépendent de plusieurs facteurs, reliés autant aux matériaux constituants qu'aux méthodes de préparation et de traitement, mais surtout à l'existence et l'état des interfaces et aux interactions entre les couches individuelles. La science des matériaux est un domaine de la physique s'attachant à comprendre et décrire les propriétés d'un système en phase solide, liquide ou gazeuse, et à caractériser les transitions entre ces différents états de la matière. L'un des modèles de base permettant de décrire l'état solide est le concept de cristal parfait. En tant que modèle, cette description est une simplification de l'état solide.

Former des alliages, est l'une des façons faciles à modifier artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Donc, il est possible de combiner deux différents composés avec différentes largeurs de bande interdite optique et de rigidités différentes, afin d'obtenir un nouveau matériau avec des propriétés intermédiaires. La connaissance de différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux et leurs diverses applications technologiques a toujours été un domaine d'intérêt à la société scientifique. Le domaine de la matière condensée est extrêmement cultivé depuis la découverte de jonction *pn*. Une des plus grandes réalisations de la matière condensée est le remplacement de plusieurs éléments de circuit par une puce de semi-conducteur unique, appelé circuit intégré. L'utilisation des semi-conducteurs ont amélioré la qualité des appareils électroniques et a également réduit leurs tailles. Les semi-conducteurs et matériaux magnétiques sont les deux principaux piliers de l'industrie électronique et présente un bloc de construction de base des appareils électroniques à l'état solide [1, 2, 3]. Depuis que les semi-conducteurs à bande interdite directe sont exploités pour réaliser des composants optoélectroniques, notamment des émetteurs (diodes électroluminescentes, lasers,...) ou des photodétecteurs, les besoins en matériaux couvrant des gammes de longueur d'onde de plus en plus diverses n'ont fait qu'augmenter. Cela a dynamisé la recherche de nouveaux systèmes de matériaux pour couvrir les gammes de longueur d'onde recherchées. Une contrainte, de nature économique, a imposé

de réaliser les composants sur les substrats des filières technologiques les plus matures (Silicium, GaAs, InP...) pour permettre des développements industriels rapides.

Les semi-conducteurs à grand gap, sont ceux dont l'énergie de la largeur de la bande interdite est élevée. On remarque l'émergence de nouveaux matériaux à large bande interdite ($E_g > 2,5$ eV) en couches minces, pour les applications dans l'optoélectronique (émetteurs de lumière dans le bleu et le proche ultraviolet, écrans plats, détecteurs) et en microélectronique opérant à haute température ou à forte puissance. Cette énergie est reliée directement à l'émission/absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau ou d'un assemblage de matériaux, utilisé pour la réalisation de composants optiques. Ces types de semi-conducteurs présentent des longueurs d'ondes d'émission/absorption typiquement dans la gamme vert/bleu du spectre visible et dans le domaine de longueurs d'ondes plus courtes de la lumière, le violet/ultraviolet. Par exemple, la diode électroluminescente (DEL) bleue est une application bien connue des semi-conducteurs à grand gap. Cependant, en général les semi-conducteurs à grand gap peuvent être définis comme ayant un seuil d'absorption optique fondamentale dont la longueur d'onde soit plus courte que celle de la couleur rouge. Des exemples de composants optique sont : les diodes électroluminescente (DELs), les diodes laser, les photodiodes, les capteurs photoconducteur et les composants pour électromodulation.

Les composants électroluminescents à base de semi-conducteurs sont très petits, très légers, très efficaces et ont des durées de vie très longues comparativement à d'autres sources de lumières [4]. En particulier, les semi-conducteurs à grand gap ont connus une attention importante et continument croissante de la part de l'industrie électronique comme sources optiques pour l'affichage polychrome, pour l'émission de lumière blanche, comme sources de lumière UV et UV/lointain, de diodes laser bleu-violet pour DVDs à haute densité, de composant électronique pour les applications de haute-puissance (haute tension), haute fréquence/haute puissance et de composants robustes dans des environnements difficile comme les hautes températures (quelques milliers de C°) [4].

Les nitrures d'éléments III (GaN , AlN , InN et leurs alliages) constituent une famille de matériaux particulièrement attractifs en vue des applications en optoélectronique, puisqu'ils permettent de former des alliages dont l'énergie de bande interdite couvre tout le spectre visible et même au-delà, de l'infrarouge (0.7 eV) à l'ultraviolet (6.13 eV). De plus, leur structure cristallographique et leur forte ionicité engendrent des anisotropies structurale et

optique, ainsi que l'existence de polarisations spontanée et piézoélectrique : il est nécessaire d'en tenir compte lorsque l'on s'intéresse à l'émission optique de ces composés, caractéristique fondamentale pour leur utilisation comme sources de lumière (diodes laser ou électroluminescentes).

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électro-optiques et de leur application à la réalisation récente de diodes lumière. Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur ces composée et leurs alliages. Les semi-conducteurs II-VI sont largement utilisés dans de nombreux dispositifs optiques et optoélectroniques, d'où leur compréhension est extrêmement importante. Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [5]. En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques.

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. L'interaction de Coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI (anion) très électronégatif, et l'élément II (cation) [6]. La liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire des composée VI-VI (*Si*, *Ge*) qui, elle, est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leur propriétés remarquables : les bonnes (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonne (rigidité faible...). Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison II-VI lui impose, à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations. Ainsi, la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de

détecteurs infrarouge [7]. Les inconvénients de ces matériaux proviennent d'un manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin liée au caractère ionique des liaisons.

L'objet de ce travail est d'y apporter une contribution à la compréhension des propriétés structurales et électroniques dans la théorie à l'échelle atomique des composées semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-x}C$ (les atomes A et B sont en substitution sur le même site) et C étant un sous-réseau parfait (soit cationique soit anionique), le but étant de développer des alliages plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface de ces alliages.

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important est consacré aux semi-conducteurs à large bande interdite pour leurs applications optoélectroniques, les principaux objectifs sont la réalisation de détecteur ultraviolet (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. C'est avec cet objectif que nous avons étudié les composés II-VI à base de ZnO , ZnS , CaO , CaS et leurs alliages ternaires $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$.

L'alliage $Zn-(O, S)$ appartient à la catégorie des semi-conducteurs 1-liaison \rightarrow 1-modes. On théorie, les propriétés structurales et électroniques de $Zn-(O, S)$ et $Ca-(O, S)$ ont été calculées à différentes concentrations avec des cellules optimisées à 8 atomes. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides. Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Mais le développement incessant de l'outil informatique et la capacité des ordinateurs a permis de trouver des résultats qui ont été depuis peu de temps presque impossible de les obtenir.

Ce travail est une contribution à une meilleure compréhension des propriétés physiques, structurales et électroniques des composés binaire et leurs alliages des semi-conducteurs II-VI. Pour pouvoir expliquer les propriétés de ces alliages, nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes. Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la

densité de charge. La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux.

Cette thèse s'articule en quatre chapitres, le Premier offre un aperçu sur les concepts généraux sur les matériaux semi-conducteurs hôtes II-VI, leurs caractéristiques physiques et géométriques selon leur domaine d'application qui vont nous faire comprendre l'origine de la bande interdite.

Le deuxième chapitre, énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus équivoque de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Dans l'étape suivante, nous présentons les deux approches permettant l'application de cette théorie ; La méthode full potential linearized muffin-tin orbital (*FPLMTO*) est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de *Kohn-Sham* dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

Le troisième chapitre nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes. Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge. La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison cristalline.

Dans le quatrième chapitre nous apportons d'abord des précisions sur un ensemble de méthodes et d'approximations utilisées. Dans ce but, nous explorons ensuite les différentes propriétés des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ ainsi que les paramètres de courbures (Bowling), l'effet de désordre et du substrat par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA. Les masses effectives ont été calculées par le moyen de calculs *ab-initio*. Nous utilisons dans ce cas le code *FPLMTO* puis nous analysons les résultats obtenus. Finalement nous clôturons notre thèse par une conclusion générale.

Références

- [1] Semiconductor Heteroepitaxy: Growth, Characterisation and device application, International conference on semiconductor epitaxy, Montpellier France 1995, edited by B. Gil and R-L Aulombard, published by World Scientific.
- [2] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [3] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen, *J. App.Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [4] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72, (1992) 1525.
- [5] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002).
- [6] J.C. Phillips, "Ionicity of the Chiminal bond in crystals", *Rev. Mod. Phy.* 42, 317 (1970).
- [7] C. Vèrié, International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 4-7, 1995; C. Vèrié, *Mater. Sci. Eng.*, B43: 60, 1997; C. Vèrié, 8th International Conference on II-VI Compounds, Aug. 25-29, Grenoble, France, 1997.

Chapitre I

Les semi-conducteurs II-VI

Introduction

Les semi-conducteurs à large bande interdite tels que les II-VI offrent de nouvelles perspectives surtout dans le domaine de l'optoélectronique, une des branches de la recherche sur les propriétés optiques de ces matériaux, qui est consacrée à l'étude des composés II-VI qui font l'objet d'une activité de plus en plus importante. Ces derniers ont un grand gap d'énergie qui permet d'envisager par exemple, la possibilité de fabriquer des sources lasers et des filtres optiques travaillant dans le domaine des courtes longueurs d'ondes (bleu et proche ultraviolet).

Les semi-conducteurs II-VI sont des matériaux formés à partir d'atomes appartenant aux colonnes II (*Zn, Cd, Hg*) et VI (*O, S, Se, Te*) de la classification périodique. Respectivement, chacun d'eux comporte deux et six électrons sur sa couche électronique externe, ils ont donc une valence de quatre. La combinaison des éléments II-VI donne des composés de semi-conducteur à grand gap dont la valeur varie entre 1.5-3.9 eV. Ils sont caractérisés par deux propriétés : gap direct et large sur quoi repose l'essentiel de l'intérêt porté aux semi-conducteurs II-VI. Parmi les matériaux de cette famille, qui présentent des propriétés intéressantes, on peut citer *ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe, et CdTe*, à ceux là s'ajoutent les alliages ternaires (formés de trois éléments) dont la bande interdite peut être modulable, par exemple pour *Hg_{1-x}Cd_xTe* le gap varie de 300 meV *HgTe* jusqu'à 1.5 eV d'où l'origine du développement de *HgCdTe* et son intérêt pour les applications militaire IR et communication optique [1,2].

Les semi-conducteurs II-VI jouent un rôle important dans l'industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique. Des applications de plus en plus nombreuses se confirment tel que la détection IR et nucléaire, les cellules solaires, les transistors, les diodes électroluminescentes et les diodes lasers à courtes longueurs d'onde (bleu et proche UV), les effets non linaires. Parmi toutes les applications spécifiques des semi-conducteurs II-VI à grand gap, la réalisation d'un laser à semi-conducteur émettant dans le bleu est celle qui suscite le plus grand intérêt. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes : couches minces, couches épitaxiales, monocristaux et nanocristaux.

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les matériaux semi-conducteurs II-VI : leurs propriétés structurales, électroniques et, optiques. Nous montrerons ensuite l'intérêt de les réaliser.

I.1. Semi-conducteurs II-VI

I.1. 1. Structure cristalline

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments IV (Si, Ge), aux composés III-V (*AlAs*, *GaAs*, *InAs*, *AlSb*, *AlN*...), II-VI (*ZnTe*, *CdTe*, *ZnSe*, *CdSe*, *ZnS*, *ZnO*...), I-VII (*CuCl*) et même II-IV-V tel (*ZnSiP₂*) ou encore I-III-VI tel (*AgGaS₂*).

A la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites. La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence, dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Les liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [3].

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme. Dans la microphotographie de la figure I.1, prise par TEM (Transmission Electron Microscopy), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité.

Le résultat est un ensemble ordonné, ou localement ordonné, des noyaux d'atomes et d'électrons liés entre eux par des forces principalement coulombiennes. Ces forces sont plus ou moins importantes suivant l'électronégativité des éléments intervenant dans les liaisons, ce qui confère aussi des propriétés mécaniques et électriques au solide cristallisé résultant. On distingue quatre familles de solides cristallins : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires [4].

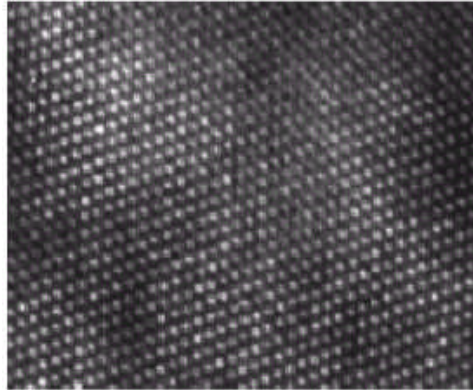


Figure I.1- Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par TEM.[5]

La cristallographie des composés (Métallique et Non-métallique) pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type wurtzite. Ces structures se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes. Elles peuvent aussi former différents polytypes de structures analogues [5], qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action des fortes pressions extérieures, certains de ces composés peuvent acquérir une structure de type (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes. Bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures.

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende et/ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs et HgA est un semi-métal. On limitera l'étude aux composés à base de Zn . La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (La couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB... comme le montre la figure I.2.

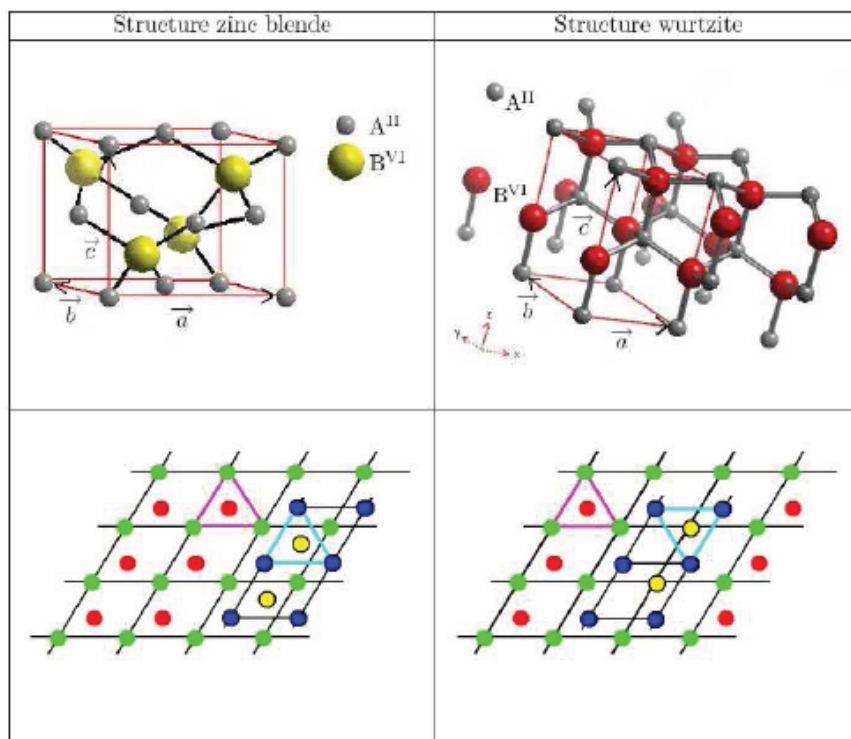


Figure. I.2 - Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a , b , c . A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[111]$ correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure wurtzite.[72]

Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (et vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende et deux types de premiers voisins pour la structure wurtzite, chacun au nombre de 6. ZnS et ZnSe possèdent les deux phases stables à température ambiante. ZnS, ZnSe et ZnTe cristallisent dans la structure zinc blende (groupe d'espace $Fb43M$). ZnO, ZnS et ZnSe cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite (groupe d'espace $P63mc$).

L'ionicité diminue dans la série ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe comme le montre la diminution de la différence d'électronégativité dans la série de 1.1 eV à 0.4 eV dans l'échelle de Pauling (tableau. I.1).

Atome	Zn	Cd	Hg	O	S	Se	Te
E[eV]	1.6	1.7	1.9	3.5	2.5	2.4	2.1

Tableau.I.1 - Electronégativité dans l'échelle de Pauling.

Cette baisse d'électronégativité est visible par la diminution du transfert de charge sur les sites des anions et des cations formant le semi-conducteur II-VI (tableau I.2).

	ZnO	ZnS
Cation	-1.1586	-0.8464
Anion	1.1586	0.8464

Tableau. I.2- Excès de charge pour les composés ZnB^{VII} ($B^{VI} = O, S, Se, Te$) obtenu par la LDA.[5]

I.1. 2. Structure électronique

Les composés ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe sont des semi-conducteurs à gap direct. La bande de conduction est constituée principalement des orbitales 4s et 4p du Zn et appartient à la représentation a_1 du groupe de symétrie tétraédrique T_d . La bande de valence est constituée des orbitales $nsnp$ de l'anion ($n=2, 3, 4, 5$ pour O, S, Se, Te) et appartient à la représentation t_2 pour les composés zinc blende comme ZnTe. Pour ZnO de structure würtzite, la bande de valence subit un splitting supplémentaire dû à la distorsion trigonale en deux niveaux de symétrie a_1 et e respectivement.

La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence telle que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et anti liantes) (Figure I-3).

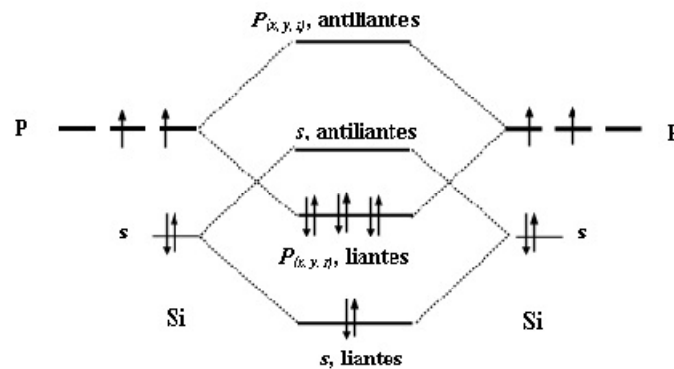


Figure I.3- Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p).[73]

Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s, px, py, pz)) donne naissance aux bandes d'énergie (Figure I-4).

Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti liantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap du semi-conducteur. Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [6]. 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 [7]. La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_1 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (figure I.4) [8].

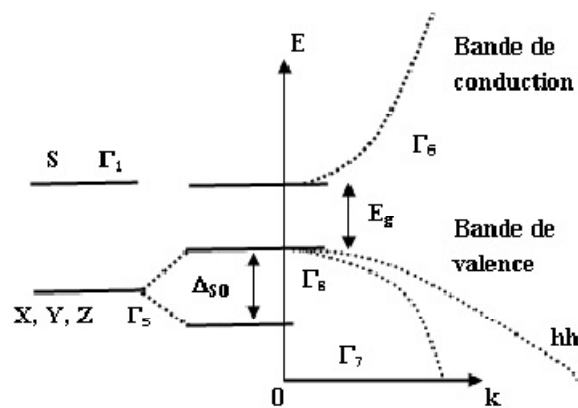
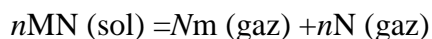


Figure. I.4- Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p).[74]

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

I.1.3. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI :

Les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites ceci est du à la différence des propriétés de leurs éléments constituant ; ces matériaux se dissocient par augmentation de température selon l'équation d'équilibre générale :



Des recherches [5] ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constituant, et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée des molécules diatomiques [1]. Les pressions de vapeur partielles des constituants M(II) et N(VI) sont reliées entre elles par l'équation :

$$K_p = P_M^n P_N^n$$

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction.

I.1.4. Propriétés optiques

Les semi-conducteurs II-VI ont été très étudiés, tout d'abord pour leur intérêt dans le domaine des détecteurs : CdHgTe pour les détecteurs infrarouges, CdZnTe pour les détecteurs de rayon X. Par ailleurs ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans plusieurs domaines. Les matériaux II-VI restent d'actualité pour plusieurs raisons. Sous forme de nanocristaux, ces matériaux à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents. Ils présentent aussi des caractéristiques très importantes leur permettant d'être des candidats pour la conversion photovoltaïque et l'optoélectronique dans le visible. Ils forment une classe de matériaux dont le gap varie de 3.84 eV (ZnS) à 1.44 eV (CdTe) à la température ambiante. Leurs attraits résident dans leurs forts coefficients d'absorption ainsi que leurs faibles coûts de production.

I.2. Etude du semi-conducteur hôte

I.2.1. L'oxyde de Zinc

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV. Ces caractéristiques lui procurent des propriétés physico-chimiques intéressantes à l'échelle nanométrique et en font un candidat idéal pour des applications dans divers domaines, comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique de courte longueur d'onde, grâce à son énergie de liaison excitonique importante à température ambiante ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique.

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Wurtzite dans cette thèse.

I.2.1.1. Propriétés structurales

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Wurtzite figure I.5. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène.

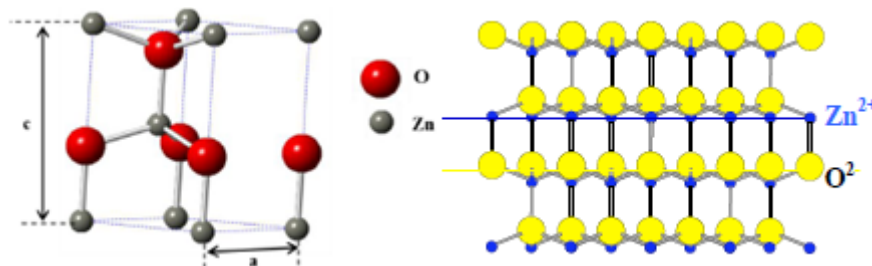


Figure (I.5) Structure hexagonale compacte de type Wurtzite et alternance ZnOZnOZnO.[75]

Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent. De plus la structure wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c . La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+ c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (- c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c , appelée polarisation spontanée, de valeur -0.05 C.m^{-2} [9]. La Figure I.6 montre la première zone de Brillouin associée à la structure wurtzite. La direction ΓA de l'espace réciproque coïncide avec l'axe c de l'espace réel.

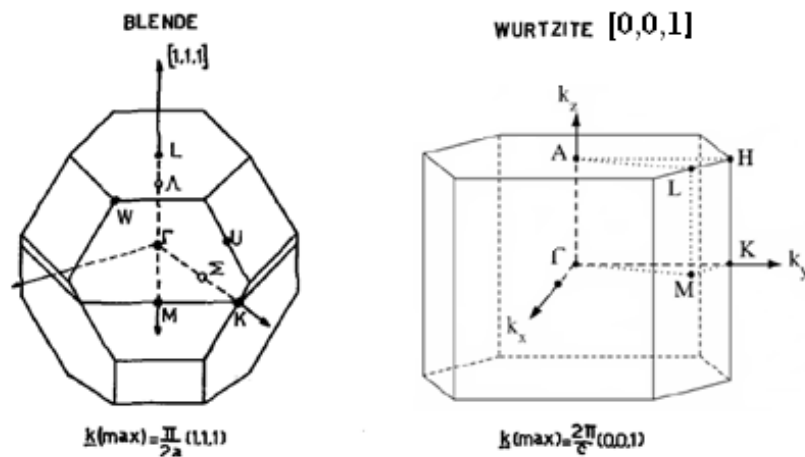


Figure. (1.6) Première zone de Brillouin d'un cristal de structure Blende et wurtzite.[76]

Signalons enfin que ZnO peut se présenter sous les structures blende de zinc et rock-salt ($NaCl$), respectivement dans le cas de films minces de ZnO sur substrat blende de zinc et sous fortes pressions, typiquement 10 GPa [10]

I.2.1.2. Structure de bandes

ZnO est un semi conducteur intrinsèque c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction.

Selon la pureté du matériau, l'écart énergétique de ZnO fait $E_g = 3.36 \text{ eV}$ [11] à température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap. L'oxyde de

zinc de type würtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande de conduction (vide).

La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications. [5,9,12] Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique, ce qui correspond à une transition dans l'UV (369 nm). Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en position interstitielle et les lacunes d'oxygène dans la matrice du ZnO . Dans la structure würtzite, l'abaissement de la symétrie par rapport à la structure zinc-blende est à l'origine de la levée d'une dégénérescence partielle de la bande de valence par l'interaction avec le champ cristallin. En outre, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence entre les deux bandes de valence de plus haute énergie. La figure I.7 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [13], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situées au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.3eV et 3.4 eV [14]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner. [15, 16]

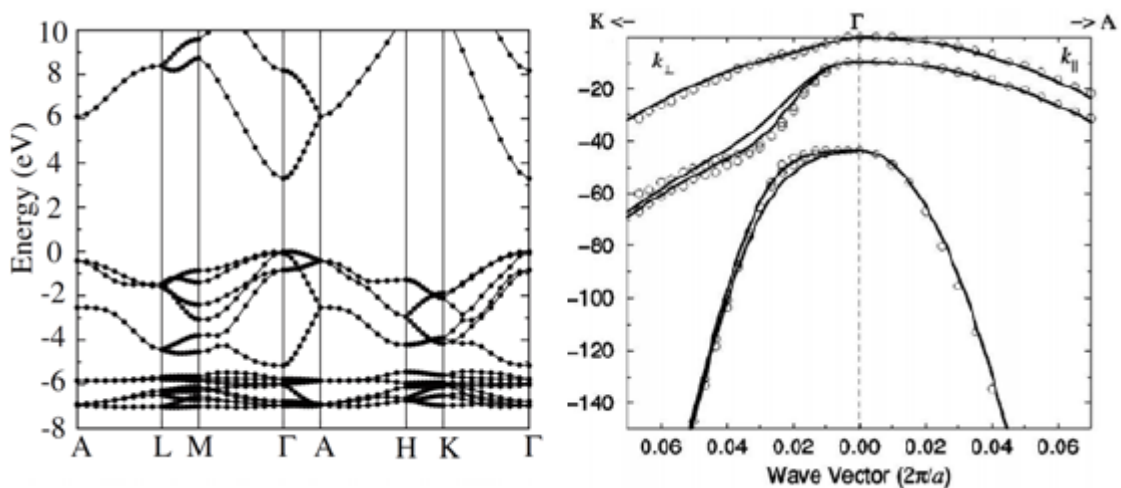


Figure (I.7) Structure de bandes de ZnO issue de calculs DFT-LDA (à gauche) ; levée de dégénérescence des bandes de valence (à droite).[11.13]

I.2.1.3. Propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C^4_{6v} (P63mc) et paramètres de maille $a = b = 0,32495$ nm et $c = 0,52069$ nm. Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52$ C/m² et de $+1,20$ C/m² [17].

I.2.1.4. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [18]. Par ailleurs sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [19,20]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [21]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [22]. Fons et al. [23] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de

liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21meV) [24] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux. Les films de ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire [25], pulvérisation magnétron [26], dépôt par ablation laser (PLD) [27]. Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [28-30]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [31,32].

Pour des films polycristallins de ZnO élaborés par pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium, Wang et al. [33] ont mis en évidence l'apparition de deux bandes situées à 402 et 384 nm. Après recuit à haute température, l'émission violette diminue, alors que celle de bande ultraviolette augmente. Les auteurs expliquent ces résultats par des transitions d'électrons des états de queue de la bande de conduction aux états de queue de la bande de valence pour le violet, et de la transition d'électrons de la bande de conduction à la bande de valence pour l'ultraviolet. B. J. Jin et al. [34] ont déposé, quant à eux, des couches minces de ZnO sur silicium par ablation laser. Ils ont observé que les propriétés de photoluminescences sont liées aux propriétés électriques et à la stœchiométrie des films. L'intensité d'émission croît lorsque la concentration des défauts électroniques augmente et lorsque le nombre de défauts cristallins diminue. Lorsqu'on chauffe ZnO entre 900 °C et 1000 °C, il émet un rayonnement bleu-vert. Ce rayonnement est rouge, si le chauffage a lieu dans une flamme d'hydrogène à 750 °C [35].

Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$
	$\epsilon_{\perp} = 7.8$
Transmittance (visible)	80% - 90%

Tableau (I.3) quelques propriétés optiques de ZnO . [19,20]

I.2.2. Le sulfure de Zinc

Le sulfure de zinc (ZnS) présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques; il entre dans la fabrication de nombreux produits luminescents (fabrication des tubes cathodiques, des moniteurs de PC) et photovoltaïques (panneaux solaires). Le ZnS est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables [36].

Il est souvent utilisé comme semi-conducteur; quand le ZnS précipité est constitué de nano agrégats de distribution mono disperse (1,5 – 2,5 nm), sa conductibilité électrique est de meilleure qualité (sa bande passante est large) [37]. Généralement, selon les propriétés d'usage souhaitées, les particules de ZnS peuvent avoir un diamètre compris entre 1 et 10 μm [38]. A l'heure actuelle, les chercheurs s'investissent en particulier dans les propriétés phosphorescentes pour remplacer par le sulfure de zinc les matériaux radioactifs destinés à la fabrication des aiguilles.

I.2.2.1. Propriétés structurales

Le composé II-VI ZnS cristallise selon deux configurations principales représentées sur la figure I.8 l'une est cubique et l'autre est hexagonale. Le réseau de la blende ZnS (sphalérite, structure cubique) est une variante du réseau du silicium, puisqu'il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un de Zn et l'autre de S , décalés de quart de la diagonale principale (c'est le réseau dans lequel cristallise tous les composés III-V et certains composés II-VI). Le réseau de la würtzite ZnS (structure hexagonale) est constitué de l'alternance de plans de Zn et de S , chacun présentant un arrangement hexagonal des atomes correspondants.

Les défauts de structure, liées à des frustrations du réseau et a des défauts d'empilements par rapport aux structures idéales, ainsi que les impuretés. Les liaisons constituant ces structures sont en grande partie covalentes. Les distances interatomiques r_{ia} dans un réseau cubique et hexagonal sont respectivement données par les équations 2.1 et 2.2 [39].

$$|r_{ia}| = |a| \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$|r_{ia}| = \sqrt{(x^2 + y^2 - xy)|a|^2 + z^2|c|^2}$$

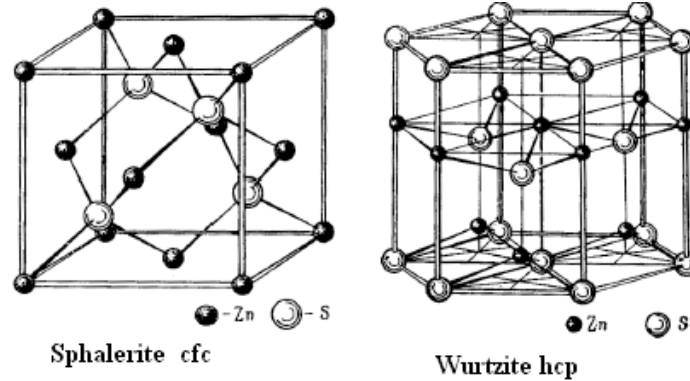


Figure (I.8) les deux structures principales dans lesquelles cristallise le composé ZnS.[77]

Où x , y et z représentent les coordonnées de l'atome dans la maille, ils sont évalués par rapport à l'atome référent (0,0,0). Les constantes a et c représentent les caractéristiques de la maille. Le tableau I.4 archive les valeurs correspondantes pour chaque structure de ZnS.

Structure	Sphalérite	Wurtzite
Caractéristiques de la maille	$a = 5.41 \text{ \AA}$	$a = 3.80 \text{ \AA}$ $c = 6.23 \text{ \AA}$
Cordonnées des atomes	S (0,0,0) Zn (1/4,1/4,1/4)	S (0,0,0) Zn (2/3,1/3,1/2) Zn (0,0,5/8) Zn (2/3,1/3,1/8)

Tableau (I.4) Les caractéristiques de différentes structures cristallines de ZnS [39].

I.2.2.2. Structure de bandes

On rappelle que les structures électroniques de soufre et du zinc sont :

Zinc (Zn): [Ar] 4d¹⁰5s². Soufre (S): [Ne] 3s² 3p⁴.

Les états 3p de soufre forment la bande de valence, les états 5s de zinc constituent la zone de conduction. Le ZnS est un semi-conducteur à gap directe [40] comme le ZnO (figure I.7), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé au point G de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV, lui permet des

transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives.

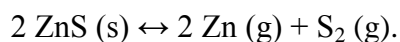
I.2.2.3. Propriétés optiques

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.65$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [41]. Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [40]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa réclament que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapporté. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV [42]. L'indice de réfraction de rang ZnS de 2,41 à 0,5 μm à 2,29 à 1.1 μm . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

I.2.2.4. Propriétés thermodynamiques

Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre. La réaction de formation du composé s'écrit :



La constante d'équilibre de cette réaction K_p s'écrit :

$$K_p = p^2 Zn \cdot p_{S_2}$$

Cette constante d'équilibre est reliée à l'énergie libre par :

$$K_p = \exp (-\Delta G^\circ)/KT \text{ où } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

H° et S° sont donné expérimentalement par :

ΔH° (298°C) de ZnS (β) = 48.5 Kcal/mol, ΔH° (298°C) de ZnS (α) = 45.3 Kcal/mol, ΔS° (298°C) de ZnS (α) = 13.8 Kcal/mol.

I.2.2.5. Propriétés électriques

En général, le ZnS est un semi conducteurs de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS et possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, etc..., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. Le ZnS non dopé a une résistivité très élevé ($\sim 70000 \Omega.cm$). Olsen et al. [43] ont trouvé une résistivité plus faible que $0.64 \Omega.cm$ en couches minces. Le ZnS peut être dopé soit un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [43,44]. La mobilité des électrons est supérieure ($750cm^2/V.s$), la mobilité des trous est considérablement inférieur ($10 cm^2/V.s$).

I.2.3. Chalcogénures des alcalino-terreux

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semi-conducteurs qui, par certaines de leurs propriétés, peuvent se comparer aux semi-conducteurs III-V (GaAs-InP). Jusqu'à présent, leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge, et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques, ainsi à la réalisation des composants électroluminescents et optoélectroniques. Ces composés se distinguent des autres semi-conducteurs par leurs capacités à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée [45-48]. On peut ainsi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs.

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C(O, S, Se, Te) forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de calcium (CaX) qui fait le sujet d'étude de

plusieurs travaux de recherche, soit mesures expérimentaux ou calculs théoriques. La famille des chalcogénures de calcium est devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, dans ces dernières décennies. Leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul aux conditions nulles et sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression). Dans la littérature, on trouve moins de résultats expérimentaux concerne ces propriétés

La structure électronique de ces matériaux présente en effet un certain nombre de particularités que l'on ne retrouve dans aucune autre famille de semi-conducteurs : large gamme de bande interdite, existence des transitions électroniques (métal/semi-conducteur et gap direct/indirect), effet de résonance spin-orbite, effets spécifiques liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc.

Les chalcogénures de calcium sont des composés semi-conducteurs II-VI à base de Calcium, ont un gap énergétique variant de 1.53 eV (*CaS*) à 2.89 eV (*CaTe*) ; ce qui donne à ces composés une grande application dans la fabrication des diodes lasers (DLs) [49]. Comme les sels de plomb, les chalcogénures de calcium *CaX* ($X = O, S, Se$ et Te), ainsi que d'autres chalcogénures alcalino-terreux cristallisent dans la structure *NaCl* à température et pression ambiante. Ils sont technologiquement des matériaux importants, pour leurs applications dans le domaine des dispositifs luminescents, l'imagerie infrarouge, et les dispositifs sensibles [50-52]. Les propriétés optiques de ces composés leurs confèrent diverses applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique. D'autres composés de trois et quatre éléments, employés dans la fabrication de diodes lasers, constituent aussi des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs ternaires et quaternaires.

I.2.3.1. Structure cristalline

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

Comme la plus part des chalcogénures des alcalino-terreux, les chalcogénures de calcium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium *NaCl* (B1) (rocksalt), appelée *halite*, et

le chlorure de césium $CsCl$ (B2). Pour le sulfure de calcium on peut aussi trouver la structure Zinc blende (B3) et wurtzite (B4). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, on observe une transition de la structure tétraédrique à la structure $NaCl$.

Dans cette structure (exemple le cas de CaS les atomes de soufres constitue un réseau cubique à faces centrées et les atomes de calcium occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube). Les paramètres de mailles de CaO et CaS à l'état massif est, $a = 4.805\text{\AA}$ [53] et $a = 5.689\text{\AA}$ [54] respectivement. L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure rocksalt. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.9). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie. La première zone de Brillouin pour la structure $NaCl$ à la forme d'un octaèdre tronqué.

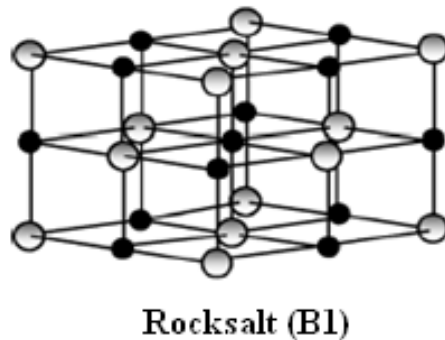


Figure (I.9) Structures cristallines cubique Rocksalt (B1).[53]

La phase B1 est constituée d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure, placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m$ de numéro 225. Le réseau de bravais de cette structure est cubique à faces centrés (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [55]:

$Cl : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$Na : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (0, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, 0)$.

I.2.3.2. Structure électroniques

Un aperçu de la littérature indique que les propriétés électroniques ont été largement étudiées pour la phase B1 du CaX . L'intérêt des chercheurs est adressé à la détermination de la structure de bandes pour déterminer la nature du matériau (conducteur, semi conducteur ou bien isolant), la nature du gap et leur valeur d'énergie. G. A. Saum et E. B. Hensley [56] ont déterminé expérimentalement l'énergie du gap des trois composés sulfure, sélénure et tellure de calcium sans déterminé leur nature. Y. Kaneko et al [57,58] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction $\Gamma-X$ pour le CaS et un gap direct suivant la direction X pour le $CaSe$. M. S. Jin et al. [59] et J. G. Zhang et al. [60] ont donné un gap indirect $\Gamma-X$ et un gap direct $\Gamma-\Gamma$ pour le sulfure de calcium respectivement. Le calcul de la structure de bandes effectué par R. Pandey et al. [61] a donné un gap direct $\Gamma-\Gamma$ pour le CaS et le $CaSe$. Z. J. Chen et al. [62] et F. Marinelli et al. [63] ont trouvé aussi un gap direct $\Gamma-\Gamma$ pour le CaS et le $CaSe$ respectivement. Par contre, les calculs effectués par W. Y. Ching et al. [64] pour le CaS , et les calculs de M. Dadsetani et al. [46] et Z. Charifi et al. [66] pour le CaS et $CaTe$ ainsi que celui de R. Khenata et al. [67] pour le $CaSe$ et le $CaTe$, ont montré que ces matériaux son caractérisés par un gap indirect suivant la direction $\Gamma-X$.

D'après nos connaissances, il n'y a aucun travail expérimental disponible concernant les propriétés élastiques de la famille des chalcogénures de calcium. La majorité des calculs théoriques ont été faits à pression nulle et seulement pour la phase B1 [68,69,70]. Z. Charifi et al. [66] et D. Vershney et al. [71] ont calculé les modules d'élasticité C_{ij} , le module de compression B et le module de cisaillement G à pression nulle et sous l'effet de la pression hydrostatique des trois composés.

Conclusion

Parallèlement à l'étude des matériaux, une étape de modélisation s'avère indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et pour guider les expérimentateurs dans leur recherche de matériaux toujours plus performants. Sur le plan théorique, il s'agit d'apporter un éclairage au niveau fondamental sur les matériaux en relation avec les propriétés physiques au moyen d'étude ab-initio dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Références

- [1] Thierry Cloitre. Thèse de doctorat d'Etat, Université de Montpellier II (1992).
- [2] P. Baranski, V. Klotekov, I. Potykerich, "Electronique des semi-conducteurs", ED, Mr. Moscou (1978).
- [3] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, J. D. N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Journal of Pure and Applied Chemistry* (1994) 66,8, 1739.
- [4] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, 1996. ISBN: 2-225-85124-7.
- [6] A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New-York/London (1972).
- [7] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [5] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [9] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». *physica status solidi (b)* 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27).
- [10] L. Gerward, and J. S. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* 2, 233 (1995).
- [11] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N.
- [12] U. Rössler, *Phys. Rev.*, (1969), **184**, 733.
- [13] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G., Van de Walle, *Phys. Rev. B*, (2000), **61**, 15019.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* **80** (2002) 3518.
- [15] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [16] C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, (1950), **18**, 69.
- [17] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, (1998), **1**, 181.
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [19] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, **16** (1999) 146.
- [20] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [21] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1193
- [22] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, **B169** (2000) 59.
- [23] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* **201-202** (1999) 627
- [24] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, **79** (2001) 943.
- [25] Y. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao. *J. App. Phys.*, **84** (1998) 3912.
- [26] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materails*, **26** (2004) 23.
- [27] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, *Thin soild films*, **366** (2000) 107.
- [28] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, **103** (1997) 459.
- [29] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, *App. Phys. Lett.*, **75**(1999) 2761.
- [30] G. Changxin, F. Zhuxi, and S. Chaoshu, *Chin. Phys. Lett.*, 16 (1999) 146.
- [31] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigtet, *App. Phys. Lett.*, **68** (1996) 403

- [32] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.*, **54** (1992) 35.
- [33] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, **201** (2002) 123.
- [34] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, *S. Im. Mat. Sci & Eng.*, **B71** (2000) 301.
- [35] J. Jousset-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [36] P. Pascal. *Nouveau traité de chimie minérale-Sulfure de zinc*, volume V. Masson et Cie, Paris, 1962.
- [37] N. Kumbhojkar, V. V. Nikesh, and A. Kshirsagar. Photophysical properties of ZnS nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 88(11) :6260–6264, 2000.
- [38] M. Bredol and J. Merikhi. ZnS precipitation: morphology control. *Journal of Materials Science*, 33 :471–476, 1998.
- [39] B. Frere. Rapport de cristallographie : Etude de structure cristalline à l'aide du logiciel crystalmaker. Rapport de stage, Université de Liège, Belgique, 2004.
- [40] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [41] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 468 (2004) 43.
- [42] F. Gode, C. Gumus, M. Zora *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 136–141.
- [43] L.C. Olsen et al, « Vacuum evaporated conducting ZnS films, » *Appl. Phys. Lett.* Vol.34, 8, pp. 528-529, 1979.
- [44] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x), *J. Appl. Phys.* No. 10, pp. 4487-4490, 1974.
- [45]. R.P. Rao, *J. Mater. Sci.* 5 (1986) 3357.
- [46]. J. Versluys, D. Poelman, D. Wanters, R.L.V. Meirhaeghe, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 5709.
- [47]. A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134109.
- [48]. S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Applied Surface Sciences* 244 (2005) 469.
- [46] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater. Sci.* 45 (2009) 315.
- [50] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1991) 211.
- [51] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, *Phys. Stat. Sol.* 89 (1978) 663.
- [52] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G.Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [53] *Inorganic Crystal Structure Database*, Version 1.3.3, ICSD 75785, Fachin formations zentrum Karlsruhe, Germany & The National Institute of Standards and Technology, USA, 2005.
- [54] H. Luo, R.G. Green, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **50**, 16232 (1994)
- [55] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [56] G.A. Saum, E.B. Hensley, *Phys. Rev. B* 113 (1959) 1019.
- [57] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* 86 (1988) 72.
- [58] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, *J. Soc. Japan* 52 (1985) 4385
- [59] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) 692.
- [60] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 411.
- [61] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4976.
- [62] Chen Z J, Xiao H Y and Zu X T, *Physica B* 391 (2007) 193.
- [63] F. Marinelli, H. Dupin, A. Lichanot, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1707.
- [64] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1596.

- [66] Z. Charifi, H. Baaziz, F El Haj Hassan and N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4083-4092.
- [67] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, D. Rached, M. Driz and B. Bouhafs, *Physica B* 371 (2006) 12–19.
- [68] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 115203.
- [69] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 430.
- [70] G. K. Straub and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 10325.
- [71] D. Vershney, V. Rathore, R. Kinge and R. K. Singh, *J. Alloys and Compounds* 484 (2009) 239-245.
- [72] R. Glosser, J. Kinoshita and B. Rennex, *Phys. Rev. Lett.* 33, 1027 (1974); W. E. Spicer and G. J. Lapeyere, *Phys. Rev.* 139, A565 (1965).
- [73] C. Ohler, C. Daniels, A. Förster and H. Lüth, *Phys. Rev.* B58, 7864 (1998).
- [74] Y. Fu and M. Willander Wen la Xu, *J. Appl. Phys.* 79, 3103 (1996); C. -Y. Mou and J. W. P. Hsu, *Phys. Rev.* B53, R7610 (1996); K. Pressel, S. Nilson, R. Heitz, A.
- [75] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.*, (2007), **90**, 062104.
- [76] M. BALKAN. « STRUCTURE De BANDE DES COMPOSES II-VI » *J. Phy. Colloque C* 3, supplément au n° 5-6, Tome 28, mai-juin 1967, page C 3-36.
- [77] Hadis Morko ç and Ümit Özgür. *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology.* Wiley-VCH, Weinheim, 2009

Chapitre II

*La Théorie de la Fonctionnelle de la
Densité*

En physique comme en toute autre science, la logique seule ne règne pas, il y a aussi la raison.

*Max Planck
1858-1947*

Introduction :

Les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux permettent d'analyser des cristaux dans des conditions de haute température et de haute pression. En effet, les techniques expérimentales ne peuvent pas déterminer toujours toutes les variables en jeu qui déterminent les phénomènes étudiés. Depuis, la simulation numérique joue un rôle fondamentale dans la recherche en physique et chimie, et en particulier dans la compréhension des systèmes étudiés. Elle se situe en effet idéalement entre les techniques expérimentales et les approches théoriques (empirique ou semi-empirique), assurant le lien entre les deux. Les études théoriques permettent alors de compléter et autoriser de ce fait la compréhension avec les résultats expérimentales et également d'interpréter les phénomènes observés.

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab-initio* reposant sur la DFT, a été appliquée avec succès au début des années 80 à des petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi-conducteurs (diode à base de semi-conducteurs III-V [1]). Aujourd'hui la puissance de calcul disponible permet d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

La force et l'intérêt des différentes méthodes de simulation numérique repose donc sur un degré d'abstraction et une simplification qui permettent d'accéder simultanément aux grandeurs microscopiques qui gouvernent les phénomènes étudiés dans des temps raisonnables. Les simulations numériques, en générale, peuvent être utilisées pour valider une théorie ou un modèle analytique; et faire des prévisions sur des phénomènes qui ne sont pas accessibles aux expériences (par exemple à cause des conditions extrêmes de température ou pression, des temps trop longs ou trop courts) ou aux modèles théoriques analytiques à cause de la complexité des systèmes étudiés.

L'objectif des études *ab-initio* est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Dans ce deuxième chapitre, nous expliquerons comment la fonction d'onde électronique peut être calculée dans le cas d'un système appelé cristal. Le modèle à particules indépendantes sera utilisé et les orbitales cristallines seront obtenues par une méthode dite *ab initio* Hartree-Fock. Nous utiliserons aussi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés. Nous détaillons ensuite les différents niveaux d'approximations physiques (approximation de Born et Oppenheimer, expression approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation) et numériques (échantillonnage de la zone de Brillouin, énergie de coupure) qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présentons brièvement son implémentation dans un code FP LMTO (full potentiel liniaire muffin-tin orbital) en insistant sur les paramètres contrôlant la précision des résultats.

II-1. Équation de Schrödinger

La caractérisation des propriétés d'un matériau est une conséquence directe des fonctions d'ondes, états quantiques et niveaux d'énergie qui peuvent occuper les électrons d'un solide.

L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.1)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, et E est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de cette équation ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïde. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

$$H = T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu} + V_{ext} \quad (1.2)$$

avec, en notant \mathbf{R}_j la position du $j^{\text{ème}}$ nucléon et \mathbf{r}_k celle du $k^{\text{ème}}$ électron :

- $T_{nu} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{R_j}^2$: terme cinétique nucléaire ;
- $T_{el} = -\sum_k \frac{1}{2m_e} \nabla_{r_k}^2$: terme cinétique électronique ;
- $V_{nu-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}$: interaction coulombienne entre nucléons ;
- $V_{el-el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k>k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}$: interaction coulombienne entre électrons ;
- $V_{el-nu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_j|}$: interaction coulombienne électron-nucléon ;
- V_{ext} : potentiel extérieur éventuel, supposé nul dans la suite.

La recherche des états stationnaires conduit alors à l'équation aux valeurs propres

$$H\Psi = (T_{nu} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu} + V_{nu-nu})\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

La fonction d'onde dépend des degrés de liberté des nucléons $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ et de ceux des électrons $\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$. En supposant qu'on la connaisse exactement, on peut en principe déterminer toutes les propriétés du système, en particulier son énergie

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.4)$$

L'un des problèmes principaux de la théorie microscopique de la matière condensée consiste à résoudre cette équation pour un ensemble de particules en interaction : les noyaux, particules lourdes chargées positivement, et les électrons, particules légères chargées négativement.

II-2. Approximation de Born-Oppenheimer

Le but de cette approximation est de séparer les variables ioniques et électroniques. Cette approximation est aussi appelée approximation adiabatique, elle consiste à négliger le déplacement des ions (masse importante et déplacement lent par rapport à l'électron) devant

celui des électrons (masse négligeable devant celle de l'ion). Compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons et donc de la différence d'échelle de temps entre mouvements électroniques et nucléaires, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique.

Dans un premiers temps, on ne considère que les termes du Hamiltonien contenant des variables électroniques. La fonction d'onde électronique est solution de l'équation aux valeurs propres

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nu})\Psi_{el}(\{r\}, \{R\}) = E_{el}(\{r\}, \{R\})\Psi \quad (1.5)$$

Pour une position $\{R\} = \{R_1, \dots, R_N\}$ des nucléons à l'instant t , on développe la fonction d'onde, en notant α les états électroniques et β les états nucléaires, sous la forme

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \sum_{\alpha} \Psi_{nu,\alpha}(\{R\})\Psi_{el,\alpha}(\{r\}, \{R\}) \quad (1.6)$$

En multipliant à gauche l'équation (1.3) par $\Psi_{el,\alpha}^*$ et en intégrant sur les degrés de liberté électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger pour les états nucléaires

$$[T_{nu} + V_{nu-nu} + E_{el}] \Psi_{nu,\alpha} + (\Delta H_1 + \Delta H_2) \Psi_{nu,\alpha} = E_{tot} \Psi_{nu,\alpha} \quad (1.7)$$

Avec

$$\Delta H_1 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j}^2 \Psi_{el,\alpha}) d\tau$$

et

$$\Delta H_2 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} (\int \Psi_{el,\alpha}^* (\nabla_{R_j} \Psi_{el,\alpha}) d\tau) \nabla_{R_j} \quad (1.8)$$

Le terme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ couple les états électroniques aux états vibrationnels.

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] consiste à le négliger dans l'équation (1.7) : on peut en effet montrer qu'il se comporte en $m/M_j \ll 1$ par rapport aux autres termes du hamiltonien : les électrons sont en effet beaucoup plus légers que les nucléons. Cette approximation est utilisée pour déterminer la structure électronique et vibrationnelle des systèmes étudiés. Les électrons et les nucléons sont découplés. L'énergie totale du système se

décompose en une partie purement nucléaire et une partie électronique. On l'écrit sous la forme

$$E_{tot} = E(\{R\}) = E_{nu}(\{R\}) + E_{el}(\{R\}) \quad (1.9)$$

On parle pour le terme potentiel de l'énergie totale de surface d'énergie potentiel de Born-Oppenheimer. On peut noter que :

- Le terme V_{nu-nu} ne dépend que de la position des nucléons et n'agit pas sur les niveaux électroniques : pour une question fixée des nucléons, il est donc constant.
- Le terme V_{el-nu} est vu par les électrons comme un potentiel fixe, que l'on peut considérer comme extérieur.

II-3. Les approximations basées sur la fonction d'onde

II-3.1 Méthodes de Hartree et de Hartree-Fock

II-3.1.1. L'approximation des électrons sans interaction

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, le hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree [3] consiste à modéliser l'interaction de coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (1.10)$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\Psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{él}} \psi_i(r) \quad (1.11)$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.12)$$

Le potentiel de Hartree dépendant l'orbitale ψ_i , la résolution de l'équation (1.12) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction.

II-3.1.2. L'approche de Hartree-Fock

Appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [4,5], on ne fait aucune approximation sur le hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater [6]

$$\Psi_{el}(\{r\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli [7]. La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit

$$E_{HF}(r) = \langle \Psi_{el}(\{r\}) | H | \Psi_{el}(\{r\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.14)$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{el-nu}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock [8], qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde ψ_i

Pour déterminer les fonctions (r) , on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde

$$\delta \left(E_{HF}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (1.16)$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} , ce qui conduit aux équations monoélectroniques de Fock

$$\left[T_{el} + V_{el-nu} + V_{Hartree} + V_{Fock}(\{\psi(r)\}) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.17)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r)^* \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock} = - \left[\sum_j \int dr' \psi_i(r') \psi_j(r')^* \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{array} \right. \quad (1.18)$$

ou l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (entre le terme de Hartree et le terme de Fock).

Cette approche comporte des approximations souvent inacceptables comme l'absence de corrélations entre électrons de spin opposés : la probabilité de présence d'un électron en r dépend de celle des autres électrons en r' . Du fait de la structure particulière de la fonction d'onde dans l'approximation de Hartree-Fock, ces corrélations ne sont pas bien décrites. Par construction, l'énergie obtenue E_{HF} est toujours surestimée. Pour y remédier, il faut ajouter des degrés de liberté supplémentaires à la fonction d'onde.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on dispose donc jusqu'ici d'une méthode d'approximation de la fonction d'onde, cherchant à prendre en compte du mieux possible les effets physiques pour se ramener à un problème mono-électronique que l'on sait a priori mieux résoudre. Cependant on a pu constater que l'on est vite limité via cette approche.

II-4 Méthodes de résolution en matière condensée

Actuellement, en matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées. En revanche, deux voies de recherche ont permis des avancées significatives. La première est une approche empirique qui consiste à approximer le Hamiltonien par des paramètres ajustables, puis à les optimiser en fonction des observables pertinentes. En physique, c'est la méthode des liaisons fortes; en chimie c'est la méthode de Hückel [9]. Cette approche a pour avantage de pouvoir identifier directement l'effet de chaque terme du Hamiltonien (puisque'ils sont contrôlés à l'entrée) et de modéliser des systèmes à plusieurs millions d'atomes. Cependant la phase d'ajustement nécessite une bonne connaissance préalable du système étudié.

La deuxième voie de recherche, adoptée dans cette thèse, consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher au Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques *ab initio* basées sur la DFT, qui utilisent comme variable la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde.

II-5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'utilisation de la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [10,11] qui ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Cette approche pose quelques problèmes majeurs (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) : plusieurs extensions ont donc été proposées, mais elles ont toutes l'inconvénient de rajouter des termes au fur et à mesure des approximations successives considérées (souci déjà présent dans l'approche de Hartree-Fock). Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de Hohenberg et Kohn [12] a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

II-5.1 Formulation de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964.

La densité comme variable naturelle

La densité électronique, définie pour un système à N électrons par

$$n(\mathbf{r}) = 2N \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_{n-1} \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}) \quad (1.19)$$

ne dépend que des trois paramètres de position $\mathbf{r} = (x, y, z)$. L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vue la complexité de la fonction d'onde à N-corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants.

Théorème 1 *La densité électronique $n(\mathbf{r})$ associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ (le terme V_{ext} correspond au potentiel V_{el-nu} de l'équation (1.2) détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.*

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. Soit $n(\mathbf{r})$ la densité électronique du système dans son état fondamental soumis à un potentiel extérieur $V_1(\mathbf{r})$. On lui associe la fonction d'onde Ψ_1 et l'énergie E_1 :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle = \int V_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_1 \rangle \quad (1.20)$$

Supposons l'existence d'un second potentiel $V_2(\mathbf{r}) \neq V_1(\mathbf{r}) + C^{te}$, associé à un état fondamental Ψ_2 , donnant la même densité $n(\mathbf{r})$. L'énergie associée s'écrit :

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \int V_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | T_{el} + V_{el-el} | \Psi_2 \rangle \quad (1.21)$$

L'état Ψ_1 étant supposé non dégénéré, le principe de minimisation de l'énergie de Rayleigh-Ritz conduit à

$$E_2 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_1 + \int (V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.22)$$

De même

$$E_2 \leq E_1 + \int (V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

En sommant les équations 1.22 et 1.23, on obtient la contradiction

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2$$

L'hypothèse d'existence d'un second potentiel $V_2(r) + C^{te}$ conduisent à la même densité électronique est donc absurde, et la densité électronique associée au niveau fondamental détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[n]$ dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \langle \Psi | V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad \text{où} \quad F_{HK}[n] = T_{el} + V_{el-el} \quad (1.24)$$

Théorème 2 *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[n]$, et la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité du fondamental $n_0(r)$.*

Ce théorème n'est là encore qu'une application du principe de minimisation de l'énergie. Pour une densité électronique test \tilde{n} et en notant n_0 la densité du niveau fondamental, le principe variationnel revient à écrire

$$E[\tilde{n}] \geq E[n_0] \quad (1.25)$$

Il est à noter que, dans cette formulation, la densité test \tilde{n} doit nécessairement provenir d'une fonction d'onde antisymétrique correspondant à l'état d'un hamiltonien avec un certain potentiel v . On dit que \tilde{n} doit être v -représentable.

À partir de la densité, on peut déduire $V_{ext}(r)$ et décrire toutes les propriétés du niveau fondamental du système, en particulier son énergie et donc toutes les grandeurs dérivées associées. La fonctionnelle $F_{HK}[n]$ n'est pas connue de façon explicite.

II-5.2 Description de l'approche Kohn-Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel.

La fonctionnelle $E[n]$ se réduit à l'énergie cinétique, pour un système sans interaction. Cependant, on ne sait pas l'exprimer comme fonctionnelle de la densité. Par contre, on sait très bien l'écrire en absence d'interaction sur une base d'états électroniques à un corps ($\{\phi_i\}$)

$$T_0[\{\phi_i\}] = -\sum_i \langle \phi_i | \frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (1.26)$$

Cette idée est la base de l'ansatz de Khon-Sham [13] : on suppose qu'il existe un système, dit système auxiliaire, d'électrons non-interagissant soumis à un potentiel extérieur V_{aux} tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} |\phi_i|^2 \quad (1.27)$$

La modification du terme cinétique dans l'énergie permet de répondre exactement la même méthode de résolution que dans l'approche de Hartree-Fock : le niveau d'énergie fondamental est obtenu par minimisation sous la contrainte d'orthonormalisation des états propres de Khon-Sham :

$$\delta \left(E_{\text{KS}}(r) - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (1.28)$$

On obtient alors les équations dites de Khon-Sham, qui sont rigoureuses que les équations mono-électroniques de Fock, puisqu'ici la fonctionnelle de l'énergie est exacte (à l'hypothèse de l'existence du système auxiliaire près) :

$$H_{\text{KS}} \phi_i = (T_0 + V_{\text{KS}}(r)) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.29)$$

où

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \frac{\delta J[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(r)]}{\delta n(r)}$$

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{\text{xc}}(r) \quad (1.30)$$

Le terme $J[n] = \sum_{ij} J_{ij} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr$ (1.31)

est le terme classique de Hartree introduit en 1.16.

Le terme $v_{\text{xc}}(r) = \delta E_{\text{xc}}[n(r)] / \delta n(r)$ (1.32)

est appelé potentiel d'échange-corrélation. À ce stade, on sait juste qu'il peut en théorie s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité.

Enfin, $v(r)$ est le potentiel extérieur, qui se limite ici à l'interaction Colomienne électron-nucléon $v_{el-nu}(r)$.

Les équations 1.27 et 1.29 constituent les équations de Khon-Sham. Cet ensemble est auto-cohérent, la densité étant fonction des états propres, eux même solution d'une équation dépendant de la densité.

On peut alors expliciter les différentes contributions à l'énergie électronique

$$E_{el}[n] = F_{KS}[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(r)n(r) dr \quad (1.33)$$

Soit, pour l'énergie totale du système, en utilisant l'équation 1.9,

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + E_{xc}[n] + \int v_{el-nu}(r)n(r) dr + E_{nu}(\{R\}) \quad (1.34)$$

À supposer que le terme d'échange-corrélation soit parfaitement déterminé, on peut proposer une méthode de résolution itérative des équations de Khon-Sham : partant d'orbitales test, on calcule la densité électronique et le potentiel associé. Puis on résout les équations de Khon-Sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première. On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple sur l'énergie totale).

II-5.3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, on a besoin de deux approximations. La première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. La deuxième approximation concerne la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$ que nous allons discuter.

II-5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La valeur de l'énergie d'échange et de corrélation en chaque point r dépend simultanément des corrections locales en ce point et de tout point du système, lui octroyant un caractère non local. Cependant, si l'on considère que $n(\vec{r})$ varie lentement dans la système, il devient possible de construire une fonctionnelle dépendant de la valeur locale de la densité, chaque point apportant l'énergie d'échange et de corrélation qu'aurait un gaz d'électrons

libres dans le modèle du Jellium. C'est l'approximation de la densité locale (local density approximation, LDA) [12]. De manière générale, on pose

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) d^3\vec{r} \quad (1.35)$$

où $\varepsilon_{xc}(n)$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\vec{r})$. Il s'en suit que

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc} + n(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn(\vec{r})} \quad (1.36)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation. Le terme d'échange par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [14]. Le terme de corrélation n'est cependant pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Ceperley et Adler [15], et plus récemment Ortiz et Bllone [16], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par simulations de type Monte-Carlo quantique. De nombreux travaux ultérieurs en particulier par Vosko et al. [17], Perdew et Zunger ont permis d'établir diverses expressions paramétrisées du terme d'échange et corrélation $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$.

La LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en LDA, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faible.

II-5.3.2 Approximation du gradient général (GGA)

(General Gradient Approximation GGA) permet de tenir compte de la non-homogénéité du gaz, en prenant en compte la variation locale de la densité, l'énergie d'échange-corrélation dépend alors du potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ s'exprime en fonction de la densité électronique local $n(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla n(\vec{r})$ Perdew et al (1985,1993) [18].

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (1.37)$$

Bien que l'approximation GGA permet souvent d'améliorer la concordance des paramètres de structure avec l'expérience (en particulier sur l'énergétique des phases d'un même matériau), cette amélioration n'est pas systématique et il n'y a pas d'amélioration concernant les niveaux d'énergies des électrons (bandes d'énergie). Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

II-6. L'auto-cohérence dans les calculs

Pour simplifier les calculs, en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Les états propres sont obtenus par la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I-1) On commence par une densité d'essai $[n]_{in}$ pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité $[n]_{out}$. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge $[n]_{in}$ et $[n]_{out}$ de la manière suivante :

$$[n]_i^{i+1} = (1 + \alpha)[n]_{in}^i + \alpha[n]_{out} \quad \square \quad (II.38)$$

i : représente l' i^{eme} itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

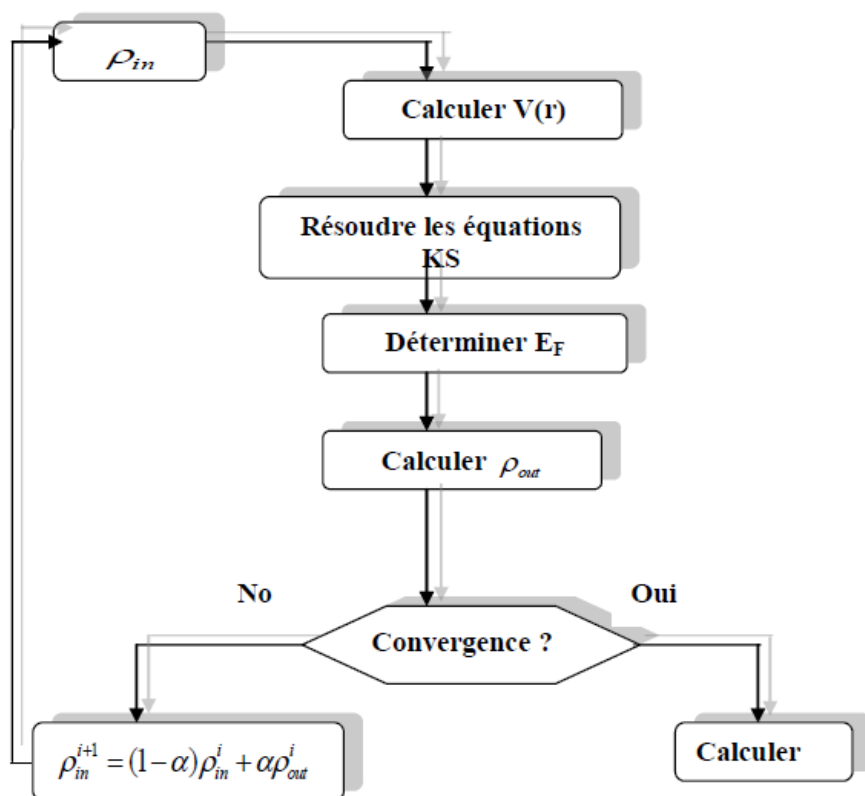


Figure II-1 : Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.7- La méthode FP-LMTO :

II-7.1- Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [6] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [19] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II-7.2- Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.31)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.32)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (2.33)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (2.34)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi_{Lk\tau}^k \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi_{Lk\tau}^k \left| \chi_{Lk\tau}^k \right\rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (2.35)$$

II-7.3- Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de

Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$.

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (2.36)$$

$$\text{Et} \quad \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (2.37)$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-7.3.a- Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau) \quad (2.38)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = -\sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.39)$$

pour que les constantes de la structure $S_{L\tau L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$

alors, la relation (2.38) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.40)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$,

où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la

Condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.41)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad (2.42)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (2.43)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau, E_v) \quad (2.44)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \phi_{vlk\tau} \dot{H}_{lk\tau} \right\} \quad (2.45)$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (2.46)$$

$$a_{lk\tau}^J = + W \left\{ \phi_{vlk\tau} \cdot J_{lk\tau} \right\} \quad (2.47)$$

$$b_{lk\tau}^J = - W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (2.48)$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$.

Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \cdot \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (2.49)$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (2.50)$$

II-7.4- Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- La base peut être plus petite
- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II-7.4.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [20,21] peut être prise de la figure II.2. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à (e^{-ikr}) , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $e^{(-r^2/R_{sm}^2)}$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

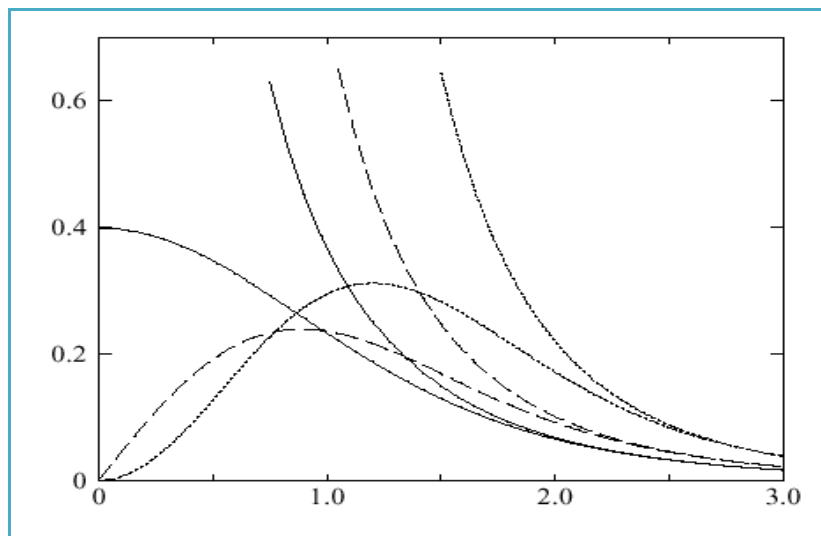


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

II-7.4.2- Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante.

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (2.51)$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (2.52)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe, avec un lissage plus important, et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y_L(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles ∂_x , ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla) h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)=-4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (2.53)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [22].

II-7.4.3- Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (3.2), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui

devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome s p peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit. Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (2.54)$$

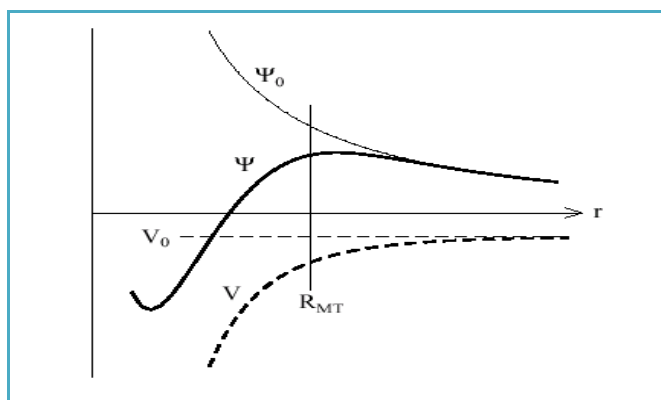


Figure II-3: La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon Muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur

des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr.

Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II-7.5- Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de

Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [23], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour ressembler à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [22] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II-7.6- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{Lk\tau Lk}^K = H_{Lk\tau Lk}^{K,MT} + H_{Lk\tau Lk}^{K,NMT} + k^2 O_{Lk\tau Lk}^{K,INT} + V_{Lk\tau Lk}^{K,INT} \quad (2.55)$$

$$O_{Lk\tau Lk}^K = O_{Lk\tau Lk}^{K,MT} + O_{Lk\tau Lk}^{K,INT} \quad (2.56)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{Lk\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{Lk\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (2.57)$$

$$O_{L'k\tau Lk\nu}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k\tau}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (2.58)$$

II-7.7- La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (2.59)$$

alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (2.60)$$

Où

$$[\delta \rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (2.61)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (2.62)$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad (2.63)$$

II-7.8- Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation (3.4) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (2.64)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (2.65)$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients vibrationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'} S_{L'\tau}^K(k) A_{L'k'\tau}^{K\lambda} \quad (2.66)$$

II-7.9- Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l''} Y_{L''} \left(\hat{\mathbf{r}}_\tau \right) \quad (2.67)$$

de la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients vibrationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (2.68)$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m_1 m_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l m_1 k' l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (2.69)$$

II-7.10- Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \tag{2.70}$$

qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \tag{2.71}$$

et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L''}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \tag{2.72}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \tag{2.73}$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m' = |l-l'|$, $|l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'ml}^{l'm-m'} = C_{l'm-m'l}^{l'm} = (-1)^{m-m'} C_{l'ml}^{l'm-m} \tag{2.74}$$

II-7.11- Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non

sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k \mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (3.3).

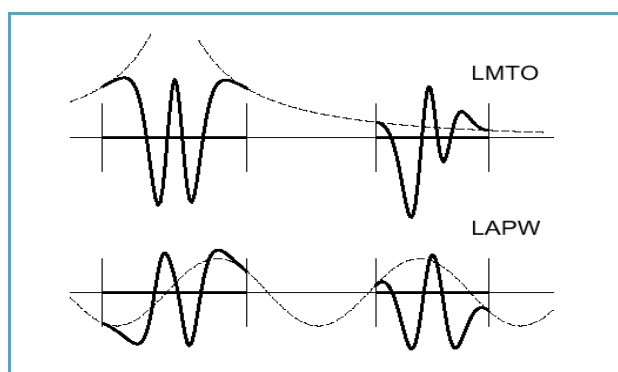


Figure II-4 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

II-7.12- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique - $\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ

électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Conclusion

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

Références

- [1] Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin. “Theoretical *calculations of hetero junction discontinuities in the Si/Ge system*”. Phys. Rev. B, 34(8):5621–5634, Oct 1986. doi :10.1103/PhysRevB.34.5621.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I: theory and methods, Proc. Cambridge. Philos. Soc.24, 89 (1928).
- [4] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [5] D. R. Hartree. Proc.Camb. Phil. Soc.1928,24, 89.(b) V. Z.Fock. Physik.1930,24,89
- [6] J. C. Slater. “The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids.” (McGraw-Hill, NewYork, 1974).
- [7] W. Pauli. Z.Physik, 31,756, 1925.
- [8] V. Fock, N“äherungs methode zur L“osung des quanten mechanischen Mehrk“orper problems, Z.Phys. 61, 126 (1930).
- [9] Hückel, *Erich Z. Physik* 1931, 70, 204-86; Huckel, *Erich Z. Physik* 1931, 72, 310-37;.
- [10] L.H. Thomas, « *The calculation of atomic field* », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, **1927**, p. 542-548
- [11] E. Fermi, « *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome* », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, **1927**, p. 602-607
- [12] P.Hohenberg and W.Khon. Inhomogeneous electron gas. Physical Review, 136,B864, 1964.
- [13] W. Kohn, et L.J. Sham, « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* »,Phys.Rev.,vol. 140, n° 4A, **1965**, A1133-A1138.
- [14] P.A.M. Dirac.Proc. Royal Soc. London. Series A,123:714, 1929. 19
- [15] J. P. Perdew and Alex Zunger. Phys. Rev. B, 23(10) : 5048-5079, May1981. 19
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder.Phys. Rev. Lett., 45(7) :566-569, Aug1980. 19
- [17] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair.Can. J. Phys., 58:1200, 1980. 20
- [18] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **48**, 4978 (1993).
- [6] P. Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136 :B864, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140 :A1133, 1965.
- [8] P. Ghosez. First-principles Study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate. PhD thesis, Université Catholique de Louvain, 1997.
- [9] R. M. Martin. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).

- [19] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, J.Phys C 19, 53 (1986).
- [20] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B30, 678 (1984).
- [21] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982)
- [22] Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1988)

Chapitre III

*Les propriétés structurales et électroniques
des semi-conducteurs binaires*

Introduction

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important est consacré aux semi-conducteurs à large bande interdite pour leurs applications optoélectroniques. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteur ultraviolet (UV) et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électrons optiques et optoélectronique et de leur application à la réalisation récente de diodes lumière (LED à couleur verte basé sur $ZnTe$). C'est avec cet objectif que nous avons étudié les composés II-VI à base de ZnO , ZnS , CaO et CaS .

Le zinc ne se présente jamais sous forme de métal natif, à l'état naturel, il est plutôt associé à un certain nombre d'éléments, avec lesquels il forme des composés de valeur comme l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS). L'activité « oxydes semi-conducteurs » est centrée sur l'oxyde de zinc, ZnO , et ses alliages. Comme la plupart des autres filières des semi-conducteurs à large bande interdite, ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force récemment en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur de type n vers le type p [1-2]. Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO et les hétéro-structures associées sont l'optoélectronique et l'électronique de spin.

Dans le cas de l'optoélectronique [3], ZnO est vu comme un concurrent direct de GaN , un matériau dans lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. Dans ce domaine, l'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60 meV) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées et exploitant des effets nouveaux (par exemple, microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort [4-5]). Dans le cas de l'électronique de spin, une phase ferromagnétique est attendue dans les alliages magnétiques à base de ZnO [6-7]. Dès lors, des dispositifs exploitant non plus la charge de l'électron mais son spin est envisageable. Des premiers dispositifs sont déjà commercialisés, tels les MRAM (Magnetic Random Access Memory), qui exploitent le phénomène de la magnéto-résistance géante dans les hétéro-structures tunnel métalliques. Son utilisation s'est en revanche accrue dans certains domaines

d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'ondes optiques, les media acousto-optiques, les senseurs de gaz conducteurs, les électrodes transparentes (cellules solaires). Le ZnO est utilisée dans l'industrie du pneu et celle des céramiques, dans l'industrie chimique (fabrication de stéarates, phosphates...), l'industrie pharmaceutique (propriétés fongicides de ZnO , filtres solaires ...etc.)

De son part le ZnS est un excellent matériel optique dont il émet dans l'infrarouge et l'infrarouge lointain [8], il joue un rôle essentiel dans l'optique, on peut l'utiliser comme cellule infrarouge et dans les systèmes d'imageries optiques. ZnS a des applications spéciales dans des dômes de missile, avec une large bande gap qui égale à 3.7eV [9], il est aussi répandu largement comme matières premières pour les matériaux luminescents de tube à rayon cathodique, les catalyseurs, les dispositifs électroluminescents [10], et les lasers UV de semi-conducteur pour la lithographie optique. La nanostructure fait du ZnS un attrayant dans les applications des dispositifs nanoélectroniques et optoélectroniques.

III - Les matériaux binaires

III-1 Détails de calcul

Les matériaux que nous avons utilisés pour réaliser nos structures binaires et ternaires font partie de la famille des semi-conducteurs II-VI dont le représentant principal est le ZnO , ZnS , CaO et CaS . Ces matériaux sont restés longtemps marginaux dans le domaine des semi-conducteurs à cause de leur large bande gap ainsi la difficulté de maîtriser leurs dopages.

Les calculs ont été effectués avec le logiciel MStudio MindLab 5.0, ce logiciel décrit les fonctions de base, dans lequel l'espace est divisé en deux régions qui ne se chevauchent pas : des sphères atomiques (MT) entourant les sites atomiques et la région interstitielle (IR), situé entre les sphères, utilise une base plus complète que d'autre programme conçu pour le même objectif. Dans les régions IR, les fonctions de base sont représentées par des séries de Fourier. L'intérieur de la sphère MT, les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Ce moyen permet de calculer la structure électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, les opérations du groupe cristal, l'énergie totale d'un cristal et calcul des forces. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [11]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous

avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrisée par Perdew-Wang [12-13]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Dans ce chapitre, nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux ZnO , ZnS , CaO et CaS . Bien qu'une partie des calculs présentés a été établie indépendamment par d'autres auteurs, une étude théorique approfondie de ces composés, demeure indispensable pour être certain de la fiabilité de notre approche avant de l'étendre à l'étude des composés ternaires. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des binaires et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.[18-26-30]

En premier lieu, on a déterminé l'énergie de Cut-off E_C pour assurer la convergence de l'énergie totale et les paramètres constitutifs de la méthode, afin d'obtenir les données structurales de binaires étudiées dans les trois phases Zinc blende (B3), NaCl (B1), et en ajustant l'énergie totale en fonction du volume (V), pour la détermination de l'état fondamental.

Ces paramètres sont calculés après avoir effectué le fitage en utilisant l'équation de Murnaghan [14] qui est donnée par l'expression suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad (\text{III-1})$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par l'application de la formule suivante.

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

L'énergie totale est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-3})$$

V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

III-1.2 Propriétés Structurales

III-1.2.1 Propriétés Structurales de l'Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc ZnO , est un semi-conducteur II-VI très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV), sa large bande interdite directe (3.4 eV), la disponibilité de substrats massifs de grand diamètre ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils).

L'oxyde de zinc est un composé d'origine naturelle comme la zincite. Il appartient à la classe cristalline 6mm (groupe d'espace P63mc). Il cristallise selon la structure hexagonale de type wurtzite [15] dans laquelle les ions d'oxygène O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de Zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. La structure wurtzite est constituée d'un empilement de type AB.AB.AB.....La maille élémentaire comprend deux cotés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan de a et b . Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0, 0, 0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3, 1/3, 1/2)$. Les cristaux d'oxyde de zinc présentent plusieurs types de plans d'orientations. Les plus importants sont les plans de base (0001) et $(000\bar{1})$, les plans prismatiques $(10\bar{1}0)$ et (1120) et enfin le plan pyramidal (1121) [16]. Peu après la découverte de la diffraction de RX en 1914, Bragg a pu déterminer la structure cristalline type wurtzite de ZnO . Elle fut publiée en 1920. La maille hexagonale dont les paramètres ($a = 0.325nm$, $c = 0.52066nm$) de ZnO contient deux molécules. Les atomes de zinc sont entourés d'atomes d'oxygène suivant une configuration tétraédrique. Le long de l'axe c , la distance Zn-O est un peu plus faible que pour les trois autres atomes d'oxygène voisins. En plus de la structure hexagonale wurtzite, une autre phase cubique métastable est également connue.

Le composé ZnO cristallise dans quatre phases différentes : la phase NaCl (B_1), la phase CsCl (B_2), la phase Zinc-blende (B_3) et la phase würtzite (B_4). Sa structure stable est würtzite (B_4), sa cellule primitive est un hexagonal contenant 4 atomes. Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), O ($1s^2 2s^2$) comme étant des états de cœur, et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$) O ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon auto-cohérente avec 22 point k dans la zone réduite de Brillouin pour la phase zinc-blende, 16 points pour la phase NaCl (rocksalt), 20 points pour la phase CsCl et 40 points pour la phase würtzite. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} , le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B_1 , B_2 , B_3 , B_4) utilisées sont donnés dans le tableau (IV.1).

		NaCl (B_1)	CsCl (B_2)	Zinc-blende (B_3)	Würtzite (B_4)
Ondeplane (PW)		6566	7152	12050	27570
R_{MT}	Zn	2.225	2.351	1.975	1.948
	S	1.821	1.9242	1.682	1.66
Cut-off E_c (Ryd)		204.2985	233.1606	284.1732	286.7036
Nombre de point k		16	20	22	40

Tableau III-1 : paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a= 0.529177Å et 1Ry =13.605814eV) dans les quatre structure.

L'optimisation structurale dans la phase Zinc-blende (B_3), NaCl (B_1) et CsCl (B_2) est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de volume. La structure Zinc-blende notée par B_3 , est cubique à faces centrées avec deux atomes par cellule unité positionnés à Zn (0, 0,0) et O (1/4,1/4,1/4). La structure NaCl (B_1), est deux cubiques à faces centrées décalées par un demi de la diagonale. Les positions des atomes dans la cellule unité seront donc Zn (0, 0, 0) et O (1/2, 1/2, 1/2). La structure CsCl (B_2) est un cubique centré avec deux atomes dans la cellule unité : Zn (0, 0,0) et O (1/2, 1/2, 1/2). Pour la phase würtzite (B_4) la phase stable, la cellule unité contient quatre atomes positionnés à (0, 0,0) et (2/3,1/3,1/2) pour les atomes du premier type (Zn), et (0, 0, u) et (2/3, 1/3,1/2+u) pour les atomes du deuxième type (O), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u, c/a , et V. La détermination des propriétés est le premier pas important précédant l'obtention par calcul des propriétés

physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (*LDA*) et du gradient généralisée (*GGA*).

Le calcul des propriétés structurales a été effectué en utilisant la *GGA*, les variations de l'énergie totale en fonction de volume pour (würtzite, zinc-blinde, Rocksalt, *CsCl*) sont données respectivement dans les figures (III-1). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.2) pour la structure würtzite, zinc-blinde, Rocksalt, *CsCl*. Pour la structure würtzite, nous avons estimé le paramètre de réseau a_{eq} à 3.298 Å et le rapport c/a_{eq} à 1.6076 et pour le paramètre interne u_{eq} à 0.3802. Nous avons obtenu un paramètre du réseau de 4.633 Å pour le *ZnO* dans la structure Zinc-blinde, 4.337 Å dans la structure Rocksalt NaCl, et 3.418 Å pour la structure *CsCl*. Le volume d'équilibre V_0 est pris égal à $\frac{a^3}{4}$ pour la structure Zinc-blende et $NaCl$, $\frac{a^3}{2}$ pour la structure *CsCl*, et $[a^2 \cdot c \cdot (\frac{3}{4})^{1/2}]$ pour la structure würtzite. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été faites sur *ZnO* dans les phases : würtzite, rocksalt et zinc-blinde en utilisant différentes méthodes : la méthode Hartree Fock [17], la méthode LAPW [18]. Ce n'est que récemment que certaines études ont été effectuées pour la structure *CsCl* (B_2) tel que Jaffe et ses collaborateurs [19] en utilisant la *LDA* et la *GGA*, ainsi que Zaoui et Sekkal en utilisant une méthode empirique [20]. Les tableaux III-2 et III-3 résumes les propriétés structurales du *ZnO* calculées avec quelques d'autres résultats théoriques et expérimentales disponibles par différents auteurs. La figure III-1 illustre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour les quatre principales structures connues de *ZnO*. Nous constatons premièrement que la phase würtzite est la plus stable à pression ambiante avec une énergie de cohésion de -5.658 eV/*ZnO* très proche de la phase zinc blende (52 meV/*ZnO* d'écart). Cette dernière est métastable, puisque que sa courbe ne croise jamais celle de la phase würtzite. L'ordre des énergies des phases prédites par la méthode FP-LMTO est $E_{B4} < E_{B3} < E_{B1} < E_{B2}$ qui tend à consolider les résultats ab-initio déjà vus. Nos valeurs calculées pour la structure würtzite, et par comparaison aux valeurs expérimentales de **Desgreniers** et ses collaborateurs [21], nous notons que la *GGA* surestime légèrement les constantes du réseau d'environ 1.47% pour a_{eq} , 1.82% pour c_{eq} et 0.34% pour le rapport $(c/a)_{eq}$. La valeur du module de compressibilité obtenue par *GGA* est sous-estimée d'environ

12.9% par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.[18-21-25-27-28].

		Constante du réseau (Å)				B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)	c_{eq}	c/a_{eq}	u_{eq}		
Würtzite (B_4)	Notre calcul	3.298	5.301	1.607	0.3802	124.17	4.36
	Exp	3.25 ^a 3.2498 ^b	5.206 ^a	1.6021 ^a	0.3819 ^a	124.6 ^a 183 ^b	3.6 ^a ; 4 ^b
	Autres calculs	3.207 ^c ; 3.19 ^d ; 3.22 ^e ; 3.29 ^g	5.16 ^{c,d} 5.24 ^f	1.609 ^c 1.61 ^d 1.59 ^g	0.3856 ^c 0.379 ^d	168.4 ^c 160 ^b 154 ^g	4.34 ^c ; 4.05 ^d 4.59 ^e
	Notre calcul	4.633				126.9	4.338
ZnS (B_3)	Exp	4.463 ⁱ ; 4.47 ^j					
	Autres calculs	4.52 ^c 4.614 ^f				173 ^h ; 168 ^c ; 156 ^g ; 135.5 ^f	4.6 ^c ; 3.6 ^g 3.95 ^d
	Notre calcul	3.418				155.81	3.72
CsCl (B_2)	Autres calculs	3.293 ^c				194.3 ^d ; 156.9 ^f	3.9 ^d ; 3.7 ^f ; 4.44 ^c
	Notre calcul	4.337				165.31	4.22
NaCl (B_1)	Exp	4.283 ⁱ ; 4.271 ^j				202.5 ^e	4 ⁱ ; 3.54 ^b
	Autres calculs	4.34 ^f ; 4.294 ^e				210 ^c ; 209.1 ^e 168 ^l	4.46 ^c ; 3.90 ^f ; 4.65 ^e
	Notre calcul						

^{a,b}Ref.[18]. ^cRef. [25]. ^dRef. [21]. ^eRef. [26]. ^fRef. [27]. ^gRef. [17]. ^hRef. [28]. ⁱRef [29]. ^jRef [30].

Tableau (III-2) : Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnO dans les structures würtzite, zinc-blende, NaCl, CsCl.

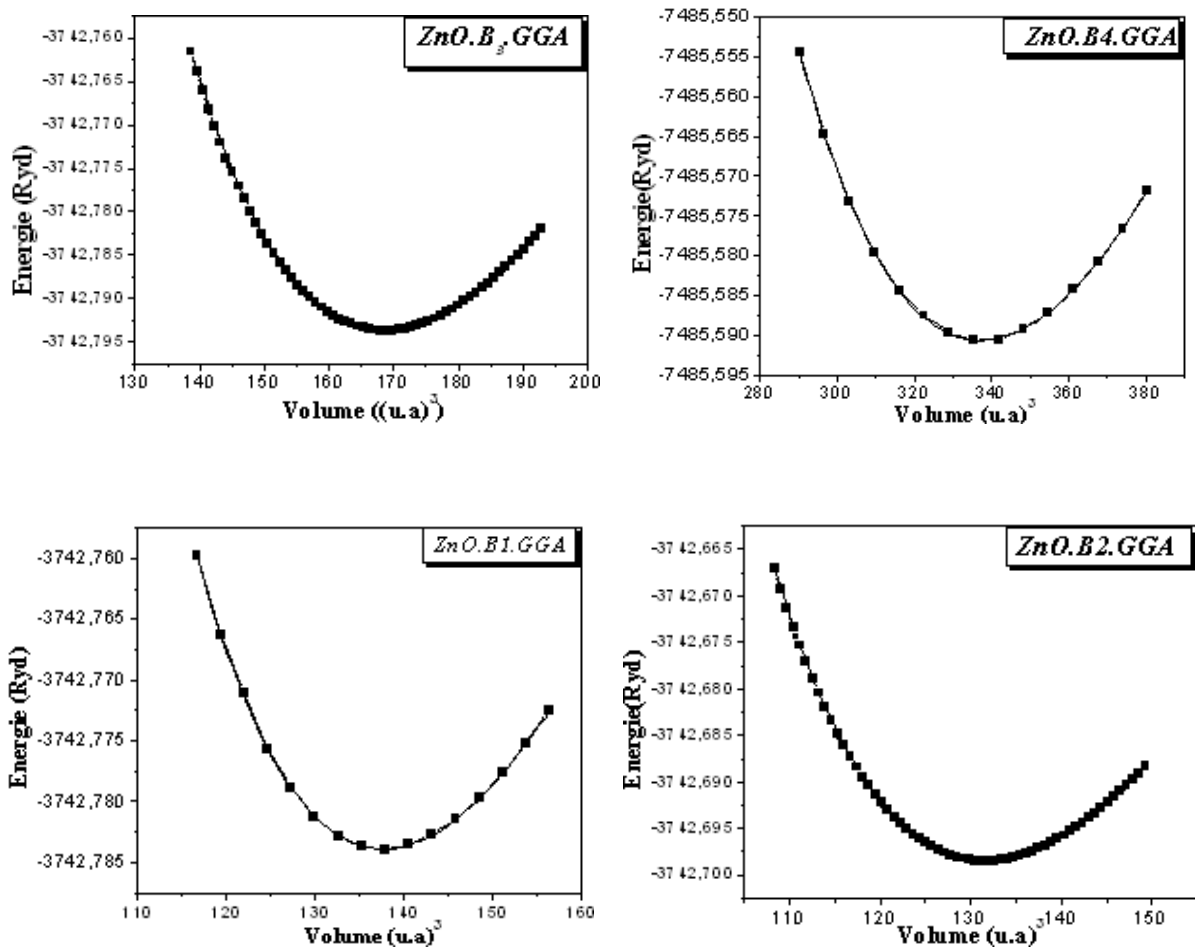


Figure (III-1) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnO dans la structure Zinc-blende (B₃), würtzite (B₄), Rocksalt (B₁) et CsCl (B₂) en utilisant la GGA.

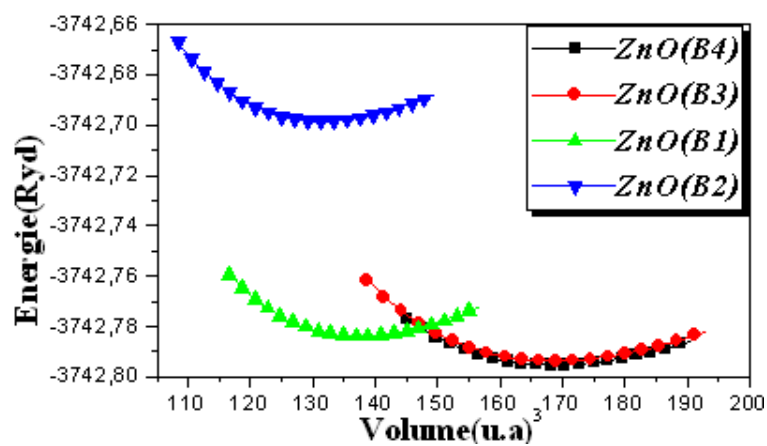


Figure (III-2) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnO, en utilisant la GGA.

III-1-2-2 Propriétés Structurales de Sulfure de Zinc.

Le sulfure de zinc (ZnS) est un matériau de la famille des semi-conducteurs transparents II-VI, qui sont connus par leur gap direct. Il est aussi de type n avec transmittance élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique [28,29]. Le sulfure de zinc existe sous deux formes cristallines qui ont été fréquemment décrites, par Roth et al [28] ; la blende cubique et la wurtzite hexagonale. Ce sont l'une et l'autre des structures compactes, que l'on peut considérer comme un empilement de double-couches, une d'atomes de zinc et une d'atomes de soufre, avec une périodicité de trois double-couches pour la structure zinc blende, et deux pour la wurtzite [30].

Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et S ($1s^2 2s^2 2p^6$) comme étant des états de cœur et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), S ($3s^2 3p^4$) comme étant des états de Valence. Les valeurs de paramètres sont $G_{max} = 10$ (le maximum des ondes planes utilisées). Le processus de l'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale converge pour une précision de 10^{-4} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à -6 Ry. La détermination des structures d'équilibre constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul. Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de Murnaghan définie par l'équation (III.3) afin d'obtenir le paramètre de maille, le module de compression et la dérivée de la pression. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} , le nombre des ondes planes (PW) et le nombre des points k spéciaux de la zone irréductible de Brillouin pour les différentes structures (B_1, B_2, B_3, B_4) utilisées sont donnés dans le tableau (III.4).

		NaCl (B_1)	CsCl (B_2)	Zinc-blende (B_3)	Wurtzite (B_4)
Onde plane (PW)		6566	7152	12050	29202
R_{MT}	Zn	2.342	2.692	2.168	2.156
	S	2.438	2.692	2.257	2.244
Cut-off E_c (Ryd)		146.373	147.0729	193.4630	220.2335
Nombre de point k		16	20	22	40

Tableau (III-3): paramètres constitutifs de ZnS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO (1 u.a = 0.529177Å et 1Ry = 13.605814eV) dans les quatre structures.

Afin de déterminer les propriétés structurales, nous avons eu recours à la même méthode que pour l'oxyde de zinc équation de Murnaghan. Conformément à ce qui était établi expérimentalement, la structure zinc blende représente la structure énergétiquement la plus favorable pour la cristallisation de chalcogénure de zinc. Dans le tableau (III.5) les résultats obtenus pour le paramètre de réseau, le module de rigidité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression sont comparés à ceux des mesures expérimentales et d'autres résultats théoriques. Nos valeurs prédictives pour le paramètre de réseau sont généralement en bon accord avec l'expérience (1.44%), un résultat typique de la *GGA*. Cette dernière surestime ce paramètre ce qui était déjà le cas pour l'oxyde de zinc. Cependant, l'écart relatif entre le module de compressibilité théorique et expérimental est nettement supérieur allant de 13% pour ZnS dans la phase B3.

La figure III-1 illustre la variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume pour les quatre principales structures connues de ZnS . Nous constatons premièrement que la phase zinc blende B3 est la plus stable à pression ambiante très proche de la phase würtzite. Cette dernière est métastable, puisque que sa courbe ne croise jamais celle de la phase zinc blende. L'ordre des énergies des phases prédites par la méthode FP-LMTO est $E_{B3} < E_{B4} < E_{B1} < E_{B2}$ qui tend à consolider les résultats ab-initio déjà vus. Nos valeurs calculées pour la structure zinc-blende (B3), et par comparaison aux valeurs expérimentales d'O. Madelung et ses collaborateurs [31], nous notons que la *GGA* surestime légèrement les constantes du réseau d'environ 1.42% pour a_{eq} , La valeur du module de compressibilité obtenue par *GGA* est sous-estimée d'environ 15.9% par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

		Constante du réseau (Å)				B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)	c_{eq}	c/a_{eq}	u_{eq}		
Wurtzite (B_4)	Notre calcul	5.496	9.00794	1.639	0.378	65.416	4.262
	Exp	3.82 ^k	6.26 ^m	1.638 ⁿ	0.376 ^m		
	Autres calculs	3.811 ^l	6.234 ^l	1.635 ^m	0.375 ⁿ		
ZnS (B_3)	Notre calcul	5.4883				66.304	4.14
	Exp	5.41 ^o				76.9 ^o	4.9 ^o
	Autres calculs	5.338 ^p 5.58 ^l				80.573 ^l 75.9 ^p	4.06 ^m 4.7 ^p
CsCl (B_2)	Notre calcul	3.1958				74.88	4.35
	Autres calculs	3.293 ^m					
NaCl (B_1)	Notre calcul	5.1154				85.692	4.33
	Exp	5.06 ⁿ				103.6 ⁿ	4.87 ^p
	Autres calculs	5.13 ^q 5.09 ^r				83.1 ^p	4.05 ^r

^kRef. [32]. ^lRef. [33]. ^mRef. [34]. ⁿRef. [35]. ^oRef. [31]. ^pRef. [36]. ^qRef. [37]. ^rRef. [38].

Tableau (III-4) : Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du ZnS dans les structures Wurtzite, Zinc-blinde, NaCl, CsCl.

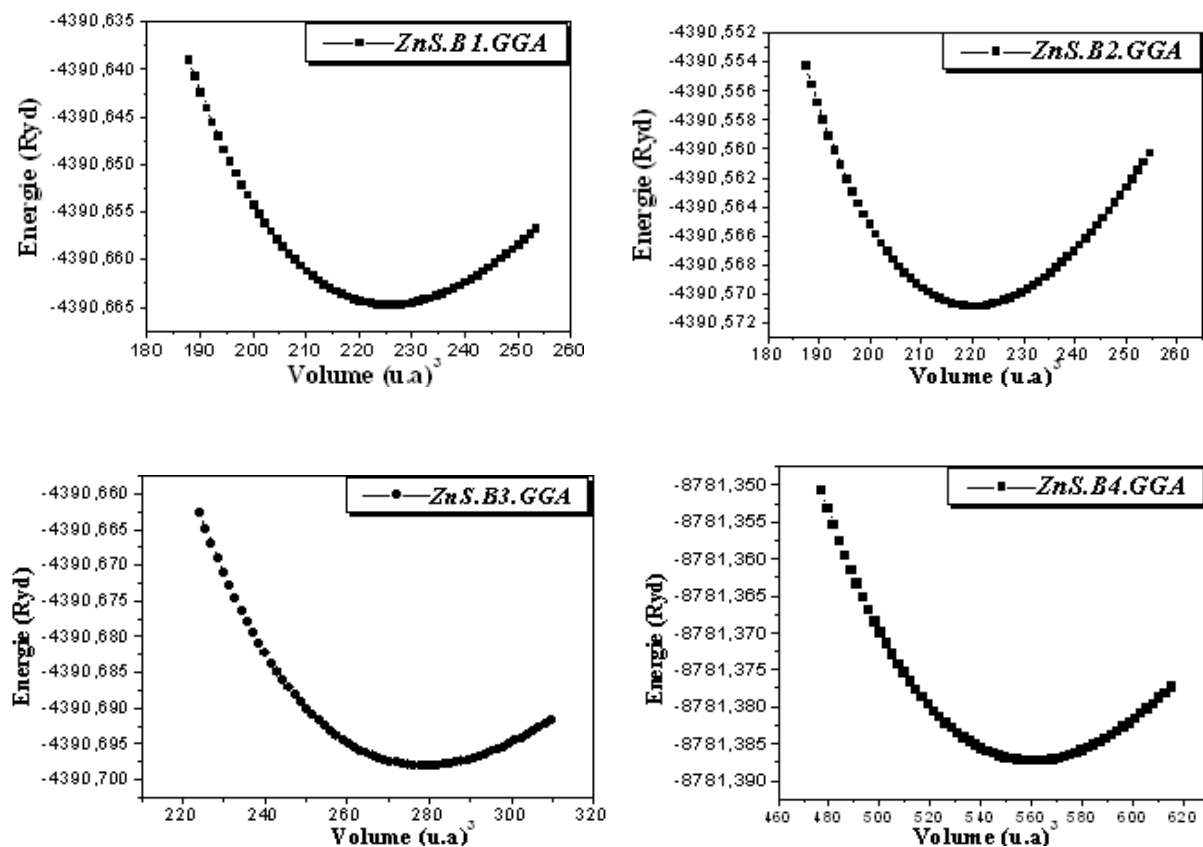


Figure (III-3) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ZnS dans la structure Zinc-blende (B_3), würtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et CsCl (B_2) en utilisant la GGA.

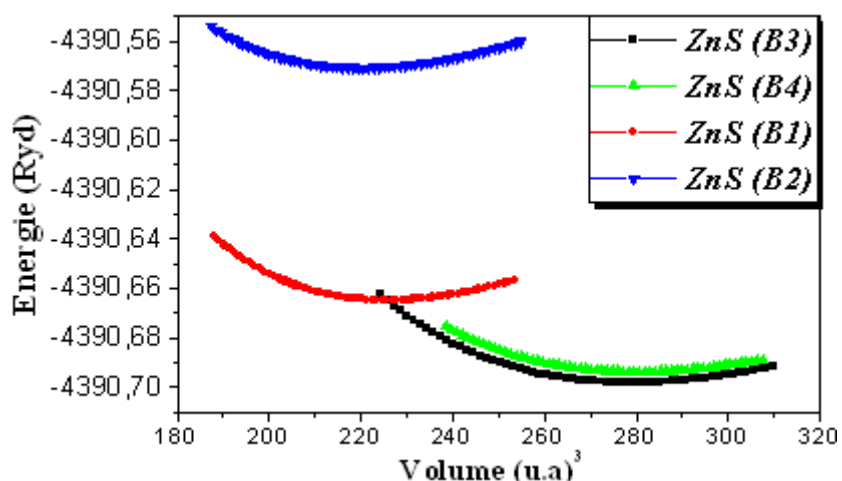


Figure (III-4) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du ZnS, en utilisant la GGA.

III-1-2-2 Propriétés Structurales de l'Oxyde de Calcium.

L'oxyde de calcium CaO est le composant le plus lourd dans son groupe (O.A.T) « les oxydes alcalino-terreux » qui forment une série chimiquement intéressante d'oxydes métalliques. L'oxyde de calcium (CaO) est considéré comme un solide purement « ionique ».

Les oxydes alcalino-terreux ont ouvert de nouvelles perspectives pour leur application dans le domaine techniques à haute température, de la microélectronique et d'intérêt géophysique [39]. Le CaO est présent avec des quantités importantes dans le manteau inférieur de la terre. L'oxyde de calcium appartient au groupe II_a-VI_b du tableau périodique, dans des conditions normales CaO cristallise dans la structure Rocksalt ($NaCl$) (B_1) le groupe spatial de cette structure est $Fm\bar{3}m$. La structure $NaCl$ (B_1), est deux cubiques à faces centrées décalés par un demi de la diagonale. Les positions des atomes dans la cellule unité seront donc Ca (0, 0, 0) et O ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Ce composé présente des propriétés typiques d'un isolant, avec une large bande interdite de 7.7 eV [40], d'un semi-conducteur avec un constant diélectrique élevé de 11,8. Dans un modèle simple, CaO à l'état solide est formé par une série de cations Ca^{2+} , et anions O^{2-} , avec une liaison ionique entre Ca et O . Un certain nombre de calculs de structure de bande sur CaO ont été menées par les différentes approches théoriques [41.42.43] en même temps des données expérimentales.[44-47] sur le sujet sont assez limitées.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [14]. Pour résoudre l'équation d'état dans les différentes phases structurales, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.591, 1.954 u.a. pour Ca , O , en B_1 . L'énergie de coupure E_C (cutoff energy) utilisée, qui permet une approximation correcte des fonctions propres est de 161.9190 Ryd. Le nombre de points k et de 16, 20, 22 et 28, pour les phases $NaCl$, $CsCl$, zinc-blende et würtzite respectivement, tableau (III-5). Les figures (III-5-6) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu pour les différentes phases structurales étudiées pour CaO dans l'approximation GGA . Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure Rocksalt ($NaCl$) B_1 est la plus stable comparée aux différentes phases citées auparavant.

		NaCl (B_1)	CsCl (B_2)	Zinc-blende (B_3)	Würtzite (B_4)
Onde plane (PW)		6566	7152	9984	22806
R_{MT}	Ca	2.591	2.697	2.061	2.484
	O	1.954	1.974	1.619	1.874
Cut-off E_c (Ryd)		161.9190	195.3044	246.4328	207.2582
Nombre de point k		16	20	22	28

Tableau (III-5) : Paramètres constitutifs de CaO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

		Constante du réseau (Å)				B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)	c_{eq}	c/a_{eq}	u_{eq}		
Würtzite (B_4)	Notre calcul	4.183	5.07	1.214	0.481	85.988	4.15
	Autres calculs	3.893 ^s	4.67 ^s	1.201 ^s	0.49 ^s		
	Notre calcul	5.351				79.772	4.20
ZnS (B_3)	Autres calculs						
CsCl (B_2)	Notre calcul	4.90				97.53	4.605
	Autres calculs	2.855 ^t				132.8 ^t ,	4.37 ^t
NaCl (B_1)	Notre calcul	4.97				104.93	4.49
	Exp	4.81 ^u				110 ^u	4.26 ^u
		4.86 ^v ;				116.1 ^v ,	4.47 ^w
	Autres calculs	4.83 ^x 4.714 ^w				134 ^v , 129 ^w	4.41 ^v

^uRef. [44]. ^vRef. [45]. ^xRef. [46]. ^wRef. [47]. ^tRef. [48]. ^sRef. [49].

Tableau (III-6) : Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa), et sa dérivé B'_0 du CaO dans les structures NaCl, Zinc-blende, CsCl, würtzite.

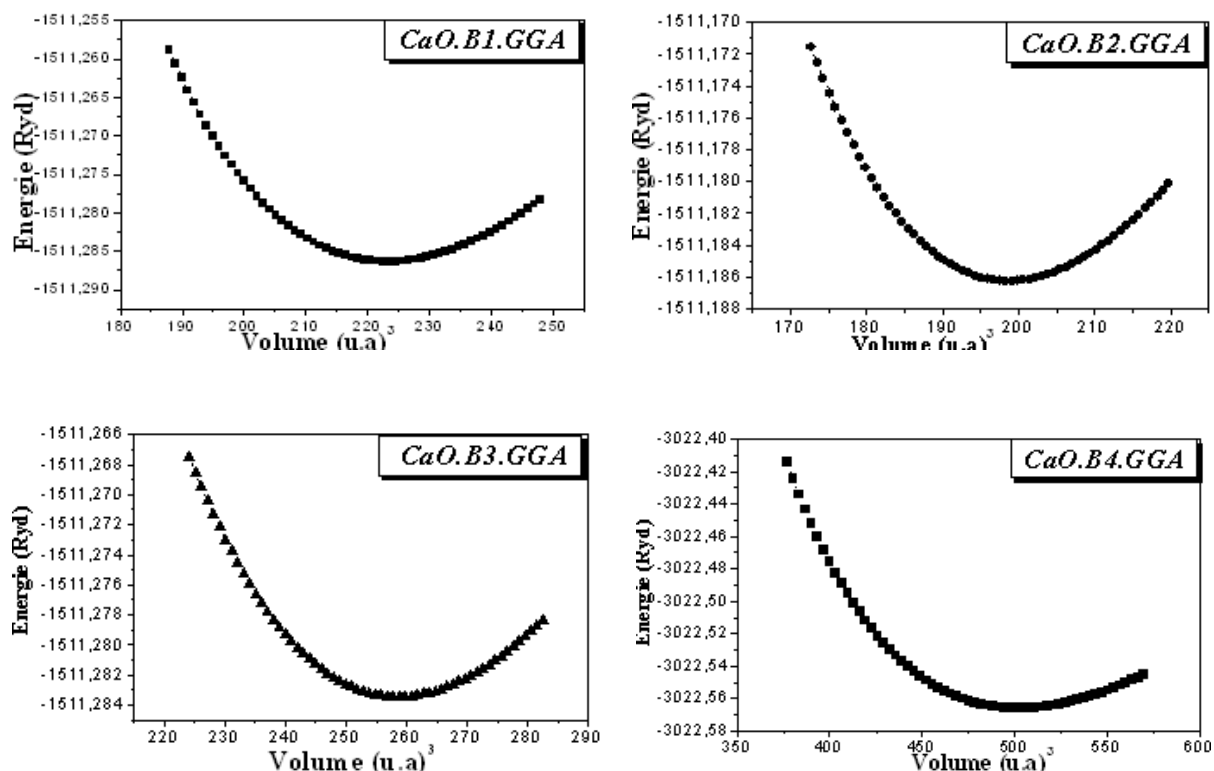


Figure (III-5) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le CaO dans la structure Zinc-blende (B_3), wurtzite (B_4), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la GGA.

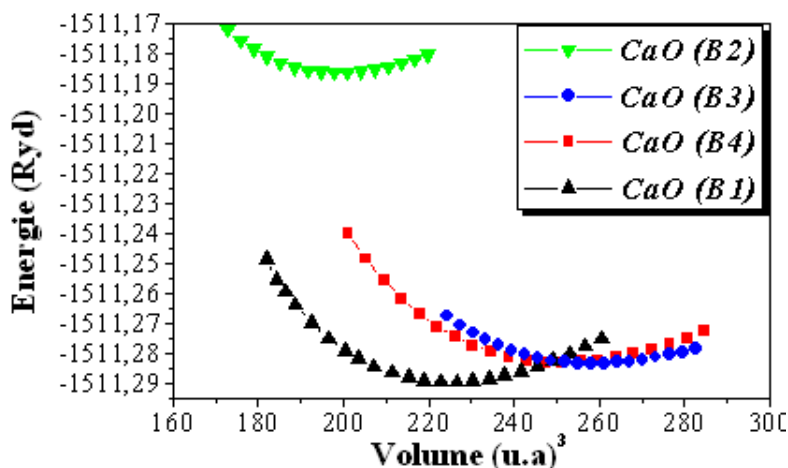


Figure (III-6) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du CaO, en utilisant la GGA.

Nous reportons au tableau (III-6) un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

D'après la figure (III-6), nous remarquons que la structure $NaCl$ (B_1) est la plus stable avec un paramètre estimé de $a=4.97\text{\AA}$. L'ordre des énergies des phases prédites est : $E_{B1} < E_{B3} < E_{B4} < E_{B2}$. Par comparaisons, nous notons que l'approximation GGA surestime les constantes de réseau, d'environ 3.3% pour le paramètre d'équilibre par rapport à celles trouvés expérimentales par P. Pichet et ces collaborateurs [44]. Les valeurs du module de compressibilité obtenues par notre calcul sont comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Le résultat trouvé est sous estimé d'environ 4.5% par rapport à la valeur expérimentale [44].

III-1-2-2 Propriétés Structurales de Sulfure de Calcium.

Les chalcogénures alcalino-terreux (AX : $A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, X = O, S, Se, Te$) sont des matériaux technologiquement importants ayant de nombreuses applications allant de la catalyse pour la micro-électronique. Ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [50-52]. Ces composés forment un groupe très important de semi-conducteurs avec une grande largeur de bande et la largeur de bande de valence [53]. Parmi ces composés CaS , et $CaTe$ ont été trouvé à subir une transition de phase de premier ordre de la structure $B1$ six fois coordonnée à la structure de $B2$ de type $CsCl$ huit fois coordonnée à des pressions de 40 GPa, et 33 GPa, respectivement, comme les a montré les expériences de diffraction de rayons X [54].

Le CaS est un semi-conducteurs à large bande et se cristallise dans la structure de sel gemme, structure $B1$. Sa large bande a attiré un énorme intérêt technologique en raison de leur utilisation potentielle dans des dispositifs capables de fonctionner à haute température et à cause de nécessité pour les matériaux optiques actifs dans la gamme bleu-vert. Jusqu'à présent, certains calculs théoriques et des mesures expérimentales ont donné des informations sur les aspects des propriétés structurales (la constante de réseau, le module de compressibilité

et son premier dérivé) dans les structures B1 et B3 [55.56] et les propriétés électroniques (configuration de la bande d'énergie) dans la structure B1 [57.58] du *CaS*. Par exemple, les calculs ab-initio des propriétés structurales de *CaS* dans les structures de B1 et B2 ont été rapportés par Cortonay et al. [55] en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés structurales des *CaS* dans la structure B1 et B3 ont été étudiés en utilisant les potentiels symétriques efficaces non sphériques [57] et la densité locale fonctionnelle avec des calculs de pseudo potentiel non local [58]. Ekbundity et Chizmeshyayz [57] ont étudié les propriétés structurales du *CaS* dans la structure de B1 à l'aide de trois modèles d'électrons-gaz différents et par les technique de diffraction des rayons X. Luo et al.[60] ont effectué des recherches expérimentales et théoriques des propriétés structurales de *CaS* dans la structures B1 et B2. Quelques recherches ont été rapportées à propos de la pression de transition de phase pour *CaS*. Il est à noter que peu d'attention dans la littérature a été donnée pour le sulfure de calcium, ainsi de nombreuses propriétés fondamentales des *CaS* restent à être déterminées avec précision, y compris ces paramètres ; paramètre de maille, bande interdite et la structure de bande. Aucune recherches de structure de B4 pour ce cristal n'a été rapportée et aucune des informations détaillées sur les structures électroniques ont été fournies pour les structures B1-B4 du *CaS*.

Dans le présent travail, les propriétés structurales et électroniques sur les trois structures de cristal *CaS* ont été systématiquement étudiées en utilisant la méthode DFT au sein de l'approximation de gradient généralisée GGA. Nos calculs sont présentés pour être en meilleur accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

		NaCl (B ₁)	CsCl (B ₂)	Zinc-blende (B ₃)
Onde plane (PW)		6566	7152	12050
R_{MT}	<i>Ca</i>	2.795	3.001	2.374
	<i>S</i>	2.58	2.661	2.281
Cut-off E_c (Ryd)		115.795	132.9758	174.8266
Nombre de point k		16	20	22

Tableau (III-7) : Paramètres constitutifs de *CaS* utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

		Constante du réseau (Å)	B_{0eq} (GPa)	B'_0
		a_{eq} (Å)		
	Notre calcul	6.321	42.476	2.783
<i>ZnS</i> (B_3)	Autres calculs	5.69 ^y 6.0026 ^z 6.121 ^{a1}	43.61 ^y 47.00 ^z	3.7 ^y 1.0 ^z
	Notre calcul	3.591	61.568	4.434
	Autres calculs	3.46 ^{b1} 3.49 ^z	64 ^{b1} 60.6 ^z	4.2 ^{b1} 3.5 ^z
<i>CsCl</i> (B_2)	Notre calcul	5.829	61.716	4.301
	Exp	5.689 ^y	64 ^y	6.18 ^y
	Autres calculs	5.722 ^{c1} ; 5.717 ^z	57.1 ^{c1} 57.42 ^z	6.18 ^{c1} 4.9 ^z

^yRef. [61]. ^zRef. [62]. ^{a1}Ref. [56]. ^{b1}Ref. [54]. ^{c1}Ref. [63].

Tableau (III-8) : Les paramètres structuraux, paramètres du réseau a (Å), c , c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B'_0 du *CaS* dans les structures NaCl, Zinc-blinde, CsCl, würtzite.

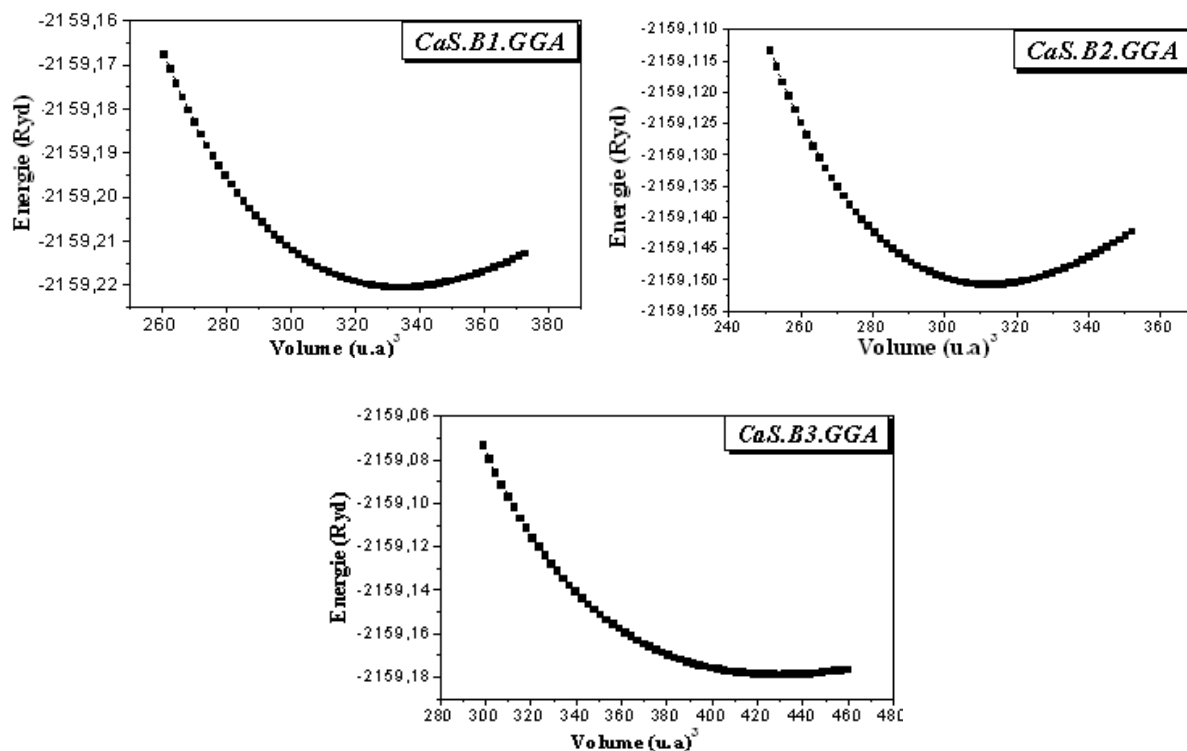


Figure (III-7) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le *CaS* dans la structure Zinc-blende (B_3), Rocksalt (B_1) et $CsCl$ (B_2) en utilisant la *GGA*.

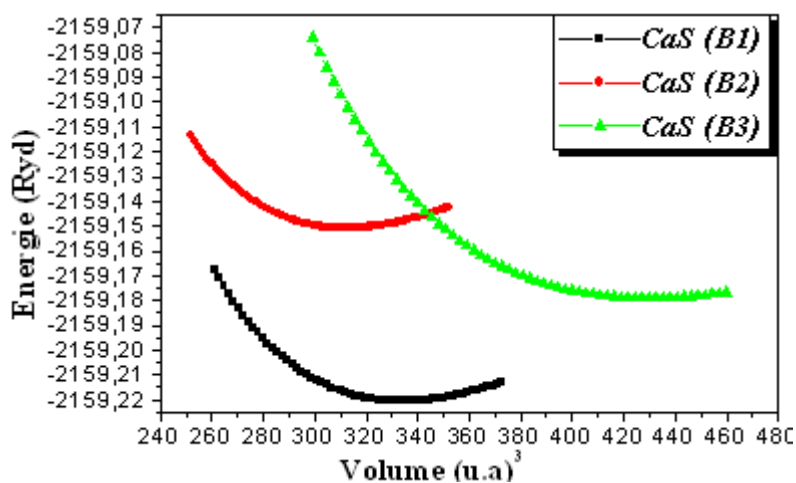


Figure (III-8) : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différentes structures du *CaS*, en utilisant la *GGA*.

III-2. Les propriétés électroniques

III-2.1. La structure de bande de ZnO

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenu, les structures de bandes électroniques des deux binaire sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non relativiste par l'utilisation de l'approximation *GGA*. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsable de la liaison.

D'après la figure (III-9), nous remarquons que l'oxyde de zinc dans la phase würtzite est un semi-conducteur à gap direct au point Γ . Ce gap a été estimé à 0.875 eV. La valeur du gap trouvée par notre calcul par l'approximation *GGA* est en accord avec d'autres calculs d'Usuada et al. [64], Oshikiri and Aryasetiane [65]. Les énergies de bandes calculées sont récapitulées dans le tableau (III-9). Plusieurs calculs non relativistes [64.66.67], on été effectués pour étudier la structure de bande électronique du ZnO dans la structure würtzite. Ces calculs on donné presque les même résultats avec des gaps sous-estimés. Ce désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap. Vogel et al. [67], En effectuant un calcul pseudo potentiel du premier principe on trouvé un gap de 0.23 eV. Manabu et Hamada [64] ont rapporté une valeur de 0.77 eV en utilisant la méthode LAPW.

Pour le ZnO , il y'a une hybridation considérable des orbitales de O -p et les orbitales de Zn -3d. L'interaction entre les états p- O et les états d- Zn résulte un niveau de répulsion, déplaçant le maximum de la bande de valence vers le haut. Ce couplage p-d tend à réduire la bande du gap comme il est connu pour les composés de nitrure [68] comme il va augmenter avec des petites différences d'énergie de p-d et il va y avoir un grand chevauchement entre les orbitales p-d. D'après la figure (III-9), nous remarquons que l'oxyde de zinc dans la phase rocksalt est un semi-conducteur à gap indirect. Le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point L. Ce gap a été estimé à 0.835 eV. La valeur du gap trouvée par notre calcul par l'approximation *GGA* est en accord avec d'autres calculs de S.Nazir et al [69]. Les énergies de bandes calculées sont récapitulées dans le tableau (III-9).

	E_G^I (eV)			E_G^X (eV)			E_G^X (eV)			E_G^I (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calculs	Notre calcul	Exp	Autres calculs	Notre calcul	Exp	Autres calculs	Notre calcul	Exp	Autres calculs
ZnO.B4	0.857	3.44 ^a	0.97 ^b , 1.15 ^b 3.45 ^c , 4.28 ^d							1.876 ^c		1.4 ^d
ZnO.B1	2.043	3.37 ^a	1.93 ^j ; 2.55 ⁱ 2.6 ^e ; 2.1 ^f	3.41		5.5 ⁱ	6.736		7.23 ⁱ	0.835	2.45 ^a	0.9 ^j 1.1 ⁱ 1.29 ^e

^aRef. [18]. ^bRef. [25]. ^cRef. [17]. ^dRef. [21]. ^eRef. [30]. ^fRef. [27]. ⁱRef. [27]. ^jRef. [29].

Tableau (III-9): Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase würtzite et rocksalt calculées avec la GGA aux points spéciaux.

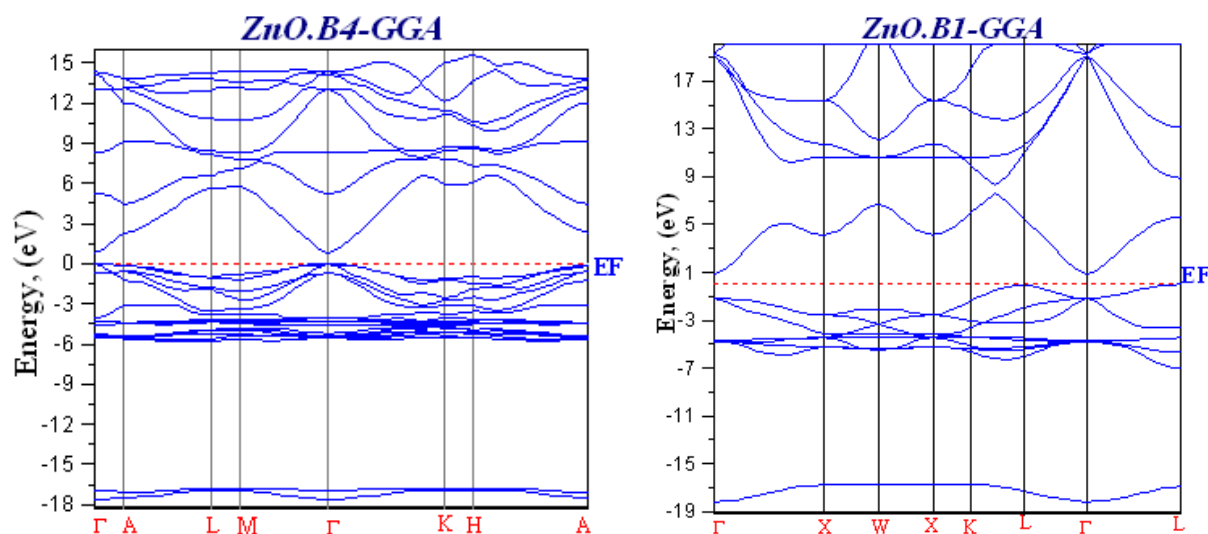


Figure (III-9) : La structure de bande électronique de ZnO dans la structure würtzite (B₄) et rocksalt (B₁) calculés par la GGA.

III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de ZnO

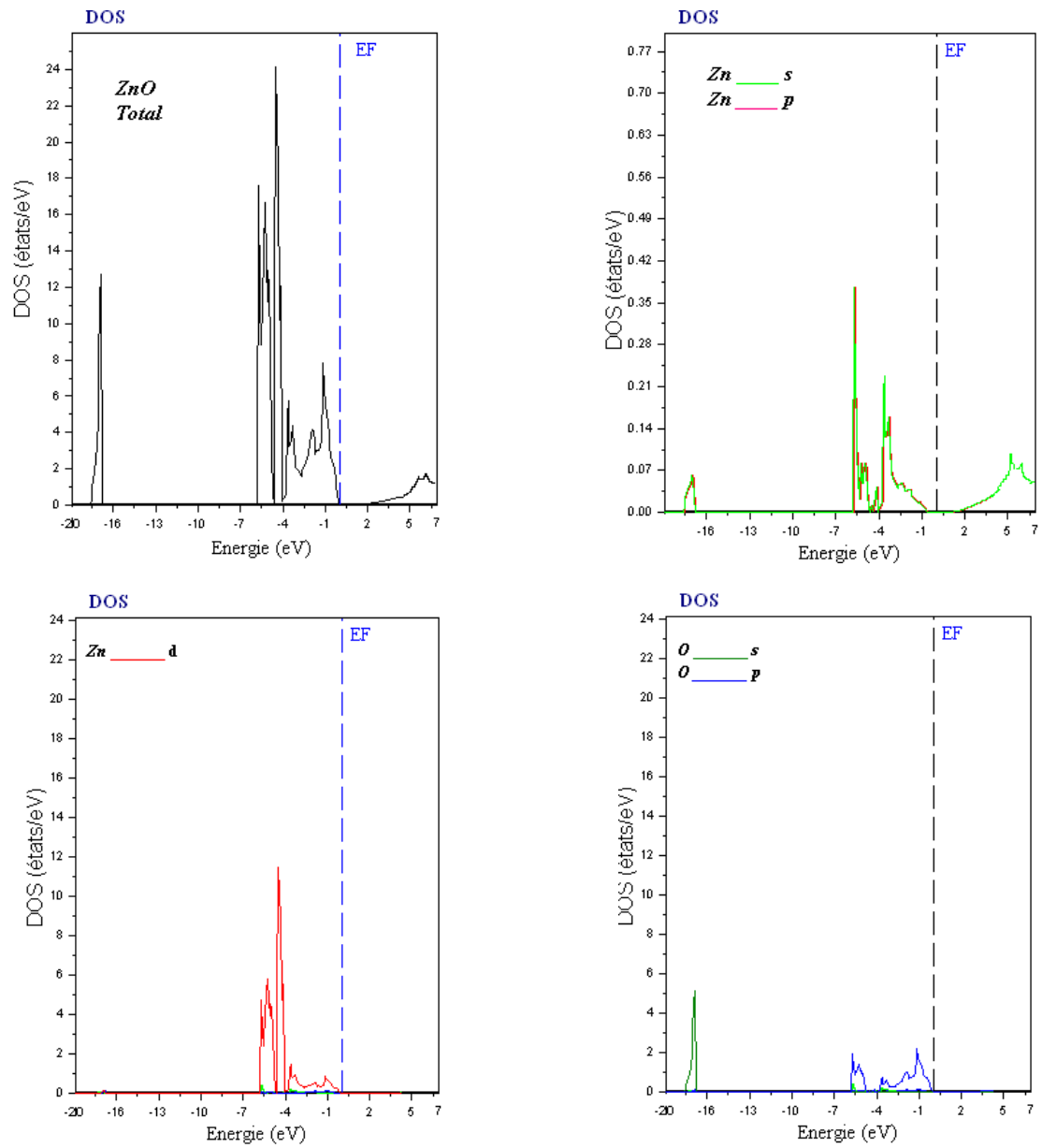
Un gradient essentiel déterminant les propriétés électroniques des solides c'est la distribution de l'énergie, les électrons de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport, le spectre de photoémission des solides exige la connaissance de la densité électronique des états (DOS). Les quantités théoriques comme titre d'exemple, l'énergie électronique totale du solide, la position du niveau de Fermi et les probabilités de perçage d'un tunnel des électrons réclament des calculs détaillés de la densité électronique d'état.

Les densités d'états (DOS) totale et partielles (PDOS) projetées, entre -20 et 6 eV calculés respectivement par la *GGA*, sont illustrées respectivement sur la figure (III.15), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

De manière générale, pour l'approximation *GGA*, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre -17.92 eV et -16.9 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion *O*.
- La seconde région comprise entre -6.6 eV et -4 eV est dominée par les états 3d des cations *Zn*.
- Le haut de la bande de valence, qui est au dessus de -4 eV, est constitué par les états 2p des anions *O*.

On remarque une forte hybridation entre les états 3d du *Zn* et les états 2s du *O*. Le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation *Zn*.



Figures (III-10) : Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase wurtzite (B4) avec la GGA.

III-2.1. La structure de bande de ZnS

La structure de bande électronique de chalcogénure de zinc est le résultat d'un calcul *ab initio* autocohérent qui fournit les courbes de dispersion et le paramètre de maille.

Les énergies de transition inter-bandes Γ - Γ et Γ -X sont comparées aux travaux théoriques précédents ainsi qu'aux valeurs expérimentales. La figure (III.11) représente la structure de bandes de ZnS calculée suivant les directions de hautes symétries du réseau cubique centré.

La structure de bandes de composée ZnS appartient à la catégorie des semi-conducteurs à gap direct. Le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ . Ce gap a été estimé à 1.955 eV. Les valeurs de la largeur de la bande interdite (gap fondamental) sont sous-estimées comparées à la valeur expérimentale. Cependant, nos résultats restent de qualité satisfaisante en les comparant aux résultats théoriques [31] obtenus avec la même approximation d'échange corrélation (GGA).

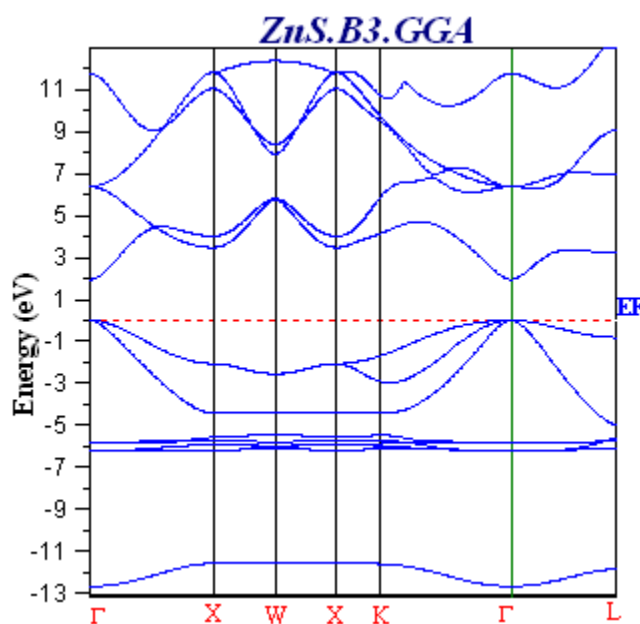


Figure (III-11) : La structure de bande électronique de ZnS dans la structure zinc-blende (B3) calculé par la GGA.

	E_G^I (eV)			E_G^X (eV)			E_X^X (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calcules	Notre calcul	Exp	Autres calcules	Notre calcul	Exp	Autres calcules
ZnS.B3	1.955	3.68 ^o	3.47 ^k	3.48		4.89 ^p	5.544		
Zinc-Blende			1.96 ^l			3.47 ^m			
			2.8 ^m			4.47 ^k			
			2.37 ^p						

^oRef. [31]. ^kRef. [32]. ^pRef. [36]. ^lRef. [33]. ^mRef. [34].

Tableau (III-10): Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase zinc-blende calculées avec la GGA aux points spéciaux.

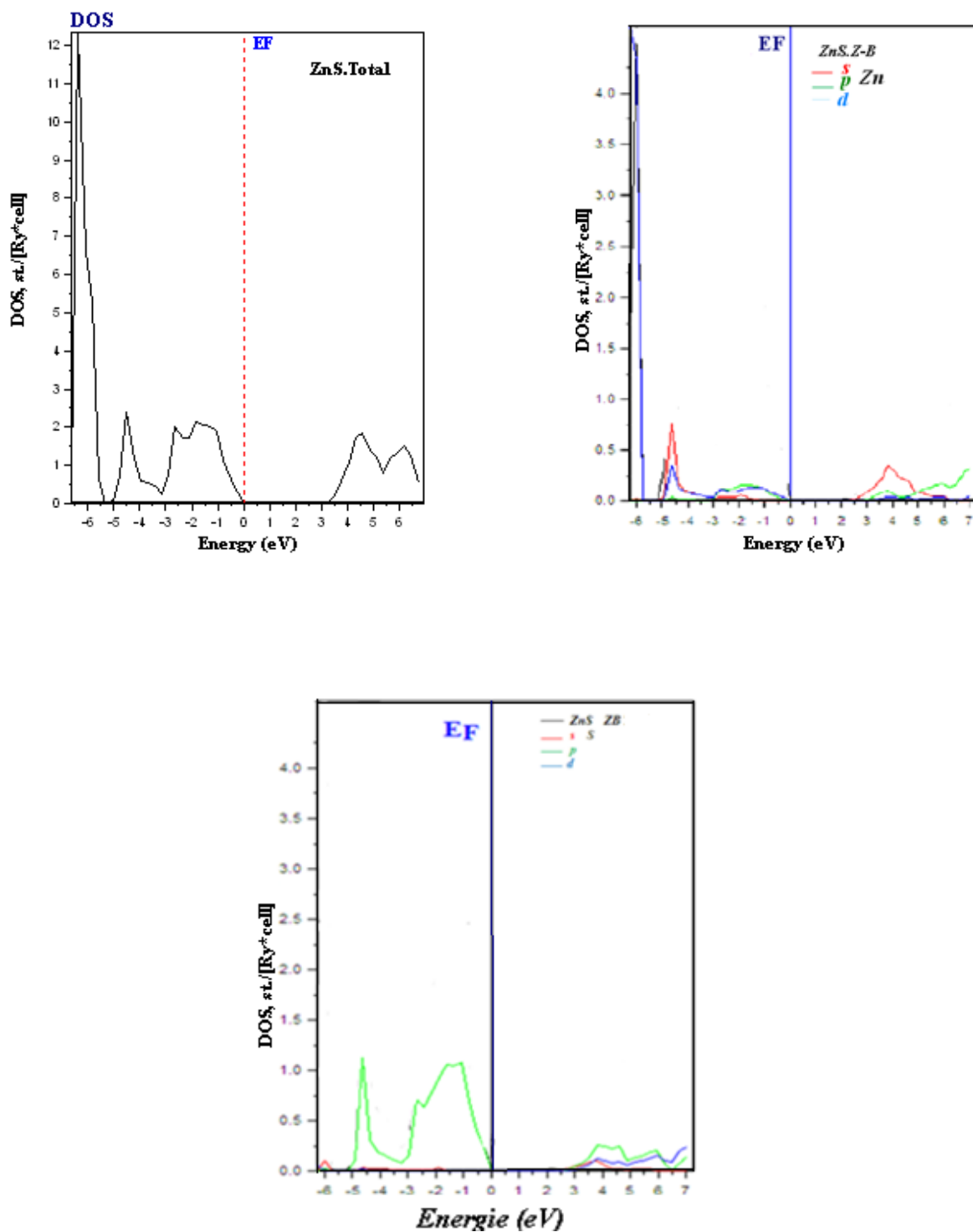
III-2.2. Les densités d'états totales et partielles de ZnS

Pour élucider plus loin la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités totales et partielles de ces composés ZnS dans la phase zinc-blende (B3). Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -7 et 7 eV calculées par la GGA sont illustrées respectivement sur la figure (III-12), le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence. Une région profonde, qui est au dessous de -5.5eV est dominée principalement par la contribution des états 4p de l'anion S.

La seconde région comprise entre -5.5 eV et -6.5 eV est dominée par les états 3d des cations Zn. et une région comprise -5 eV et 6 eV est dominée par les états 4s des cations Zn

On remarque que le minimum de la bande de conduction est constitué principalement par des états 4s du cation Zn.



Figures (III-12) : Densités d'états du ZnO (totale et partielles) en phase Zinc-Blende (B3) avec la GGA.

III-2.3. La structure de bande de *CaO*

La structure de bande du composé binaire étudié *CaO* a été calculée avec le paramètre de maille théorique plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul du premier principe auto cohérent et qui permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. La figure (III-13), représente la structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure Rocksalt (*NaCl*). Comme pour tous les semi-conducteurs, le *CaO* se caractérise par sa bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ce composé est un semi-conducteur à gap indirect ($\Gamma-X$). Les valeurs des énergies des bandes interdites (gaps) de *CaO* en phase rocksalte avec l'approximation *GGA* sont regroupées dans le Tableau (III-11).

	E_{Γ}^V (eV)			E_{Γ}^X (eV)			E_X^X (eV)		
	Notre calcul	Exp	Autres calcules	Notre calcul	Exp	Autres calcules	Notre calcul	Exp	Autres calcules
<i>CaO.B1</i>	4.157	7.1 ^{d1}	5.93 ^{e1}	2.329	10.81 ^{d1}	5.14 ^{e1}	3.138	11.99 ^{d1}	9.74 ^{e1}
<i>rocksalt</i>			4.5 ^{f1}			2.91 ^u			3.78 ^v
			5.2 ^u			3.7 ^v			
						3.46 ^{f1}			

^{d1}Ref. [70]. ^{e1}Ref. [71]. ^{f1}Ref. [69]. ^uRef. [44]. ^vRef. [45].

Tableau (III-11) : Valeurs des énergies des bandes interdites de la phase Rocksalt (B_1) calculées avec la *GGA* aux points spéciaux.

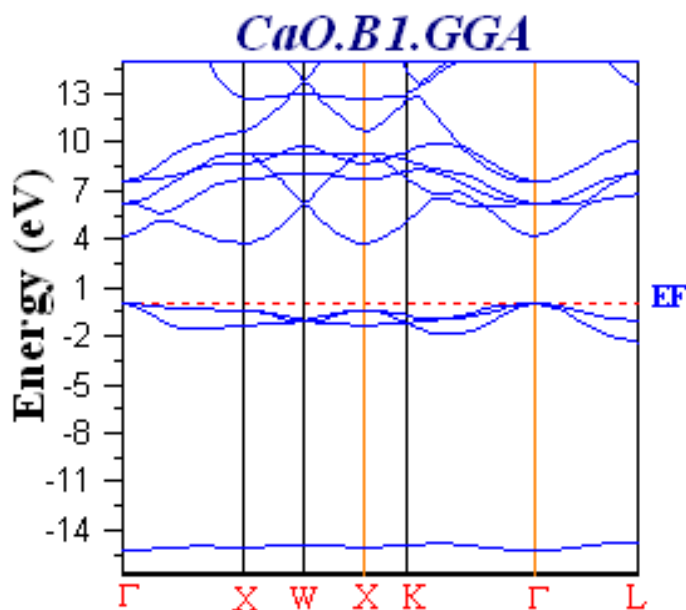


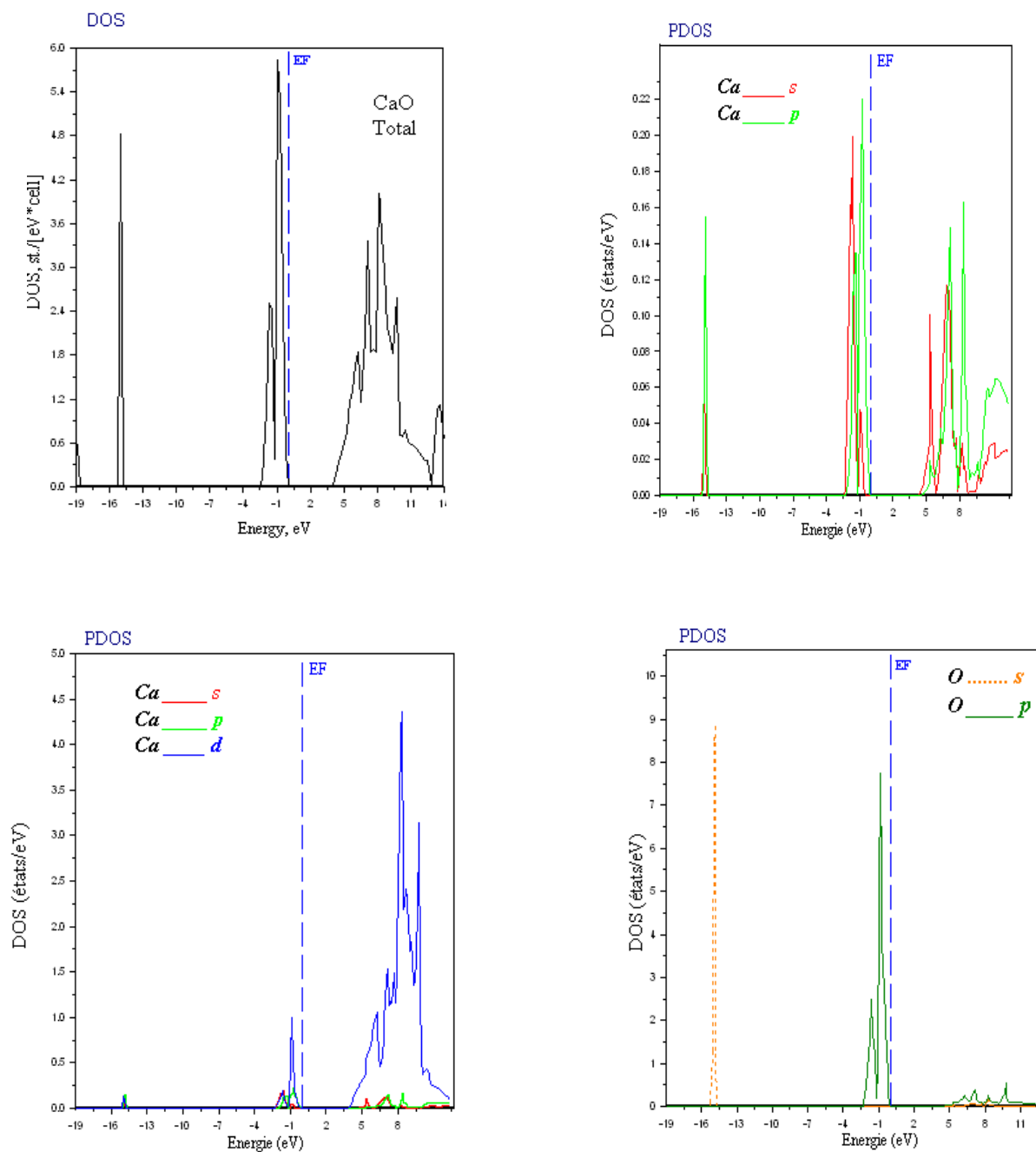
Figure (III-13) : Structure de bandes électroniques de *CaO* en phase *NaCl* (B1) calculées avec la méthode *FP-LMTO+GGA*.

III-2.4. Densités d'état totale et partielles de *CaO*

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totale et partielles de *CaO*. Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures (III-14), illustrent les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA. A partir des densités partielles, nous pouvons identifier le caractère angulaire des différentes structures. D'après les figures (III-14), nous distinguons, à partir du sommet de la bande de valence (VB), deux régions séparées entre elles par des gaps, la plus basse en énergie a une largeur de 0.64 eV. Cette structure est centrée à -15.28 eV et -14.62 eV. En analysant les DOS partielles, on note que cette structure est dominée par les états *O-s* avec une très faible contribution des états *Ca-p*.

La dernière structure de bande de valence, est située entre -2.3eV et le niveau de Fermi. Les densités partielles d'états de ses composés montrent que la contribution des états *O-p* est dominante au voisinage du niveau de Fermi avec une faible contribution des états *Ca-d* et *Ca-p*. La plus basse région de conduction (CB) située au-dessus du niveau de Fermi est formée

principalement des états $Ca-d$ dominante avec une très faible contribution des états $Ca-s$, $Ca-p$ et $O-p$.



Figures (III-14) : Densités d'états du CaO (totale et partielles) en phase rocksalt B_1 avec la GGA .

III-2.3. La structure de bande de *CaS*

L'étude des propriétés électroniques de la famille des matériaux des chalcogénures alcalinoterreux a un intérêt considérable et fait l'objet de plusieurs travaux de recherches [72-73]. Parmi ces matériaux, on s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs à base de calcium appartenant à la famille des chalcogénures de calcium, à l'équilibre et sous l'effet de la pression. L'étude de différentes transitions électroniques comme le changement de la nature du gap d'énergie et le phénomène de métallisation font aussi l'objet de ces études. La structure de bandes est calculée pour les différents matériaux *CaX* dans les deux phases B1 et B2 selon cinq axes de haute symétrie incluant les points W , L , Γ , X et K dans la première zone de Brillouin. Sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée, il y a des variations remarquables dans la valeur du gap (l'écart d'énergie entre les bandes de valence et de conduction). Cette variation dans le gap d'énergie entraîne une influence sur le type de transition électronique et donc sur le comportement du matériau.

G. A. Saum et E. B. Hensley [74] ont observé un pic d'absorption du sulfure de calcium à 5.38 eV mais ils n'ont pas déterminé le type du gap correspond à ce pic. Plus tard, avec des expériences de réflectivité et luminescence optiques, Y. Kaneko et al. [75] ont montré l'existence d'un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ d'une largeur de 5.8 eV. M. S. Jin et al. [76] ont trouvé un gap indirect dans cette direction mais avec une largeur de 4.52 eV. Par contre, J. G. Zhang et al. [77] ont trouvé un gap direct selon la direction Γ de 4.48 eV. Les spectres d'absorption de rayons X réalisés par A. N. Kravtsova et al. [78] ont donné une valeur de 3.5 eV pour l'énergie de gap, sans détermination de la nature du gap. Tous ces travaux expérimentaux ont été faits pour la phase B1 du *CaS*. D'après nos connaissances il n'y a aucun travail expérimental pour déterminer la structure de bandes du *CaS* dans les autres phases. Du côté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique.

Une première structure de bandes de *CaS* dans la phase B1 a été calculée par R. Pandey et al. [79], en utilisant la méthode de Hartree-Fock. Ils ont obtenu un gap direct suivant Γ de 7.6 eV. Ensuite, un calcul par la méthode OLCAO (Orthogonalized linear Combination of Atomic orbitals) réalisé par W. Y. Ching et al. [80] a donné un gap indirect suivant la direction $\Gamma - X$ de 3.2 eV. M. Dadsetani et al. [81] ont trouvé ce résultat mais avec une valeur de 1.53 eV. Par l'approche FP-LAPW, Z. Charifi et al. [82] ont trouvé un gap indirect (Γ - X) de 2.39 eV avec

l'approximation GGA et de 3.18 eV avec EVGGA pour la phase B1, et un gap direct pour la phase B2 de 1.35 eV suivant la direction M avec GGA, et de 2.06 eV suivant Γ avec EVGGA. Un autre calcul basé sur la méthode du pseudopotentiel ultra-doux de Z. J. Chen et al. [63] a considéré toutes les phases du CaS et prévu un gap direct (Γ - Γ) pour les phases B1 et B4 et un gap indirect (Γ - M) pour la phase B2. Par contre A. Shaukat et al. [83] ont trouvé un gap indirect (Γ - X) pour la phase B1 et un gap direct suivant M pour B2 et suivant Γ pour B4. En présence de ces désaccords entre les valeurs expérimentales et calculées, en particulier, pour la largeur et le type du gap, notre contribution a pour but de calculer la structure électronique de CaS dans les deux phases (B1 et B3) à l'équilibre. Nous avons traité les états Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et S ($1s^2 2s^2 2p^6$) comme étant des états de cœur, et les états Ca ($4s^2$) et S ($3s^2 3p^4$) comme étant des états de valence.

La structure de bandes d'énergie de CaS à pression nulle (dans la phase B1) trouvée dans notre calcul est représentée sur la figure (III.15). Le maximum de la bande de valence se trouvent au point X et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ , donc la structure de bandes donne un gap indirect de 2.329 eV suivant la direction X- Γ . Ce résultat est en accord avec le résultat expérimental de J. G. Zhang et al. [77] et avec d'autres calculs théoriques [80,82]. Dans la phase B3, la structure de bande d'énergie de CaS à pression nulle trouvée dans notre calcul est représentée sur la figure (III.15). Le maximum de la bande de valence se trouvent au point X et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point X, donc la structure de bandes donne un gap direct de 3.8 eV suivant la direction X-X.

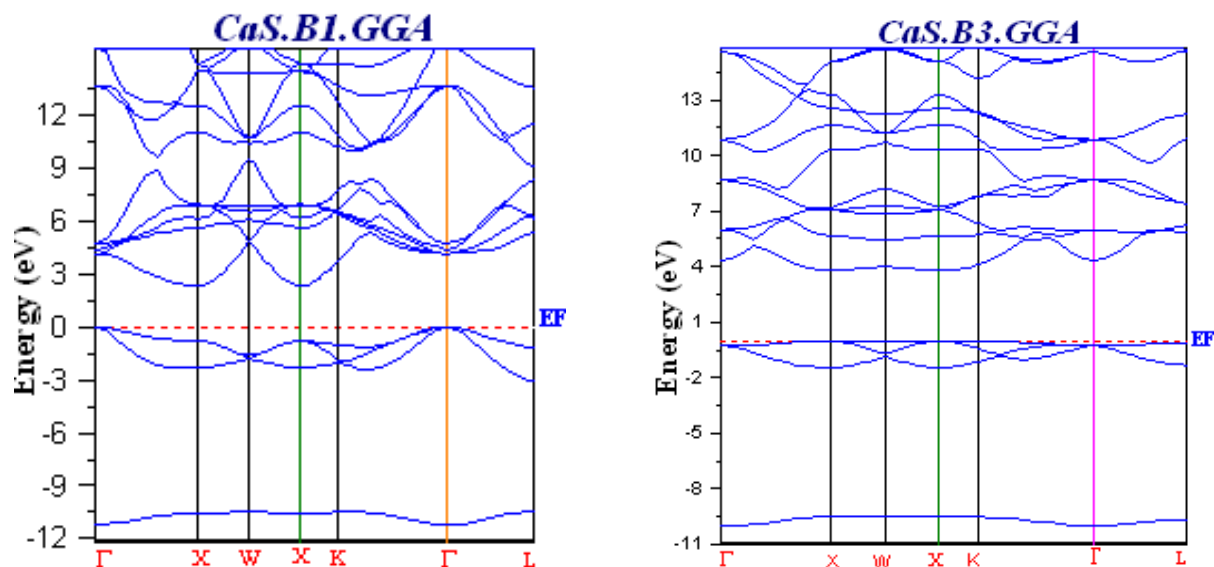


Figure (III-15) : Structure de bandes électroniques de *CaS* en phase *NaCl* (B1) calculées et zinc-blende (B3) avec la méthode *FP-LMTO+GGA*.

	E_F^{Γ} (eV)			E_F^X (eV)			E_X^X (eV)	
	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp</i>	<i>Autres calculs</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp</i>	<i>Autres calculs</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Autres calculs</i>
<i>CaS.B1</i>	4.157	4.48 ^{g1}	3.969 ^{h1} 3.17 ⁱ¹ 2.405 ^{h1}	2.329	2.405 ^y	2.39 ^{c1} ; 3.176 ^{h1} ; 2.111 ^z	3.138	2.942 ^z
<i>CaS.B3</i>	4.581		3.16 ^{a1}	4.081 ^y			3.80	3.18 ⁱ¹

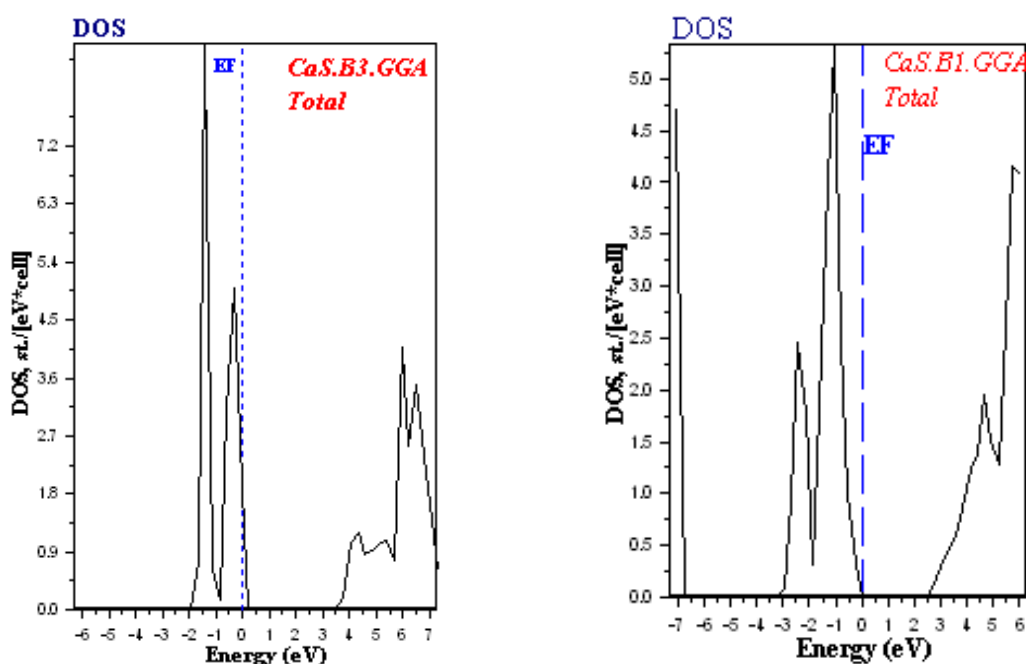
^yRef. [61]. ^zRef [62]. ^{a1}Ref. [56]. ^{c1}Ref. [63]. ^{g1}Ref. [75]. ^{h1}Ref. [84]. ⁱ¹Ref. [80]. ^{j1}Ref. [85].

Tableau (III-12) : Energie du gap du l’alliage *CaS* en phase (Zinc-Blende) et rocksalt en fonction de la concentration. E_F^{Γ} (eV), E_F^X (eV) énergie du gap direct et E_X^{Γ} (eV) : énergie du gap indirect.

III-2.4. Densités d'état totales et partielles de CaS

La figure (III-16) présente les densités d'état totales et partielles du composé binaire CaS, en phase zinc-blende B3 et rocksalt B1. Cette densité d'état est caractérisée par quatre régions. A partir de la densité d'état partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région est dominée par le caractère s des atomes des chalcogènes. La seconde région est caractérisée par les états s -Ca. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi EF, elle est prédominée par les états p des chalcogènes avec une petite contribution du caractère p de Ca. Juste au dessus de niveau de Fermi EF, les états p -Ca dominant. A partir de 5.4 eV, les états d apparaissent. Cette région est caractérisée par un mélange de caractères (s , p , d) des deux atomes, celles du calcium et de chalcogène, ou les états d prédominent.

On sait que, les états occupés sont séparés des états inoccupés par un gap d'énergie qui représente la bande interdite dans ce semi-conducteur.



Figures (III-16) : Densités d'états du CaS (totale) en phase zinc-blende (B3) rocksalt (B1) avec la GGA.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différentes propriétés physiques des semi-conducteurs hôtes. Nous avons présenté les propriétés structurales en utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA). En générale, on remarque que les résultats obtenus sont en bon accord avec d'autres calculs ab-initio. Nous avons calculé les propriétés électroniques pour les quatre composés. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

Références

- [1] S.T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, M. B. Yu, X. H. Zhang, and S. J. Chua, *J. Elec. Mater.*, 34, 8 (2005).
- [2] H. Ohta, Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 82, 823 (2003).
- [3] T. Sekiguchi and S. Koizumi, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1987 (2002).
- [4] *Numerical Data and Fundamental Relation Ships in Science and Technology of Landolt-Bornstein Springer, Berlin, (1982).*
- [5] K. Tanabe, K. Nahazawa, J.Susantyo, H. Kawarada and S. Koizumi, *Diamand, Relat, Mater.* 10,1652 (2001).
- [6] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner. *Semicond. Sci. Technol.* 19, R 59 (2004).
- [7] N. A. Spoldin, *Phys, Rev B*69, 125201 (2004).
- [8] T. Hattori, Y. Homma, A. Mitsuishi, and M. Tacke, *Optic. Commun.* 7, 229 (1973).
- [9] D. Guennani, J. Valenta, A. Maner and J. B. Grun, *Solid State Commun.* 96, 637 (1995).
- [10] B. Y. Geng, L. D. Zhang, G. Z. Wang, T. Xie, Y. G. Zhang, and G. W. Meng, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2157 (2004).
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864; W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [14] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.*
- [15] R.G.W. Wyckoff, *Crystal Structures (Interscience, New York, 1963).*
- [16] A.N. Mariano,R.E. Hanneman , *J. Appl. Phys.* **34**, 384 (1963).
- [17] J. E. Jaffe, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993).
- [18] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlien, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. m. Kalvius, D.W. Mitschell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, and M. P. Pasternack, *Phys. Rev. B* 53, 11425 (1996).
- [19] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* 62 1660 (2000)
- [20] Zaoui, A. and Sekkal, W. (2002) *Physical Review B: Condensed Matter*, 66, 174106.
- [21] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14104.
- [22] S.-C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, *Solid State Commun.* 25 (1978) 49.
- [23] B. Amrani, Chiboub, S. Hiadsi, T. benmessabih, N. Hamdadou, *Solid State Commun* 137 (2006) 395.
- [24] S. Limpijumnong, S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 054104.
- [25] S.Saib, N. Bouarisa, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 1063.
- [26] H. Liu, J.S. Tse, H. Mao, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 93509.
- [27] A. B. M. A. Ashrafi, A.Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, y.-w. Ok, T. -Y. Seong, *Appl. Pyhs. Lett.* 76 (2000) 550.
- [28] N.Fathy, M.Ichimura, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87(2005)747–756.
- [29] D. Nithyaprakasha, M. Ramamurthya, P.Thirunavukarasub, T. Balasubramaniamc, J. Chandrasekarana and P. Maadeswarana, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1-1(2009)42.
- [30] P. Bugnet, J. Deforges et S. Durand, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 6 1986 ,1973.

- [31] O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, 17b, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [32] R.R. Reeber, G.W. Powell, Thermal expansion of ZnS from 2° to 317°K. Journal of Applied Physics 38 (1967) 1531-1538.
- [33] Y.N Xu, W.Y. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, Physics Review B 48 (1993) 4335-4355.
- [34] E.C. Hu, L.L. Sun, Y.Z. Zeng, R.X. Chen, Pressure temperature induced phase transition of ZnS from first-principles calculations, Chinese Physics Letters 25 (2008) 675-678.
- [35] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors, Physics Review B 42 (1992) 10086-10096.
- [36] J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS, Physics Review B 47 (1993) 6299-6303.
- [37] J. Zhao, First-principles study of atomic nitrogen solid with cubic gauche structure, Physics Letters A 360 (2007) 645-648.
- [38] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, Electronic and structural properties of zinc chalcogenides ZnX (X=S, Se, Te), Journal of Alloys Compounds 359 (2003) 22-26
- [39] M.S.T. Bukowinski and R. Jeanloz, Geophys. Res. Lett. **7**, 227 (1980).
- [40] Handbook of Laser and Science and Technology, edited by M.J. Weber (CRC, Boca Raton, 1995), Supplement 2: Optical Materials.
- [41] B. Demri and D. Muster, J. Mat. Proces. Techn. **55**, 311 (1995).
- [42] L. Fiermans, R. Hoogewijs, G. de Meyer, and J. Vennik, Phys. Stat. Sol. (a) **59**, 569 (1980).
- [43] H. van Doveren and J.A.Th. Verhoeven, J. Elect. Spect. Rel. Phen. **21**, 265 (1980).
- [44] P. Pichet, H.K. Mao, P.M. Bell, J. Geophys. Res. 93 (1988) 15279.
- [45] F. Marinelli, A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367 (2003) 430.
- [46] B.B. Karki, J. Crain, J. Geophys. Res. 103 (1998) 12405.
- [47] M.J. Mehl, R.E. Cohen, H. Krakauer, J. Geophys. Res. 93 (1988) 8009.
- [48] H. Baltache. R. Khenata. Physica B 344 (2004) 334-342.
- [49] X F Fan. H D Sun. J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 235221 (9pp).
- [50] R. Pandey and S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids **52**, 211 (1991). doi: 10.1016/0022-3697(91)90066-9
- [51] S. Asano, N. Yamashita, and Y. Nakao, Phys. Status. Solidi **89**, 663 (1978). doi: 10.1016/0022-3697(91)90066-9
- [52] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. **66**, 515 (1992).
- [53] A. L. Ruoff and T. A. Grzybowski, *Solid State Physics Under Pressure*, ed. S. Minomura (TerraScientific, Tokyo, 1985).
- [54] H. Luo, R. G. Greene, K. G. Handehari, T. Li, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **50**, 16232 (1994).doi: 10.1103/PhysRevB.50.16232
- [55] P. Cortonay, P. Maszir, J. Phys: Condens Matter 10 (1998) 8947.
- [56] P. Cortonay, M.A. Villafiorita, P. Becker, Int. J. of Quantum Chem. 56 (6) (1995) 831.
- [57] R. Pandey, J.E. Jaffe, A. B. Kunz, Phys. Rev. B 43 (1991) 9228
- [58] W. Y. Ching, F. Gan, M. Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1596.
- [59] S. Ekbundity, A. Chizmesshyayz, J. Phys: Condens Matter 8 (1996) 8251.
- [60] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, X.T. Zu, Acta. Phys. Sin. Ch. Ed. 54 (2005).
- [61] H. Luo, R. G. Greene, K. G. Handehari, T. Li, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **50**, 16232 (1994).doi: 10.1103/PhysRevB.50.16232.

- [62] P. E. Van. Camp, V. E. Van Doren, and J. L. Martins, *Physica Status Solidi (b)* **190**, 193(1995). doi: 10.1002/pssb.2221900127
- [63] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, and X. T. Zu, *Physica B* **391**, 193 (2007). doi: 10.1016/j. physb. 2006.09.019.
- [64] M. Usuda, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 125101.
- [65] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 2123.
- [66] A. Neumaier, Molecular modelling of proteins and Matimatical prediction of protein structure, *siam Rev.* **39**, 407-460 (1997).
- [67] D. Vogel, Dissertation, Universital Münster, Germany, 1998.
- [68] H. Vollstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga, *Proc. Jpn. Acad, Ser. B. Phys. Biol. Sci.* **66**, 7 (1990).
- [69] S. Nazir, N. Ikram, B. Amin, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed.” Structural, electronic and optical calculations of $Ca_xZn_{1-x}O$ alloys: A first principles study” *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **70** (2009) 874-880.
- [70] S. T. Tan. B. J. Chen, X. W. Sun. W.J. Fan. *J. Appl. Phys* **98** (2005) 13505.
- [71] B. Amrani, R. Ahmed, F. El Haj Hassan, *Comput. Mater. Sci.* **40** (2007) GG.
- [72] H. Akbazadeh, M. Dadsetani, M. Mehrani, *Comput. Mater. Sci.* **17** (2000) 81-87.
- [73] F. El Haj Hassan, H. Akbazadeh, *Comput. Mater. Sci.* **38** (2006) 362-368.
- [74] G.A. Saum, E.B. Hensley, *Phys. Rev. B* **113** (1959) 1019.
- [75] Y. Kaneko, T. Koda, *J. Cryst. Growth* **86** (1988) 72.
- [76] [8] M.-S. Jin, N.-O. Kim, H.-G. Kim, C.-S. Yoon, C.-I Lee, M.-Y. Kim, W.-T. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **39** (2001) 692.
- [77] J.-G. Zhang, P.C. Eklund, Z.L. Hua, L.G. Salamaca-Riba, M. Wuttig, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 411.
- [78] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 134109.
- [79] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 211.
- [80] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 1596.
- [81] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater. Sci.* **45** (2009) 315-320.
- [82] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 4083.
- [83] A. Shaukat, Y. saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Phys. J. B* **62** (2008) 439- 446 .
- [84] M. Slimani, H. Meradji, C. Sifi, S. Labidi, S, Ghemid, « Abinitio investigations of calcium chalcogenide alloys ». *J. of Alloys and compounds.* **485**(2009) 642-647.
- [85] P. Cortona and A. Villafiorita Monteleone, *J. Phys.: Condens. Mat.* **8**, 8983 (1996). doi: 10.1088/0953-8984/8/46/005

Chapitre IV

Les propriétés structurales et électroniques
des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$

Introduction :

Dès 1960, les premiers cristaux mixtes zinc-blende $AB_{1-x}C_x$ sont élaborés, et apparaît avec eux le problème du désordre topologique. Le point clé est que la périodicité est perdue dans les alliages, ce qui condamne en principe les modèles microscopiques. Malgré cela, les physiciens ont naturellement cherché à recycler les approches atomistiques 'idéales' développées dans les matériaux parents, en moyennant les effets de désordre, c'est à dire en s'affranchissant de la complexité topologique. En particulier, les théories de type milieu effectif ont été mises en avant [1]. L'alliage se voit ainsi idéalement réduit à un milieu simple, homogène à l'échelle atomique où chaque site de substitution est occupé à $(1-x)\%$ par des atomes B et $x\%$ par des atomes C : un ordre parfait est artificiellement reconstitué. Cette représentation idéale du cristal correspond à l'approximation dite du cristal virtuel (ACV) [2]. Elle est associée au principe de causalité selon lequel de petites causes, de faibles variations de composition x dans le cas présent, amènent de petits effets sur les propriétés physiques $P(x)$ du milieu. Dans ce cadre, les propriétés physiques macroscopiques P de la solution solide $AB_{1-x}C_x$ peuvent être déduites de celles des matériaux parents par simple extrapolation quasi-linéaire (loi de Vegard) [3]. Tout écart à cette référence est considéré a priori comme résultant d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traité sans idée préconçue de manière phénoménologique par l'introduction d'un paramètre de non-linéarité, purement empirique, c'est à dire non accessible par le raisonnement [4].

En optoélectronique et en photonique, la communauté scientifique s'est intéressée aux potentialités offertes par les nanostructures de semi-conducteurs II-VI. De nouvelles méthodes de fabrication sur les chalcogénures (type $CdSe/CdTe$.) ont permis l'obtention de structures de quelques centaines à quelques milliers d'atomes et donc l'apparition de boîtes quantiques avec un très haut rendement. Cette avancée technologique doit cependant en grande partie à l'ingénierie de surface de ces nanoparticules qui a permis de passiver leur surface et augmenter ainsi leurs performances. La luminescence de ces structures couvre aujourd'hui la totalité du spectre visible et proche infrarouge. Les nanocristaux de chalcogénures sont ainsi largement utilisés pour le marquage de protéines au sein de cellules et présentent un grand intérêt pour les applications optoélectroniques (LED, cellules photovoltaïques). Le très grand essor des chalcogénures dans les technologies d'aujourd'hui doit néanmoins en grande partie

à la maîtrise de leurs propriétés électroniques. La maîtrise des procédés de dopage des deux types (type n et p) est essentielle pour l'intégration d'un semi-conducteur dans les dispositifs optoélectroniques et $CdSe$ jouit des fruits d'une longue et intense activité de recherche dans ce domaine.

Actuellement, les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations comme substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse [2-5], et pour d'autres applications [6]. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés électroniques des matériaux constitutifs. Ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation des alliages à plusieurs composants et pourraient mener à de nouveaux matériaux semi-conducteurs possédant des gaps d'énergie qui couvrent la bande.

Les matériaux II-VI à gap direct constituent de bons candidats pour la réalisation de dispositif à courte longueur d'onde dans le domaine du bleu et de l'ultraviolet. Les inconvénients de ces matériaux proviennent d'un manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin liée au caractère ionique des liaisons.

L'alternative est d'explorer des composées semi-conducteurs mixtes de type $A_xB_{1-x}C$ (les atomes A et B sont en substitution sur le même site), le but étant de développer des alliages II-VI plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface. Très récemment un grand soin a été pris de ne combiner que des composés parents de même nature (électronégativité, structure de bandes) pour éviter la dégradation des propriétés optoélectroniques telle que la transition d'un gap direct vers un gap indirect.

Les semi-conducteurs II-VI à large gap et leurs propriétés ont de plus d'intérêt pour éventuelles applications dans l'optoélectronique de l'ultraviolet. Shan et ses collaborateurs [7] ont étudié la structure de bande électronique de l'alliage II-VI, ZnO_xSe_{1-x} à de faibles concentrations de ZnO dans $ZnSe$. Les transitions optiques des couches minces de ZnO_xSe_{1-x} ($0 < x < 0.0135$) obtenus par épitaxie par jets moléculaire (MBE) ont été étudiées en utilisant les spectroscopies de photo-réflexance et de photoluminescence. Les résultats expérimentaux ont confirmé qu'en remplaçant les anions Se du $ZnSe$ avec des atomes iso-électroniques mais plus électronégatifs, tel que l'oxygène, on obtient un système d'alliage à très fort désaccord de maille avec des propriétés analogues aux alliages nitrures de type III-N-V largement étudié. La valeur de l'énergie de gap fondamentale de ces alliages diminue d'environ de 0.1 eV pour 1% d'atomes d'oxygène. La dépendance du gap en fonction de la pression a été également trouvée fortement affectée par l'incorporation d'atomes d'oxygène.

Meyer et ses collaborateurs [8] ont étudié les propriétés structurales et optiques d'une série de films de $ZnO_{1-x}Se_x$ déposés par pulvérisation radiofréquence sur substrats de saphir. Dans l'intervalle ($0 < x < 0.04$), ils trouvent que les films ont une symétrie würtzite et la constante du réseau varie linéairement avec la composition.

La rigidité cristalline des chalcogénures de béryllium *Be-VI* tel que BeS , $BeSe$ et $BeTe$, les places en tête de série pour remplacer les composés usuels de la famille II-VI. Dans ces travaux, Vérié [9] voyait en l'introduction des chalcogénures de béryllium dans les (LD) II-V un remède efficace pour contrer la création de dislocations, de défauts ponctuels et leur propagation dans le système permettant ainsi de prolonger la durée de vie de ces dispositifs.

Les premiers résultats de la croissance d'alliages à base de béryllium utilisant l'épitaxie à jets moléculaires (MBE) étaient prometteurs. La densité de défauts surgissant dans les couches épitaxiales II-VI a été nettement réduite soit par l'introduction de quelques monocouches de $BeTe$ [10] ou par la co-irradiation *Be-Zn* établie à faible température [11].

Le ZnS a été mélangé avec d'autres composés appartenant à la même série isoélectronique et les composés ternaires s'avèrent avoir une vaste gamme de propriétés physiques. Par exemple, entre les différentes ternaires, $Zn_{1-x}Cd_xS$ a été largement utilisé comme un matériau à large bande interdite dans les cellules solaires à hétérojonction [12] et dans des dispositifs photoconducteurs [13]. CaS , SrS , et le BaS ont attiré beaucoup d'attention en tant que matières d'accueil dans la préparation de luminophores industriels [14], mais aucun effort n'a été réalisé en vue de leur incorporation dans les ternaires II-VI ou quaternaires pour les diodes lasers bleus/verts.

Le sulfure alcalino-terreux comme le CaS a également été mélangé avec ZnS et les propriétés structurales du ternaire $CaZnS$ sont un peu près égales à celles de $GaAs$, MgS et $MgSe$. L'alliage $CaZnS$ a été utilisé comme couche isolante dans les matériaux et dispositifs d'injections de type MIS metal-insolator semiconductor dans le visible électroluminescentes [15]. Cet alliage a été mis au point dans les expériences en raison de la possibilité d'augmenter l'énergie de la bande interdite de ZnS . En revanche, $CaZnS$ a reçu moins d'attention à la fois dans le groupe expérimental et théorique. Ce qui nous a motivés à rapporter une étude structural, électronique sur la possibilité de former l'alliage $CaxZn_{1-x}S$ dans la structure zinc blende. Cependant, dans la mesure où nous le savons, les propriétés structural et la stabilité de cet alliage ternaire n'est pas encore été étudiés.

Dans le domaine de nouveaux matériaux élastico-mechanoluminescence (EML), Jun-Chong Zhang et ses collaborateurs [16] ont étudié pour la première fois dans leur laboratoire le matériau $CaZnOS:Mn^{+2}$, qui peut simultanément sentir (sens) et voir (image) la contrainte mécanique appliquée comme une luminescence intense et proportionnelle. $CaZnOS:Mn^{+2}$ appartient au type phosphores piézoélectriques de défauts contrôlés, et leurs mécanismes de (EML) pourraient être expliqués en utilisant le modèle piézoélectrique induite par le vecteur de capture. Le nouveau matériau $CaZnOS:Mn^{+2}$ peut détecter différents stress mécanique, y compris des vibrations ultrasonores, impact, friction et compression par l'intense émission. Dans le domaine des diodes blanches luminescentes (LED), mettant en vedette les avantages de l'efficacité lumineuse élevée, faible consommation d'énergie, et une longue durée de vie, ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs larges applications. Actuellement, l'approche la plus commune pour produire de la lumière blanche est de combiner un bleu avec un phosphore jaune, et certaines études détaillées sur la combinaison de l' $InGaN$ émettant dans le bleu et Ce^{3+} dopé par (grenat d'yttrium aluminium (YAG)) phosphore jaune sont présentés [17,18]. Te-Wen Kuo [19] et ses collaborateurs ont présenté leur résultats d'enquête sur la synthèse des nouveaux matériaux photoluminescences de $CaZnOS:Eu^{2+}$ phosphore et leurs propriétés optiques correspondantes de phosphore convertis LED (PC-LED). Le rouge $CaZnOS$ de phosphore: Eu^{2+} a été synthétisé par réaction à l'état solide et a été évalué comme un candidat à LED blanches. Ces résultats indiquent que $CaZnOS:Eu^{2+}$ est un luminophore rouge prometteur pour l'application dans les LED à lumière blanche (excité par LED bleues) et révèle une large bande d'absorption et une bonne pureté de la couleur.

IV-1. Théorie des alliages ternaires

La compréhension profonde des propriétés mécaniques, électroniques et optiques des semi-conducteurs exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance capitale dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vue microscopique.

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus périodique? Soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau où

qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [20]. Les alliages ternaires semi-conducteurs des composés II-VI de la forme $AB_{1-x}C_x$ où $(1-x)$ représente la concentration du composé AB et (x) celle du composé AC, ont attiré une attention considérable pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire x [21]. Un alliage ternaire semi-conducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition x est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation les propriétés dynamique du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition x et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques.

Le cristal ternaire $AB_{1-x}C_x$ est composé de molécules AB avec une fraction molaire $(1-x)$ et des molécules AC avec une fraction (x) , la valeur moyenne de sa propriété physique $F(x)$ étant

$$F(x) AB_{1-x}C_x = (1-x)F_{AB} + xF_{AC} \quad (IV-1)$$

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau donné par [3] :

$$a_{AB_{1-x}C_x} = (1-x)a_{AB} + xa_{AC} \quad (IV-2)$$

a_{AB} est la constante du réseau du composé AB, et a_{AC} est la constante du réseau du composé AC et x est la concentration molaire. D'autres par contre suivent une interpolation quadratique, comme l'énergie électronique. Plusieurs approches théoriques ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages.

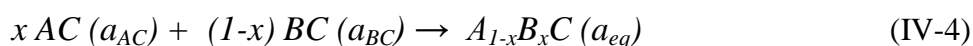
Dans ce chapitre, on s'intéresse aux alliages ternaires $CaxZn1-xO$ et $CaxZn1-xS$. Cette étude a été réalisée également par la méthode FP-LMTO. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [22] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

L'origine du terme non linéaire dans la dépendance en composition du gap fondamental observé pour les semi-conducteurs de type $A_{1-x}B_xC$, a fait l'objet de nombreux travaux. Il est clairement apparu sur le plan expérimental et théorique que l'écart à la

dépendance linéaire résultant de l'approximation du cristal virtuel (VCA) [2] devrait être corrigé par un terme quadratique ayant pour coefficient le paramètre de désordre b (voir relation 4.1). La variation de la bande interdite E_g en fonction de la concentration x a été mise sous la forme générale :

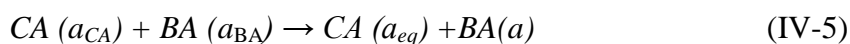
$$E_g(x) = xE_{BC}(a_{BC}) + (1-x)E_{AC}(a_{AC}) - bx(1-x) \quad (IV-3)$$

Afin de déterminer l'origine du phénomène de désordre, Bernard et Zunger [23] ont décomposé ce paramètre en trois termes reflétant la contribution de la déformation volumique, du transfert de charge, et de la relaxation structurale à une concentration fixée. Pour une concentration donnée les alliages ternaires $CaxZn_{1-x}O$ et $CaxZn_{1-x}S$ peuvent être représenté par la réaction formelle dans le cas général :



où, a_{AC} et a_{BC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC , a_{eq} le pas du réseau d'équilibre de l'alliage pour une constante x donnée. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x . Les différentes contributions au paramètre de désordre b du gap sont attribuées à plusieurs facteurs.

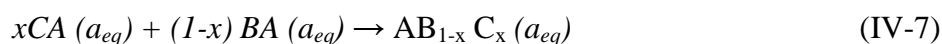
Premièrement, à une déformation volumique (b_{VD}), qui représente le changement de la valeur du gap des matériaux parents CaO , CaS et ZnO , ZnS dont les premiers ont subi une compression et dont les seconds ont subi une dilatation. Ce changement modifie les valeurs de leurs paramètres de réseau respectifs par rapport à l'équilibre à une valeur intermédiaire égale à celle de l'alliage dans son état fondamental $a_{eq} = a(x)$. Cette contribution est représentée par la réaction :



La valeur de b_{VD} qui en résulte est :

$$b_{VD} = \frac{E_{CA}(a_{CA}) - E_{CA}(a)}{1-x} + \frac{E_{BA}(a_{BA}) - E_{BA}(a)}{x} \quad (IV-6)$$

En second lieu, au transfert de charge (b_{CE}), qui représente le changement de la valeur du gap relatif au mélange des deux constituants, préparés à volume commun (correspondant à $a_{eq} = a(x)$), sans tenir compte d'aucune relaxation structurale. La réaction représentative est :

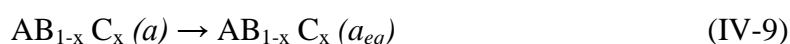


Ce terme inclut les effets du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés parents ; la contribution de cet effet au paramètre de désordre est :

$$b_{CE} = \frac{E_{CA}(a)}{1-x} + \frac{E_{BA}(a)}{x} - \frac{E_{AB_{1-x}C_x}(a)}{x(1-x)}$$

(IV-8)

Finalement, à la relaxation structurale (b_{SR}), décrite par la réaction:



(IV-9)

Cette contribution représente le changement de la valeur du gap provoqué par la relaxation géométrique du système. Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :

$$b_{SR} = \frac{E_{AB_{1-x}C_x}(a) - E_{AB_{1-x}C_x}(a_{eq})}{x(1-x)}$$

(IV-10)

L'addition de ces trois contributions correspond à la valeur totale du paramètre de désordre optique b .

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}$$

(IV-11)

Tous les termes dans l'équation b sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bande. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (IV-2), ce qui équivaut à l'application de la loi de Vegard pour $x = 0.5$.

IV-2. Propriétés structurales des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$.

Afin de trouver de nouvelles propriétés physiques des alliages ternaires prometteurs du groupe II oxydes et sulfuriques pour les composés binaires, la présente étude se concentrera principalement sur la dépendance à la composition des propriétés structurales et électroniques de $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ dans la structure rocksalt B1 et zinc blende B3.

Dans notre travail, l'étude des alliages ternaires $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ et $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ a été réalisée en utilisant des paramètres de calcul identiques à ceux des composés binaires (R_{MT} , K_{max} , l_{max} ). Pour décrire de façon plus réaliste l'alliage mixte $(\text{Zn}-\text{Ca})\text{O}$ et $(\text{Zn}-\text{Ca})\text{S}$, nous représentons les deux systèmes par une supercellule de 8 atomes dont la taille correspond à une fois $(2 \times 2 \times 2)$ celle de la maille conventionnelle de la structure zinc blende (B3) pour l'alliage $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ et une structure Rocksalt (B1) pour l'alliage $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Dans l'impossibilité matérielle à garantir une simulation parfaite du désordre nous avons considéré trois concentrations de Zn (25%, 50% et 75%) auxquelles nous avons associé un nombre limité de configurations. On a supposé que ces alliages gardent la structure adoptée par les composés binaires parents. Une configuration est construite à partir "d'arrangements" qui sont une manière de répartir les cations (Zn et Ca) autour du site anionique (S et O). Les "arrangements" sont distribués dans la super cellule de manière à respecter sa concentration nominale.

Nous avons employé la méthode FP-LMTO dans le code Lmtar. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [24]. L'énergie totale est calculée de façon auto cohérente avec 27 points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation et pour des raisons de comparaison, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) Perdew-Wang [25] et l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Un calcul auto cohérent (self-consistent) de l'énergie totale a été effectué pour différents volumes autour de l'équilibre. L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cut-Off), le nombre de points k dans la zone réduite de Brillouin, les nombres d'ondes planes utilisées (P_w), et les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}) sont représentées dans le tableau (IV-1). Les positions atomiques ont été relaxées par les forces s'appliquant sur les noyaux. Pour les structures considérées précédemment, les énergies totales sont calculées en fonction du volume et sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [26] définie par l'équation (III.1). Les valeurs numériques relatives aux grandeurs d'équilibre obtenues pour le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' pour différentes concentrations sont illustrées dans le tableau (IV-2) et (IV-3). Nous avons aussi inclus dans ce tableau les valeurs expérimentales et théoriques quand celles-ci sont disponibles pour faciliter la comparaison. Nous pouvons voir que la GGA donne des résultats plus précis pour les paramètres de maille par rapport à celle obtenue par la LDA.

x	PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)			PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)		
				Ca	Zn	O				Ca	Zn	O
				LDA						GGA		
0.25	20478	20	164.887	2.3	2.28	1.86	44472	24	270.5536	2.32	2.31	1.88
0.50	20478	40	160.501	2.35	2.35	1.85	38910	46	219.7953	2.48	2.48	1.96
0.75	20478	20	142.581	2.49	2.47	1.94	44472	24	241.6035	2.48	2.46	1.93

x	PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)			PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)		
				Ca	Zn	S				Ca	Zn	S
				LDA						GGA		
0.25	33400	24	143.5495	2.27	2.27	2.27	65266	24	212.9618	2.33	2.33	2.33
0.50	33400	46	131.4605	2.41	2.31	2.22	65266	46	198.2210	2.51	2.36	2.31
0.75	33400	24	123.6318	2.49	2.39	2.39	65266	24	184.9591	2.57	2.57	2.37

Tableau (IV-1) : Paramètres constitutifs des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

Les Figures (IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4) représentent les courbes de l'énergie totale en fonction du volume et son ajustement par rapport à l'équation d'état de Murnaghan pour les composés $Ca_{0.25}Zn_{0.75}O$, $Ca_{0.5}Zn_{0.5}O$, $Ca_{0.75}Zn_{0.25}O$, pour le premier alliage en phase Rocksalt (B1) et $Ca_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Ca_{0.5}Zn_{0.5}S$, $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$, pour le deuxième alliage en phase Zinc Blende (B3) respectivement.

Partant du fait que la GGA surestime le paramètre du réseau, on peut dire que nos calculs GGA pour les composés binaires sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux des autres travaux théoriques. Généralement, dans le traitement des problèmes liés aux alliages, on considère que les atomes sont localisés dans des sites idéaux du réseau et les paramètres de maille varient linéairement selon la loi de Vegard. La figure (IV.5) et (IV.6) montrent la variation des paramètres du réseau en fonction de la concentration x pour les deux alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ et comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (VCA) et les résultats expérimentaux. Ces valeurs ont été obtenues en considérant les différentes configurations utilisées pour chaque concentration de x .

$Ca_xZn_{1-x}O$	Lattice constant, a (Å)			Bulk modulus, B (GPa)			B'				
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs			
x											
	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>			
0	4.217	4.337	4.283 ^a	4.271 ^c	206.6	165.3	202.5 ^a	164.3 ^a	4.29	4.22	3.54 ^a
0.25	4.339	4.447		4.46 ^d	183	151.4		141.5 ^d	4.19	6.3	4.4 ^c
0.50	4.437	4.591		4.6 ^d	163.2	140.7		125.8 ^d	4.21	4.44	
0.75	4.61	4.706		4.71 ^d	147	143.1		112.4 ^d	4.81	5.70	
1	4.882	4.973	4.811 ^b	4.72 ^b	106.2	104.9	100.1 ^b	110 ^b	4.31	4.49	4.26 ^b
											4.0 ^e

^aRef. [27], ^bRef. [28], ^cRef. [29], ^dRef. [30], ^eRef. [31].

Tableau (IV.2): Paramètre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivé de l'alliage ternaire $Ca_xZn_{1-x}O$.

$Ca_xZn_{1-x}S$	Lattice constant, a (Å)			Bulk modulus, B (GPa)			B'				
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs			
x											
	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>			
0	5.335	5.488	5.409 ^f	5.420 ^g	82.58	66.30	76.9 ^g	80.57 ^h	4.32	4.14	4.06 ^j
				5.338 ^h				69.35 ⁱ			4.9 ^g
				5.458 ⁱ							
0.25	5.571	5.723			80.39	59.20			2.96	4.01	
0.50	5.787	5.951			71.25	53.28			3.24	3.8	
0.75	5.981	6.132			59.97	46.32			2.86	4.19	
1	6.195	6.320		6.0026 ^k	47.77	42.47		43.61 ^k	5.52	4.55	3.7 ^k
				6.121 ^l				47.00 ^l			1.00 ^m
				6.294 ^m				40.86 ^m			

^fRef. [32], ^gRef. [33], ^hRef. [34], ⁱRef. [35], ^kRef. [36], ^lRef. [37], ^mRef. [38], ^jRef. [39].

Tableau (IV.3): Paramètre du réseau a et le module de compressibilité B et sa dérivé de l'alliage ternaire $Ca_xZn_{1-x}S$.

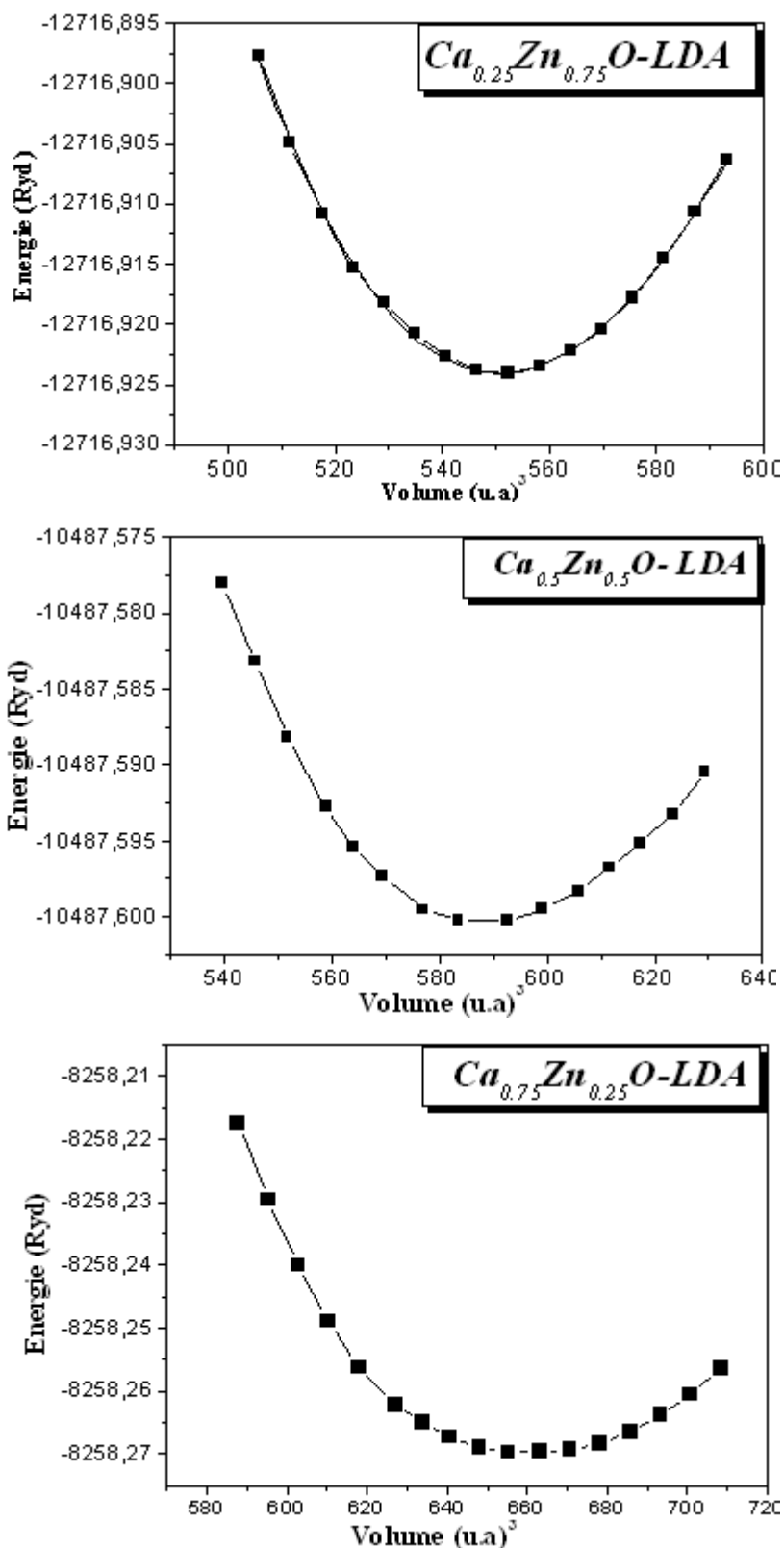


Figure (IV-1) : Variation de l'énergie totale du $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$ en fonction de volume dans la phase (Rocksalt) (B_1) dans LDA.

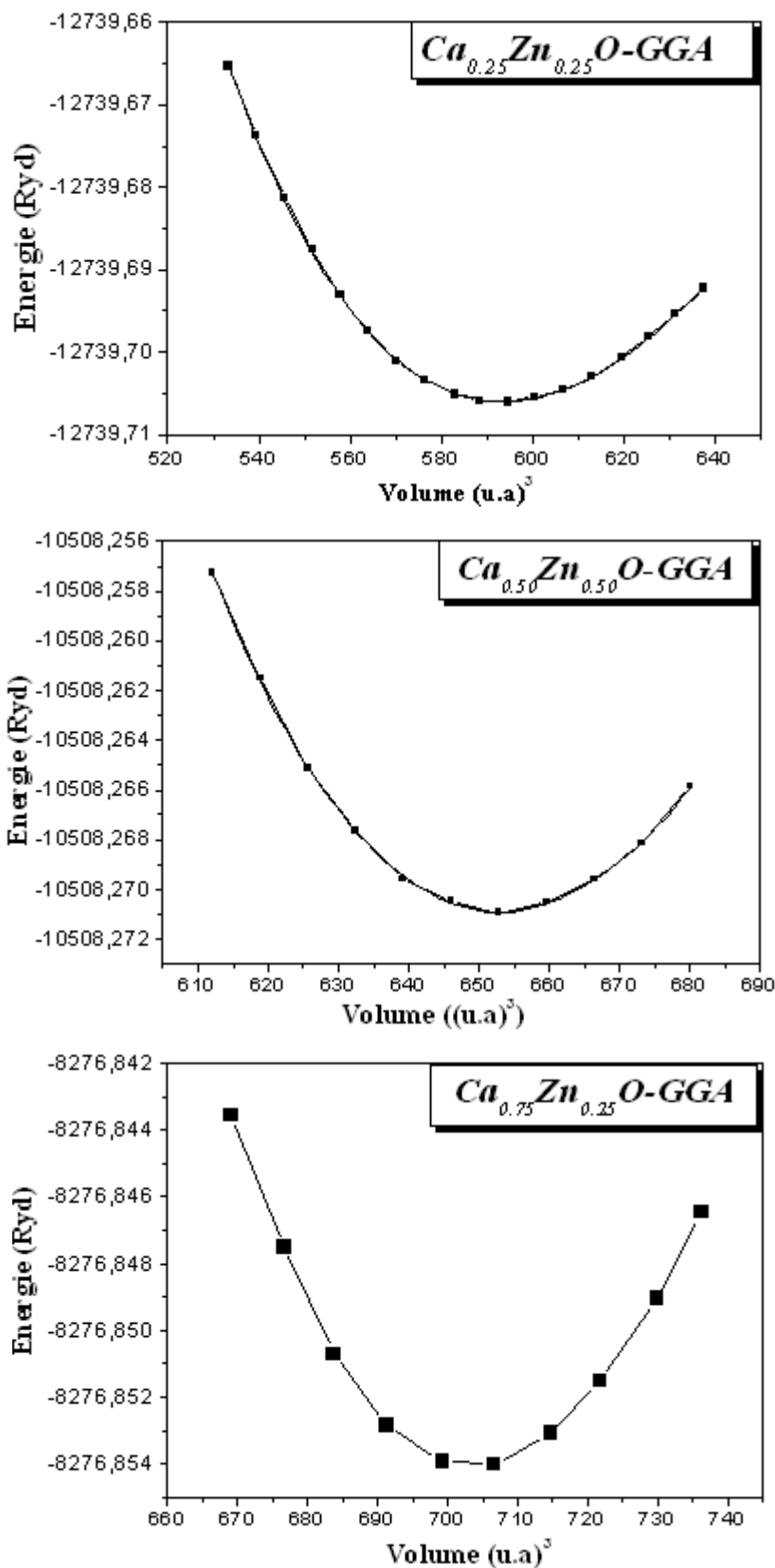


Figure (IV-2) : Variation de l'énergie totale du $Ca_{0.25}Zn_{0.75}O$, $Ca_{0.50}Zn_{0.50}O$ et $Ca_{0.75}Zn_{0.25}O$ en fonction de volume dans la phase (Rocksalt) (B_1) dans GGA.

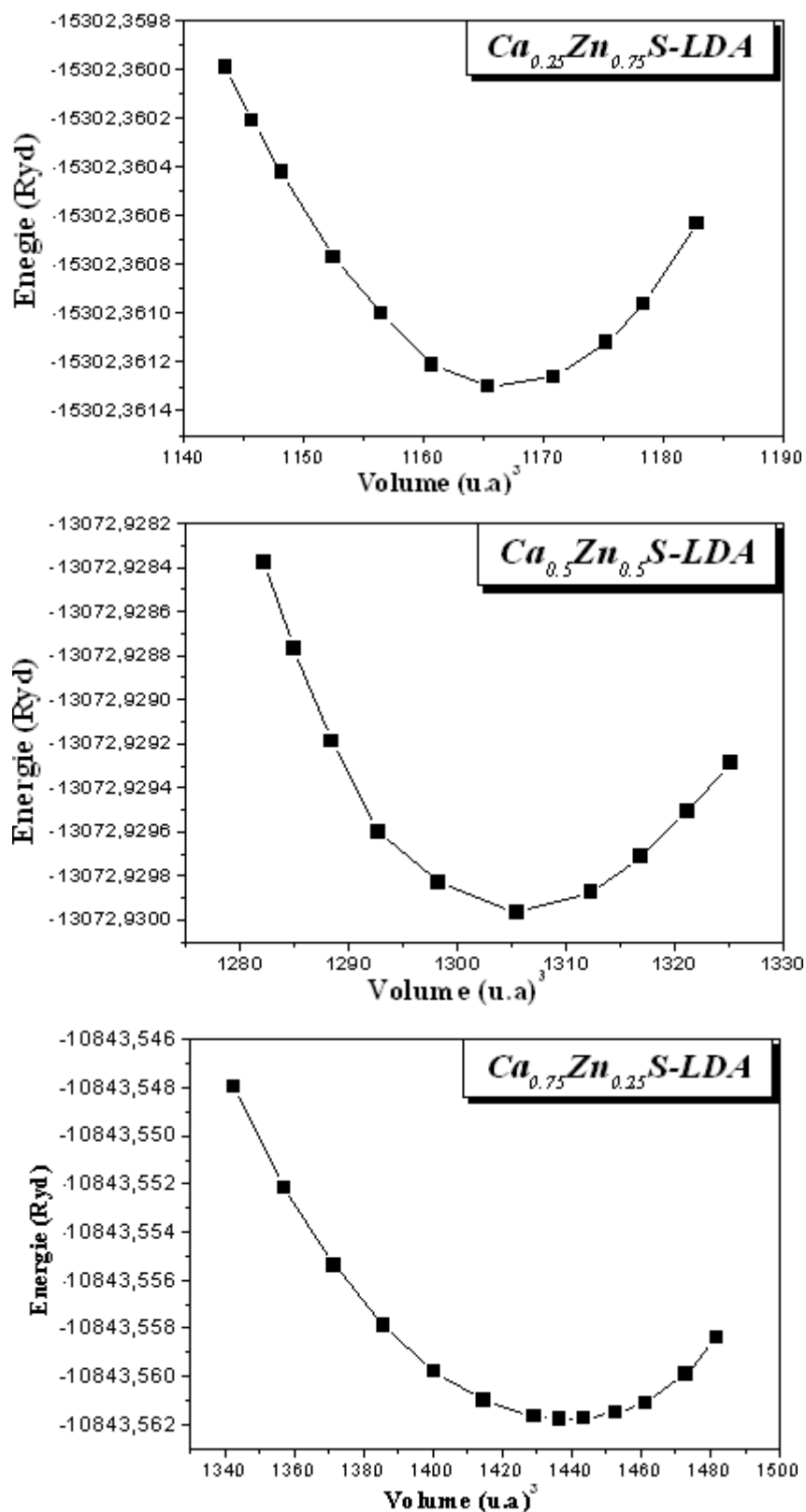


Figure (IV-3) : Variation de l'énergie totale du $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ en fonction de volume dans la phase (Zinc-Blinde) (B_3) dans LDA.

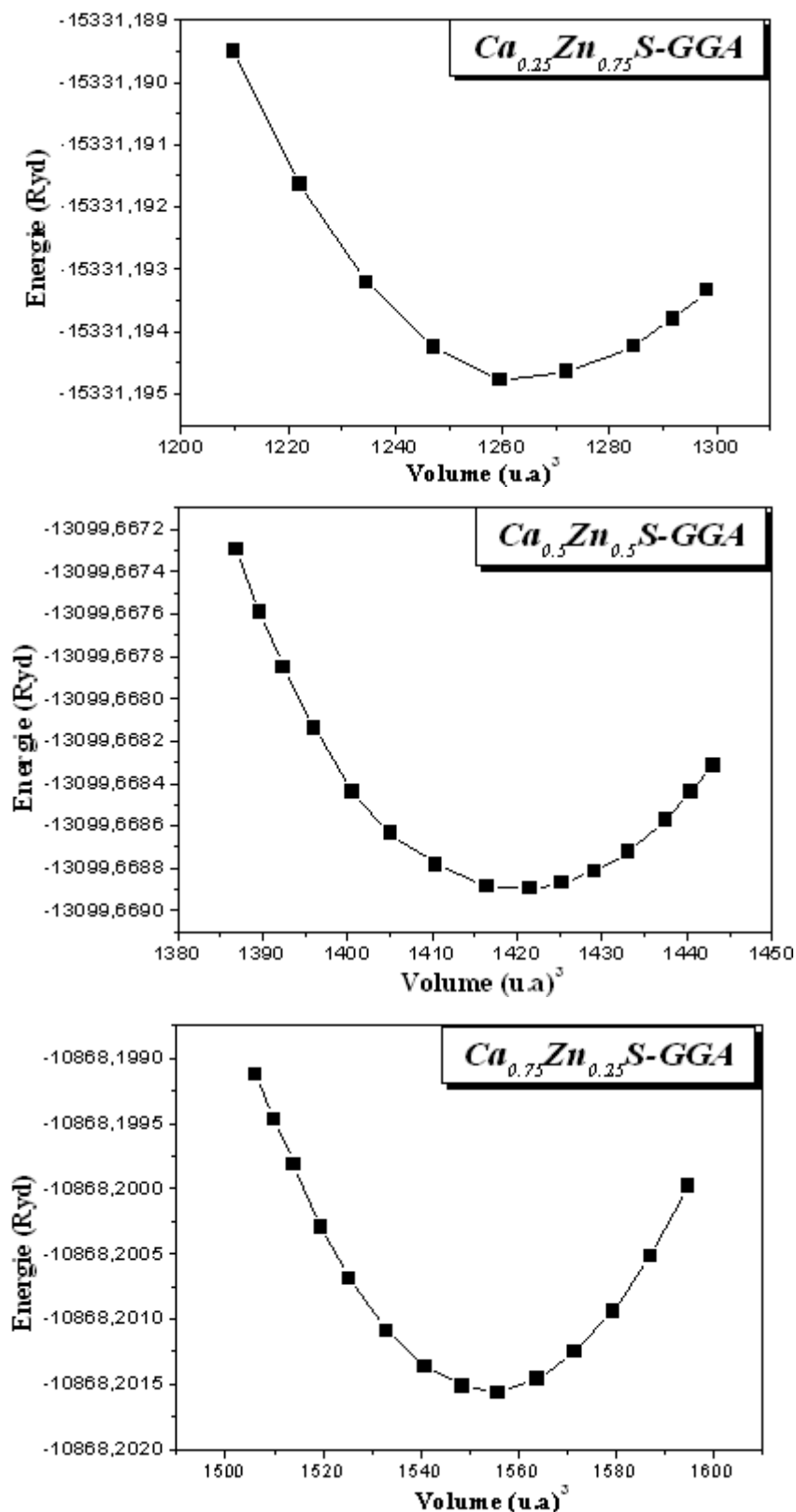


Figure (IV-4) : Variation de l'énergie totale du $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ en fonction de volume dans la phase (Zinc-Blinde) (B_3) dans GGA.

En examinant la première figure (IV-5), il apparait clairement que nos valeurs calculées sont proches de celle prédites par la règle de Vegard [3] avec une faible déviation de la linéarité de l'ordre de 0.02 Å, est clairement visible pour l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$. La variation paramètre de réseau en fonction de la concentration x , nous conduit à formuler le comportement de ces grandeurs dans cet alliage semi-conducteur. La règle de Vegard est pratiquement respectée par le paramètre de réseau.

Par contre pour l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ ce paramètre de réseau en fonction de la concentration x manifeste une légère déviation de linéarité de l'ordre de 0.18 Å. Dans le premier cas, ce faible paramètre est du à la faible différence des valeurs des paramètres du réseau des binaires CaS et ZnS comme on peut dire aussi qu'il dépend de la taille des atomes insérés dans le réseau. En effet, pour $Ca_xZn_{1-x}S$, la variation est presque linéaire. On explique cela aussi par les rapports des rayons atomiques $R(Ca)/R(S)$, $R(Zn)/R(S)$ et $R(Ca)/R(Zn)$ qui sont égaux respectivement 1.8, 1.35 et 1.33 (R est le rayon atomique), on constate que les atomes S , Ca et Zn ont presque la même taille.

La figure (IV-6) montre la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour les deux alliages et comparée avec celle obtenue par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) dans les deux approximations LDA et GGA. La GGA sous estime le paramètre de rigidité par rapport à la LDA. Un grand écart a été observé entre ces deux courbes pour les deux alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ avec une différence de valeur du module de compressibilité égale à 13.17 et 12.26 GPa respectivement.

L'origine physique de l'écart est due à la grande différence entre les valeurs du module de compressibilité des deux composés binaires CaS (40.86GPa), ZnS (76.9GPa), CaO (100.1Gpa) et ZnO (202.5Gpa).

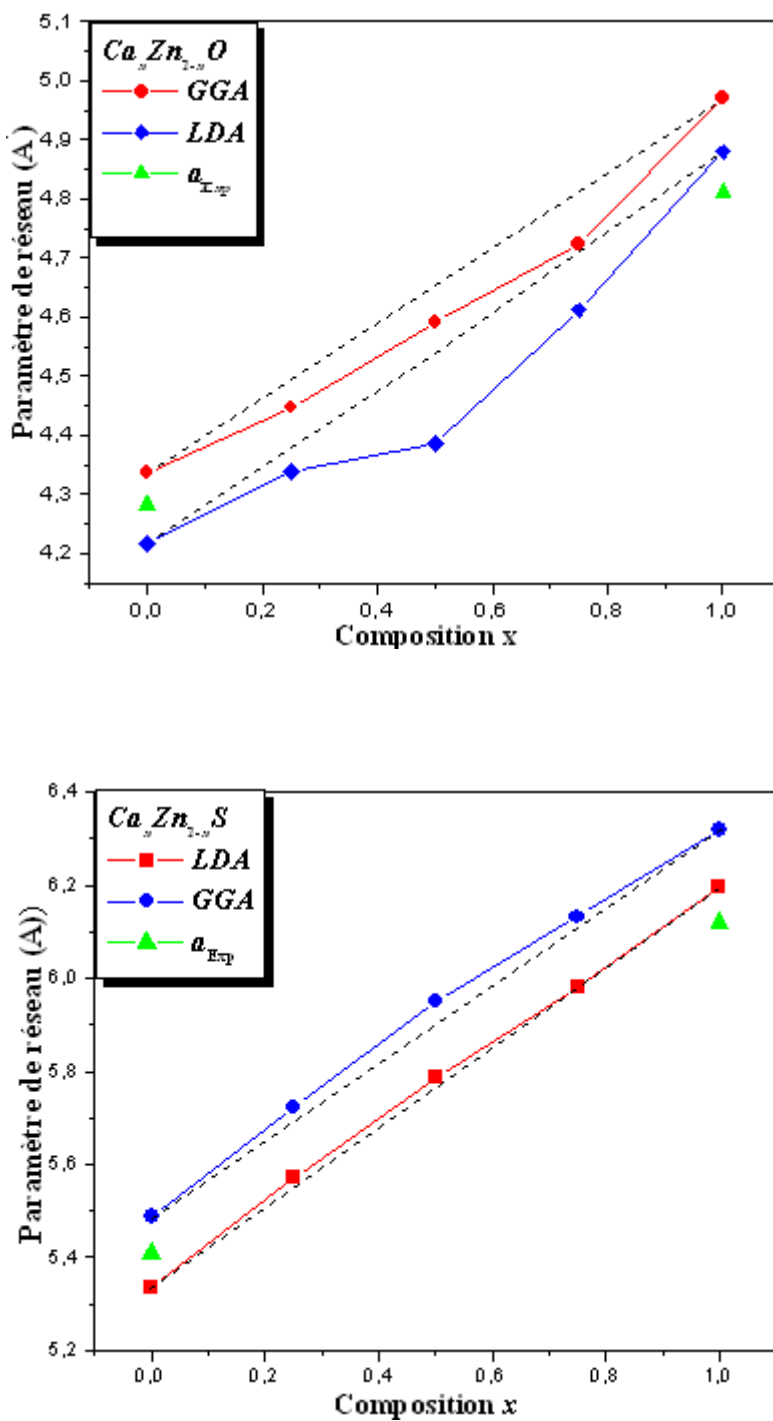


Figure (IV-5) : Variation de paramètre de réseau en fonction de la concentration x pour $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

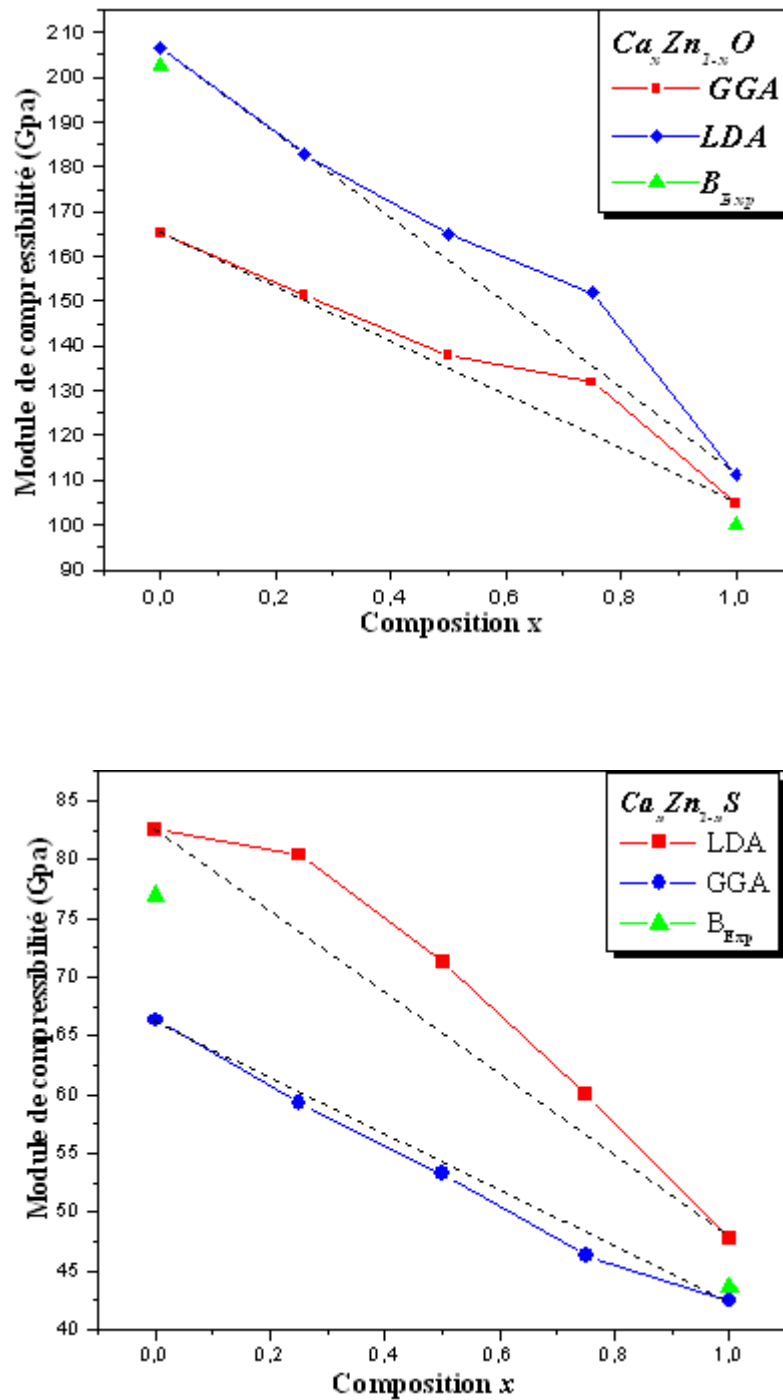


Figure (IV-6) : Variation de module de compressibilité en fonction de la concentration x pour $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA, comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

IV-3. Propriétés électroniques des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et, pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{K} caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique)[40]. Les bandes d'énergie se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. Ce sont la bande de valence la plus haute, la bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

Une condition importante pour les applications optoélectroniques des alliages, est la capacité d'avoir indépendamment différents gaps énergétiques afin de réaliser d'autres propriétés souhaitées (propriété optiques, masse effectives...). Cela est réalisable par le changement de la concentration x pour un alliage de type $AB_{1-x}C_x$. Dans ce contexte, nous avons étudié la variation des gaps énergétiques des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ dans la phase Rocksalt (B_3) et le $Ca_xZn_{1-x}S$ dans la phase Zinc-Blende (B_1) en fonction de la concentration. Les courbes donnant l'énergie en fonction de k ont été obtenues suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, en plus de l'approximation LDA et GGA a été également utilisée. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés par le calcul auto cohérent réalisé précédemment. Les résultats obtenus pour les concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) pour les deux alliages et des données théoriques concernant les composés binaires étudiés sont rassemblés dans le tableau (IV.4) et (IV.4) respectivement. On constate que nos résultats concordent bien avec ceux obtenus théoriquement par d'autres méthodes. Vu l'indisponibilité de travaux dans la littérature concernant les gaps pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , nos résultats sont prédictifs et servent de références pour futurs travaux expérimentaux et théoriques.

Nous avons analysé la dépendance en composition des gaps énergétiques des alliages ternaires $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$. La figure (IV.7-8), montrent la variation de ces gaps en fonction de la concentration (x) en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Les résultats montrent que l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ possède un gap indirect E_R^F avec un minimum de la bande de conduction au point Γ et un maximum de la bande de valence au point R , dans

les concentrations 0.25 et 0.50 dans les deux approximations LDA et GGA de 1.045, 0.791 et 1.199, 0.855 eV respectivement. Nous notons aussi, que le gap reste direct E_F^T dans la concentration 0.75. Les structures de bandes obtenues par l'utilisation de la LDA et la GGA ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. Compte tenu de la tendance générale la GGA surestime les gaps d'énergies par rapport à la LDA. Pour l'alliage $CaxZn_{1-x}S$ idéale, les valeurs calculées pour E_F^T , E_F^X et E_X^X pour différentes valeurs de x sont donnés dans le tableau (IV-5). La largeur de bande interdite dans l'alliage ternaire diminue de (2.44, 2.36 à 2.25) eV dans l'approximation LDA, par contre, elle reste presque constante dans l'approximation GGA (2.28, 2.27 à 2.27) eV. On remarque aussi que l'alliage ternaire $CaxZn_{1-x}S$ est un semi-conducteur à gap direct E_F^T cela dans la concentration ($x=0.25$ et 0.5), mais à la concentration ($x=0.75$) $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$ devient un semi-conducteur à gap indirect E_F^X de 2.25 eV pour LDA et 2.27 eV pour GGA. Nos résultats sont prédictifs et servent de références pour futurs travaux expérimentaux et théoriques. On remarque aussi qu'il y'a une réduction dramatique du gap dans l'alliage ternaire relativement au composé binaire CaS . Cette réduction est corrélée avec l'augmentation de la concentration de soufre pour les différentes concentrations. L'existence de la liaison d dans les composés parents et le changement dans les paramètres structuraux [41,42], indique que la valeur du gap change linéairement avec la concentration x , seulement quand les propriétés électroniques des constituants (anions) O et S restent approximativement les mêmes dans l'alliage, que dans les binaires (composés parents).

Les approximations LDA et GGA généralement sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. En revanche, Les écarts des gaps calculés s'expliquent par le fait que la LDA, qui est bien recommandée pour l'étude de l'état fondamental, rend mal compte des états de bord du gap qui sont des états normalement excités. Par conséquent, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille. Mais cette approximation est considéré comme l'une des plus importantes approximations qu'on connaît, elle a l'avantage d'être simple a utilisé et elle nous permet de décrire les propriétés structurales, électronique, optiques ainsi dynamique des matériaux avec une grande efficacité. La plupart des rapports théoriques publiés utilisent la LDA pour l'étude des propriétés électronique et les transitions optiques des matériaux, en particulier, quand il s'agit des semi-conducteurs. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de

1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waal sont impliquées dans notre système. [43-45].

x	E_G^I (eV)			E_G^X (eV)			E_R^I (eV)		
	This work		Exp	This work		Other Calc	This work		Other Calc
	LDA	GGA	Othe Calc	LDA	GGA		LDA	GGA	Othe Calc
$Ca_xZn_{1-x}O$	0	2.321	1.876	2.45 ^a	3.776	3.294	-	-	-
	0.25	1.734	1.363	2.8 ^c	1.733	1.421	5.6 ^c	1.045	0.791
	0.50	1.536	1.073	3.0 ^c	1.855	1.422	4.9 ^h	1.199	0.855
	0.75	1.422	1.253	3.1 ^c	1.612	1.445	3.4 ^h	1.431	1.288
	1	4.816	4.228	7.1 ^h	3.613	3.773	-	-	-

^aRef. [27], ^dRef.[25], ^cRef.[29], ^hRef.[32],

Tableau (IV-4) : Energie du gap du l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ (rocksalt) en fonction de la concentration. E_G^I (eV) : énergie du gap direct, E_R^I (eV) : énergie du gap indirect.

x	E_G^I (eV)			E_G^X (eV)			E_X^X (eV)				
	This work		Exp	This work		Other Calc	This work		Other Calc		
	LDA	GGA	Othe Calc	LDA	GGA		LDA	GGA	Othe Calc		
$Ca_xZn_{1-x}S$	0	2.16	1.95	3.68 ^f	1.96 ^d	4.55	4.024	4.47 ^j	5.55	5.54	
					2.37 ^j			3.47 ^d			
					1.84 ^k			5.23 ⁱ			
	0.25	2.44	2.28			2.65	2.51		4.26	4.3	
	0.50	2.36	2.27			2.42	2.37		3.99	3.8	
	0.75	2.27	2.33			2.25	2.27		3.75	3.61	
	1	4.34	4.58			3.88	4.081		3.59	3.80	3.18 ^h

^fRef.[37], ^dRef.[34], ⁱRef.[31], ^jRef.[32], ^kRef.[33], ^hRef.[29].

Tableau (IV-5) : Energie du gap du l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ (Zinc-Blende) en fonction de la concentration. E_G^I (eV) : énergie du gap direct, E_X^X (eV) : énergie du gap indirect.

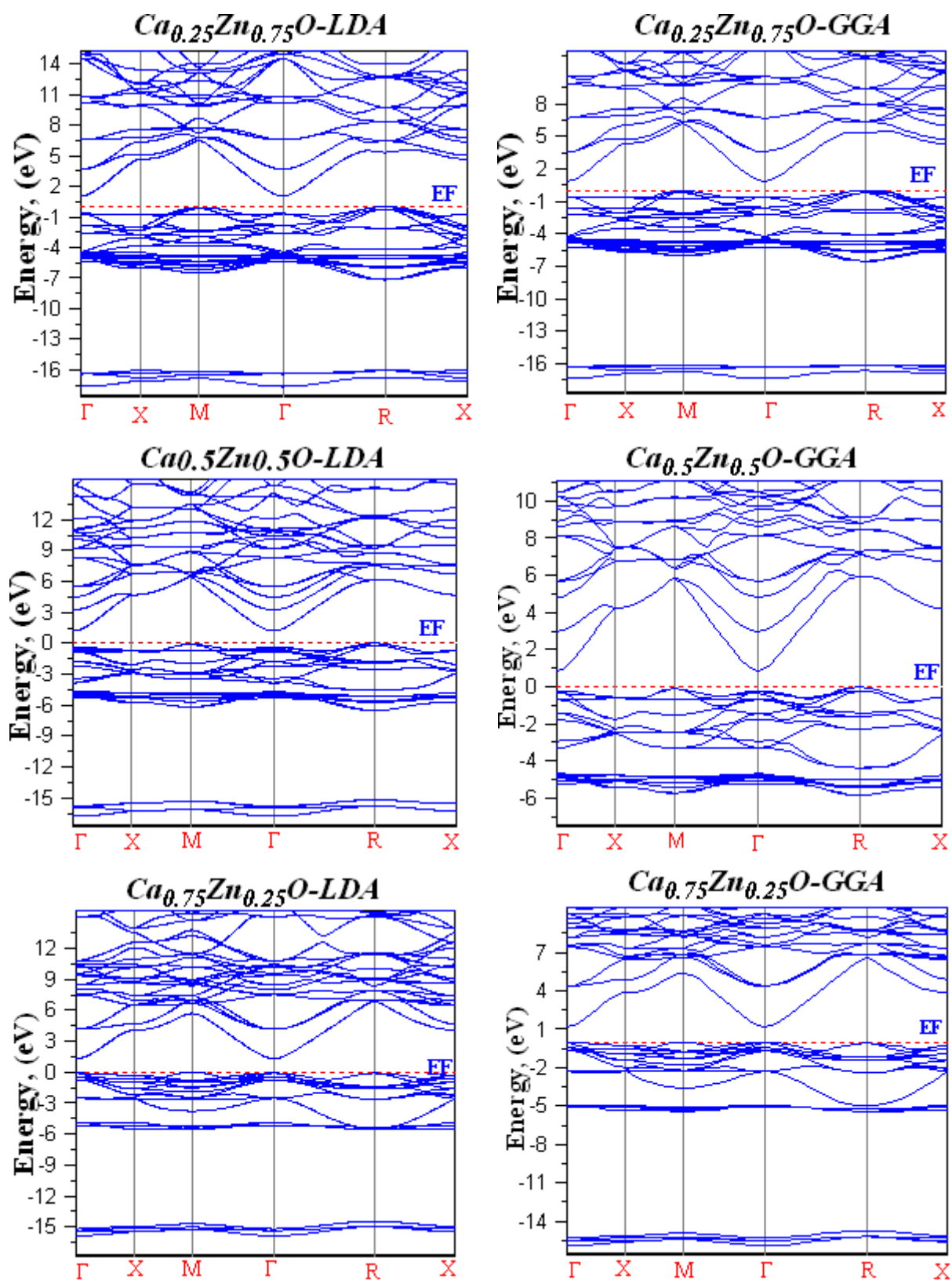


Figure (IV-7) : Structure de bandes du $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$ (rocksalt) (B_1): Au paramètre de réseau à l'équilibre. LDA et GGA

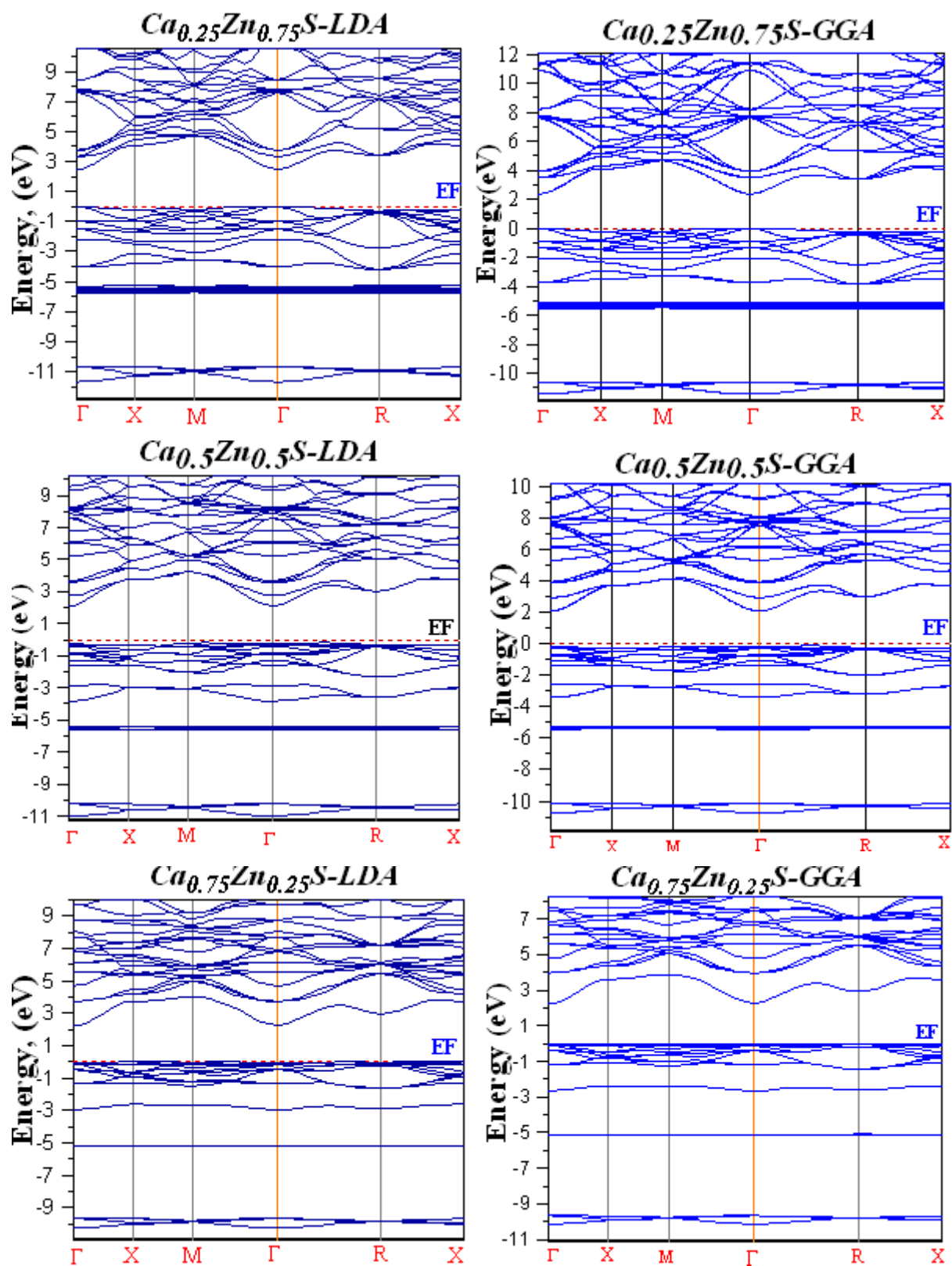


Figure (IV-8) : Structure de bandes du $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (zinc blende) (B_3): Au paramètre de réseau à l'équilibre.LDA et GGA

Dans ce cas là, les propriétés électroniques et spécialement la variation de l'énergie gap reste en moyenne linéaire par rapport à leurs valeurs respectives dans les binaires [46]. Ce n'est pas le cas pour les alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ parce que l'atome d'oxygène et l'atome de soufre possèdent une valeur d'électronégativité beaucoup plus importante que celle du calcium et le zinc. Par conséquent, il se produira ainsi un transfert de charge significatif partant de la région du calcium vers la région des atomes d'oxygène et le soufre. C'est le cas de nos alliages. Les gaps énergétiques augmentent non linéairement en fonction de la fraction molaire de l'élément Ca , les courbes correspondent à des interpolations quadratiques (fit) de la forme :

$$E = E_0 + a + bx^2 \quad (IV.12)$$

où b est le paramètre de désordre "bowing" du gap énergétique.

Leurs expressions analytiques obtenues par ajustement en utilisant une fonction polynomiale de deuxième degré sont comme suit:

$$Ca_xZn_{1-x}O(GGA) \begin{cases} E_G^I = 2.57 - 7.324x + 9.195x^2 \\ E_R^I = 0.96 + 0.148x + 0.624x^2 \end{cases} \quad (IV.13)$$

$$Ca_xZn_{1-x}S(GGA) \begin{cases} E_G^I = 2.25 - 7.18x + 8.88x^2 \\ E_X^X = 5.496 - 5.29x + 3.622x^2 \\ E_X^I = 3.38 - 9.59x + 9.89x^2 \end{cases} \quad (IV.14)$$

Les termes quadratiques dans les équations (13) et (14) sont dénommés comme paramètres de courbure. Leurs valeurs sont trop grandes par rapport à celle de la VCA. Cela indique que l'effet de trouble est plus important que dans le cas du VCA. Pour le fait que l'expérience et la théorie concernant d'autres paramètres de courbure ne sont pas disponibles, nos résultats sont des prévisions et peuvent servir de référence. L'ampleur des transitions du gap du direct à l'indirect est examinée par nos calculs. Comme il est clairement vu dans la Figure. (IV-9), nos résultats suggèrent qu'il n'y a pas de transition entre les gaps directs et indirects sur l'ensemble des structures de composition dans la gamme 0-1.

Dans tous les cas, il y'a un gap direct. Le changement est observé dans les valeurs des gaps d'énergie avec la variation de la concentration. Dans les figures (IV-9,10), nous avons tracé la variation du gap en fonction de la concentration x pour les deux semi-conducteurs. Les deux alliages présentent le même comportement dans les approximations LDA et GGA. Les valeurs

expérimentales sont aussi visualisées sur les figures pour comparaison. On constate dans le composé $Ca_xZn_{1-x}O$ que les valeurs du gap diminuent jusqu'à la concentration $x=0.45$, à partir de cette valeur le gap commence à augmenter avec l'augmentation de x . Alors qu'il y'a un comportement différent dans le cas de $Ca_xZn_{1-x}S$ ou les valeurs des gaps augmentent avec l'augmentation des concentrations de S, cette variation du gap est non-linéaire.

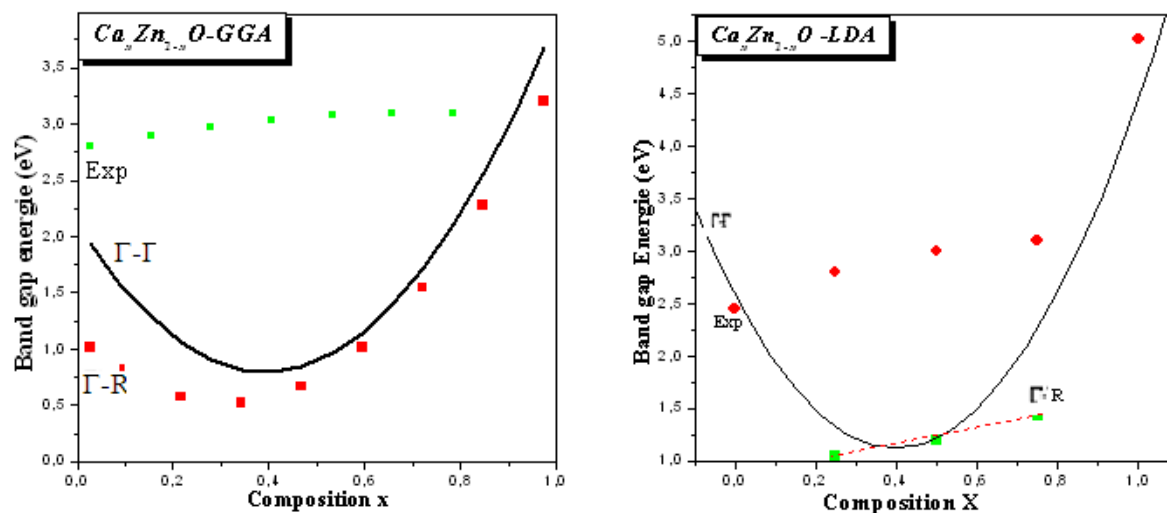


Figure (IV-9): Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ en utilisant l'approximation LDA et GGA.

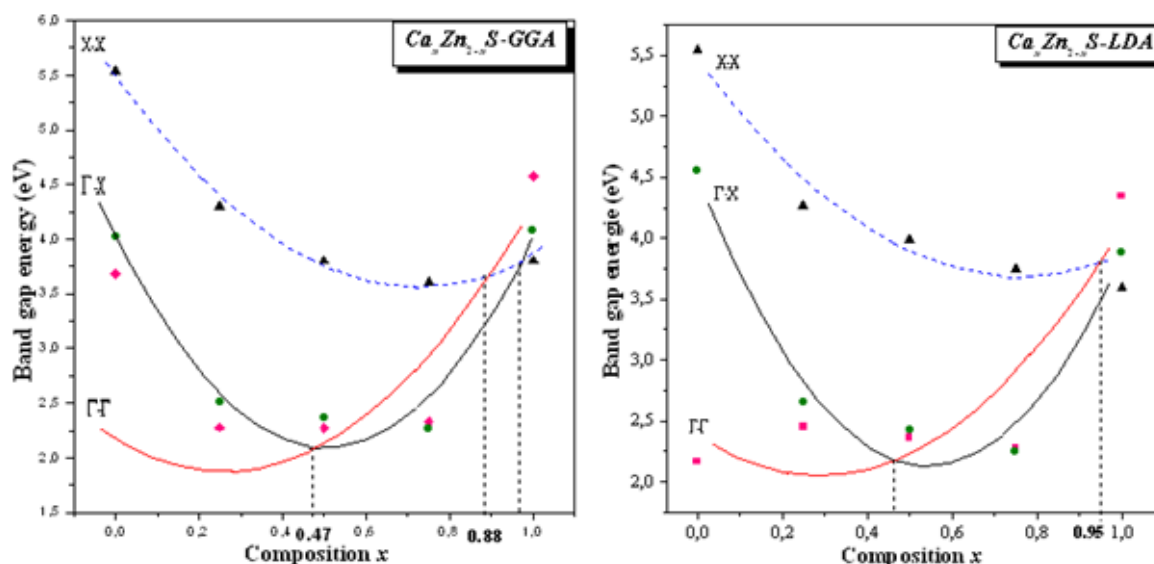


Figure (IV-10): Variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant l'approximation LDA et GGA.

IV-4. Paramètre de désordre (Bowling) des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$.

Le Bowling totale est obtenu à partir de l'équation (IV-11). Les résultats sont donnés dans le tableau (IV-6,7) pour les deux approximations *LDA* et *GGA*.

Material	x		Nos calculs	
			<u>LDA</u>	<u>GGA</u>
$Ca_xZn_{1-x}O$	0.25	b_{VD}	1.724	1.89
		b_{CE}	2.983	3.002
		b_{SR}	-0.799	-0.739
		b	3.908	4.153
	0.50	b_{VD}	1.385	1.643
		b_{CE}	4.713	4.804
		b_{SR}	-0.837	-0.652
		b	5.261	5.795
	0.75	b_{VD}	1.241	1.437
		b_{CE}	9.629	9.833
		b_{SR}	-1.587	-1.438
		b	9.282	9.831

Tableau (IV-6) : Variation du paramètre de désordre b ainsi que les trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} en fonction de la concentration x dans l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ (FP-LMTO.LDA+GGA). Toutes les valeurs sont en (eV).

Material	x		Nos calculs	
			<u>LDA</u>	<u>GGA</u>
$Ca_xZn_{1-x}S$	0.25	b_{VD}	-0.17	-1.086
		b_{CE}	-2.368	-0.804
		b_{SR}	0.266	0.324
		b	-2.273	-1.566
	0.50	b_{VD}	0.232	-0.144
		b_{CE}	-0.621	0.273
		b_{SR}	0.168	0.319
		b	-0.221	0.448
	0.75	b_{VD}	0.033	-0.0124
		b_{CE}	3.276	3.972
		b_{SR}	0.018	0.107
		b	3.328	4.07

Tableau (IV-7) : Variation du paramètre de désordre b ainsi que les trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} en fonction de la concentration x dans l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ (FP-LMTO.LDA+GGA). Toutes les valeurs sont en (eV).

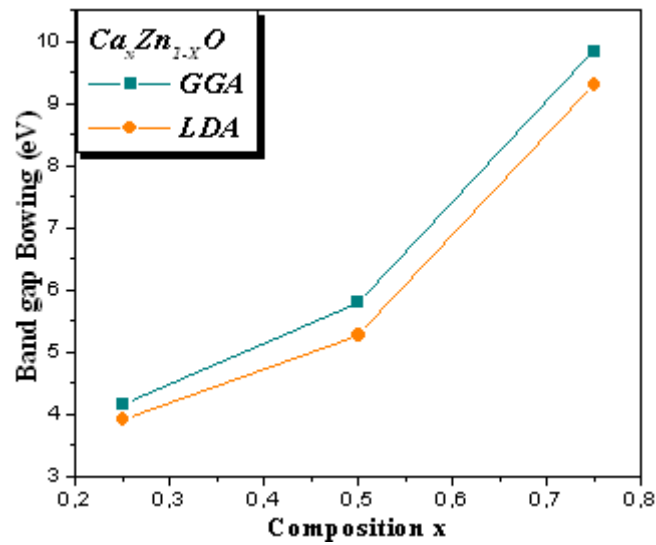


Figure (IV-11) : Paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ en utilisant la GGA (carrés pleins) et LDA (cercles pleins).

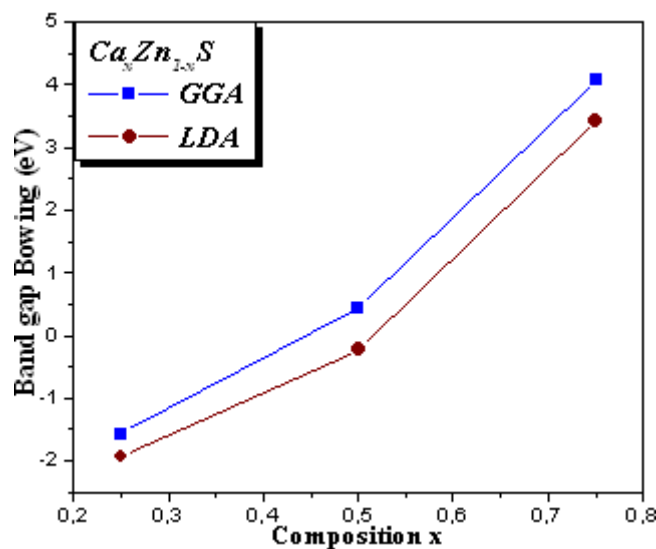


Figure (IV-12) : Paramètre de courbure en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ en utilisant la GGA (carrés pleins) et LDA (cercles pleins).

Dans la figure (IV-11), nous représentons les gaps énergétiques en fonction de composition de calcium en utilisant les deux approximations (*LDA*) et (*GGA*). Le gap varie non linéairement en fonction de la concentration x , le facteur de bowing calculé par la *LDA* est relativement faible par rapport à la *GGA*. L'analyse de ces résultats permet de déduire les remarques suivantes :

En dépit de la large différence recensée pour les paramètres de réseau respectifs aux composés parents (12%), une faible valeur du terme de déformation volumique (b_{VD}) est enregistrée pour le semi-conducteur $Ca_xZn_{1-x}O$. Ceci peut être simplement relié aux potentiels de déformation volumique du gap propres aux composés parents.

La plus faible contribution au paramètre de désordre optique, est attribuée au changement de la valeur du gap (b_{SR}) une valeur négative. Cette dernière est provoquée par la relaxation structurale (géométrique) du système. Ce phénomène est attribué à la différence prononcée entre les tailles des cations dont les rayons atomiques 1.8 Å pour le calcium et 1.35 Å pour le zinc [47].

Une contribution (b_{CE}) positive et nettement supérieure aux deux autres contributions provient du transfert de charge. Cela est liée à la différence de l'électronégativité [47] des deux cations présents dans l'alliage et qui dans le cas présent est de moyen ampleur (0.65) entre le calcium (1.00) et le zinc (1.65).

On remarque pour la concentration comprise entre 0.25 à 0.5 une augmentation à la hausse de la relaxation structurale b_{SR} et une légère diminution de la contribution de déformation volumique (b_{VD}) visible au point 0.5. C'est deux contributions de bowing se sont inversés à partir de la concentration comprise entre 0.5 et 0.75. Ce qui concerne la contribution de l'échange de charge (b_{CE}), on observe une importante progression dès le départ par rapport aux autres contributions.

Pour l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$, le paramètre de désordre (Bowing) chimique calculée en (*LDA*) et (*GGA*) est de (-2.273 eV), (-1.566 eV), (-0.221 eV), (0.448 eV) et (3.328 eV), (4.07 eV) pour la concentration $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 , respectivement. D'après le tableau (IV-7), on constate que l'effet structurale de relaxation est négligeable pour les compositions x étudiées. Celle-ci est provoquée par le système de structure de relaxation (géométrique). Ce phénomène est attribué à la différence marquée entre les tailles des cations Ca et Zn dont les rayons atomiques sont 1.8 Å pour le calcium et par 1.35 Å pour le zinc [47]. Malgré la large différence enregistrés pour les paramètres de réseau des composés parents respectifs (19%), il

Il y a une faible valeur de l'expression de la déformation de volume (B_{VD}) est enregistrée pour le semi-conducteur $Ca_xZn_{1-x}S$. Ceci peut être simplement reliée à l'écart au potentiel de la déformation en volume de composés de base spécifiques. La contribution (B_{CE}) est positif et significativement plus élevé que les deux autres contributions à la concentration $x = 0.75$ provenant du transfert de charge. Ceci est lié à la différence d'électronégativité des deux cations présents Ca et Zn dans l'alliage et de l'étendue moyenne (0.65) entre le calcium (1.00) et du zinc (1.65). La figure (IV-12) montre une variation de la largeur de bande interdite (B_{OW}) en fonction de la concentration x . Il est clair que la courbure de désordre varie lentement en passant de 0.25 à 0.5, et au-delà de 0.5 elle augmente rapidement, ce qui est vérifié par l'évaluation de la largeur de bande interdite selon la teneur x en calcium. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales, de paramètre de désordre pour vérifier nos résultats prédits.

IV-5. Masse effective

Un électron dans la bande de conduction est caractérisé par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales anti-liantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On représente cette particule quasi-libre de charge $-e$ et de masse m_0 , par une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e qu'on appelle masse effective de l'électron [48]. Les fonctions d'ondes électroniques décrivant les électrons peuvent se mettre sous la forme d'une combinaison d'ondes progressives [49]:

$$\Psi_{\kappa}(r) = u_{\kappa}(r) e^{i\kappa \cdot r} \quad (\text{IV-15})$$

Les paquets d'ondes construits à partir de fonctions d'onde proches d'un k particulier ont une vitesse de groupe classique donnée par la relation de dispersion $v_g = d\omega/dk$ soit pour les ondes électroniques de la structure de bande :

$$v_g = 1/\hbar \nabla_{\kappa} E \quad (\text{IV-16})$$

Le travail effectué par une force extérieure F pendant un temps de t est :

$$dE = -F \cdot v_g dt \quad (\text{IV-17})$$

Or la variation d'énergie du paquet d'onde a aussi pour conséquence la variation de la position moyenne du paquet d'ondes dans la structure de bande donnée par :

$$dE = -\nabla_k E dk = \hbar v_g dk \quad (\text{IV-18})$$

Par identification, on voit donc que le centre du paquet d'onde soumis à une force F d'écrit la structure de bandes en suivant la dynamique :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (\text{IV-19})$$

On remarque ainsi que, si aucun mécanisme dissipatif ne vient contrecarrer la force F , le paquet d'ondes va se mettre à circuler dans la structure de bandes, c'est-à-dire oscillé de part et d'autre de la zone de Brillouin : ce sont les oscillations de Bloch.

En absence de tout processus dissipatif, un électron soumis à une force F homogène va donc acquérir un mouvement uniforme dans l'espace des k et va être accéléré dans l'espace réel, avec une accélération donnée par :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \nabla_k E = \frac{1}{\hbar} [\nabla_k \nabla_k E] \frac{dk}{dt} \quad (IV-20)$$

donc :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} [\nabla_k \nabla_k E] F = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [F \cdot \nabla_k E] \quad (IV-21)$$

Ecrivaint :

$$F \nabla_k E = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial E}{\partial k_i} F_i \quad (IV-22)$$

On obtient la composante i ($i = x, y, z$) de l'accélération

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j \quad (IV-23)$$

La masse effective est un tenseur naturellement défini à partir de a comme suit :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (IV-24)$$

La masse effective tire son origine de l'interaction des électrons avec le potentiel périodique du cristal [50].

Comme conclusion, on dit que la vitesse, l'accélération et la masse effective d'un électron dépendent donc de l'énergie d'interaction avec son environnement, donc de k .

La masse effective électronique est un paramètre important à connaître, pour étudier les différentes propriétés physiques, surtout dans les phénomènes de transport dans les solides. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bandes du matériau. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de $E(k)$. Il est connu que pour les semi-conducteurs du type III-V, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point Γ ($k=0$), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction.

La masse effective électronique peut être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (IV.25)$$

Expérimentalement, les masses effectives sont généralement déterminées par résonance cyclotron, des mesures électro-réflexance, ou l'analyse des mesures de transport. Dans notre

travail, nous avons calculé la masse effective de l'électron au minimum de la bande de conduction (CBM) et la masse effective des trous au maximum de la bande de valence (BVM)

Composition	m_e^*		Exp	Other calc	m_{hh}^*		Other calc	m_{lh}^*	
	This work				This work			This work	Other calc
$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>			<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>
0	0.364	0.258	0.29 ⁿ		1.263	1.142		0.67	0.528
0.25	1.765	0.659			2.349	2.824		0.83	0.67
0.50	1.242	2.153			2.19	1.76		0.651	0.536
0.75	1.583	1.432			1.94	2.68		1.36	1.29
1	1.60	0.762		1.68 ^p 0.73	1.73	1.62		1.475	0.972

ⁿRef.[51], ^pRef.[52]

Tableau (IV-8) : La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourd (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) du ternaire $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Composition	m_e^*		Exp	Autres calculs	m_{hh}^*		Autres calculs	m_{lh}^*		Autres calculs
	Nos Calculs				This work			Nos Calculs		
$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>			<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		<u>LDA</u>	<u>GGA</u>	
0	0.336	0.3402	0.341 ^l	0.2 ^m 0.24 ^d 0.185 ^d	0.221	0.26	1.272 ^d 1.63 ^d 0.26 ^e	0.186	0.195	0.167 ^d 0.214 ^d 0.0651 ^c
0.25	0.316	0.323			1.151	1.534		0.136	0.778	
0.50	0.392	0.403			1.906	1.732		1.663	1.694	
0.75	0.388	0.407			0.544	0.531		1.42	0.83	
1	0.167	0.196			1.698	1.545		0.577	0.871	

^lRef. [38], ^mRef. [39], ^dRef. [26], ^eRef. [25].

Tableau (IV-9) : La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourd (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) du ternaire $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$.

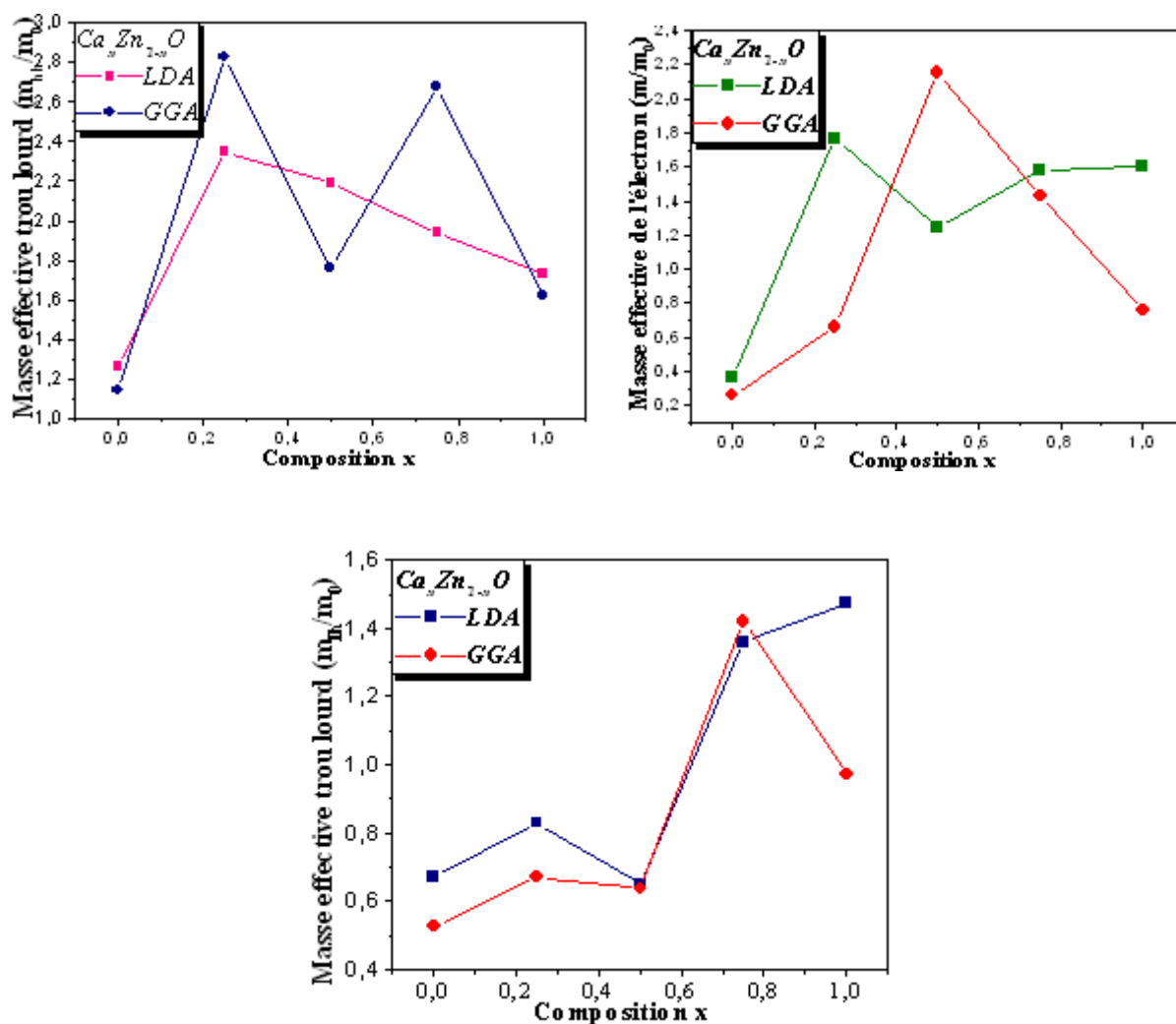


Figure (IV-13) : La variation de la masse effective des électrons (m^*e) et des trous lourd (m_{hh}^*) et léger (m_{hl}^*) en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ par les approximations LDA et GGA

Les résultats de nos calculs sont détaillés dans les tableaux (IV-8), (IV-9), les masses effectives des électrons et des trous que nous avons calculées au point Γ et M de l'alliage ternaire $Ca_xZn_{1-x}O$ dans les concentrations 0.25 et 0.5 au sommet de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction. Elles sont calculées à partir de la structure de bande à l'équilibre. Nous constatons que les masses effectives calculées par l'approche LDA et GGA sont similaires avec les paramètres de désordre. A la concentration 0.75, nous avons calculées la masse effective des électrons et des trous (lourds et léger) au point Γ au sommet de la bande de valence et au point Γ au minimum de la bande de conduction. Nos résultats restent des résultats prédictifs.

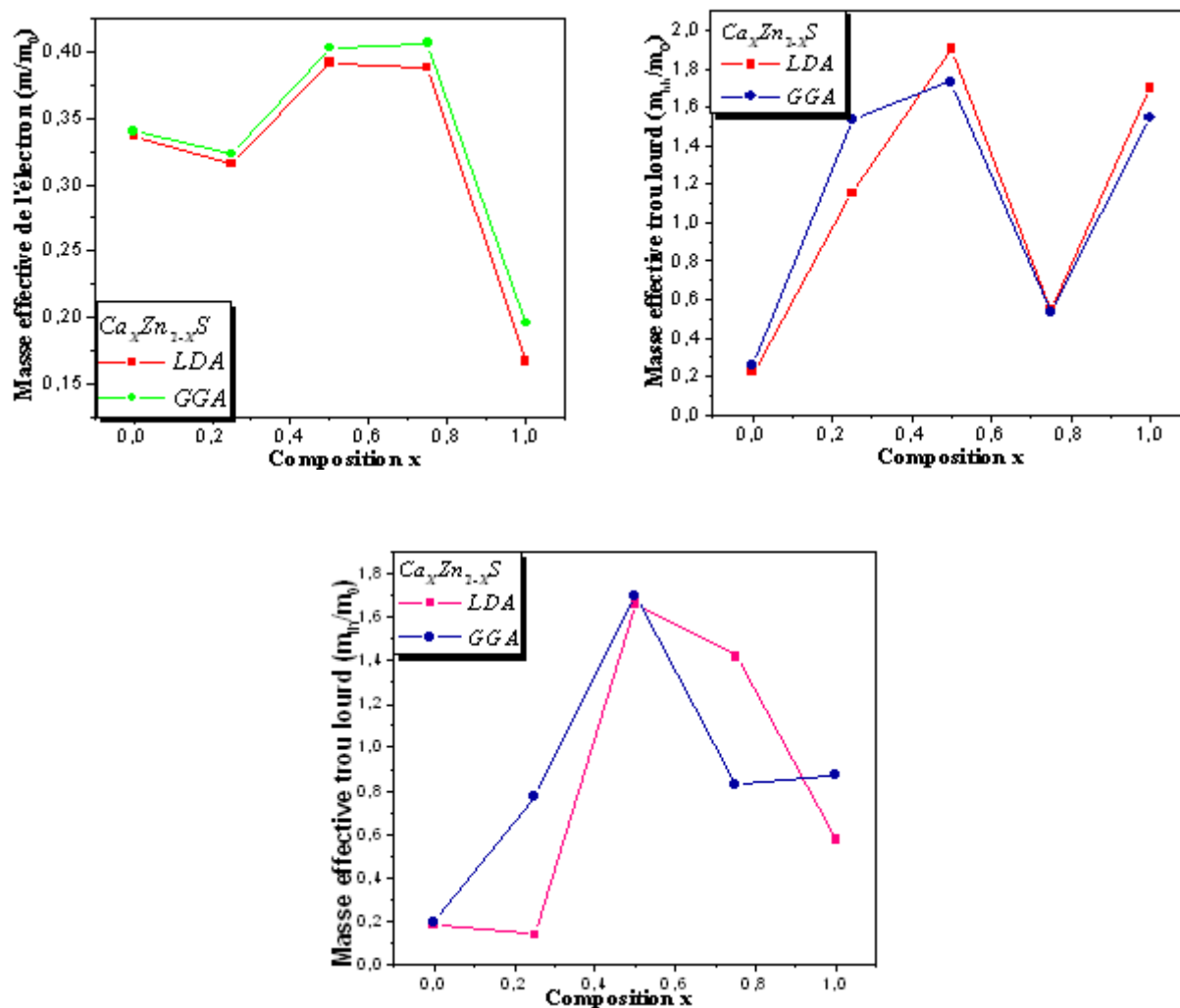


Figure (IV-14) : La variation de la masse effective des électrons (m_e^*) et des trous lourd (m_{hh}^*) et léger (m_{hl}^*) en fonction de la concentration x de l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ par les approximations LDA et GGA

Pour l'alliage $Ca_xZn_{1-x}S$ dans les concentrations 0.25, 0.50, La valeur de la masse efficace d'électrons (m_e^*) et celle des trous lourds et légers sont obtenue à partir de la courbure de la bande de conduction à travers le Point Γ et la bande de valence au point Γ . Les composants sont répertoriés dans le tableau (IV-9). De ce tableau, nous notons que pour toutes les compositions x la masse effective d'électrons est plus petite que la masse effective des trous, mettant en évidence que le transport de porteurs dans cet alliage est dominé par des électrons. Au meilleur de notre connaissance, il n'y a pas de données antérieures sur les masses efficaces des alliages étudiés 0.25, 0.5, et 0.75; nous pensons que nos calculs peuvent être utilisés pour couvrir le manque de données dans la littérature pour cet alliage.

Conclusion

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

Nous avons présenté des calculs FP-LMTO des propriétés structurales, électroniques et les masses effectives des électrons et des trous (lourds et légers) des deux alliages ternaires $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$. Nous avons porté notre attention sur les paramètres de courbure correspondant à ces propriétés physiques. Nos résultats montrent que leurs comportements correspondants suivent Loi de la Vegard. En ce qui concerne le rapprochement de GGA , conduit à une amélioration des valeurs par rapport à l'approximation LDA . Nous démontrons que la composition de O et S n'ont pas un effet important sur la variation des propriétés étudiées. Notre étude donne de nouveaux résultats concernant les paramètres structuraux et électroniques.

Références bibliographiques

- [1] Serge Berthier, "Optique des milieux composites", Editions Polytechnica (1993), ISBN 2-84054-015-0.
- [2] J. A. Van Vechten et T. K. Bergstresser Phys. Rev. B, vol. 1, N 08, p. 3351 (1970).
- [3] L. Vegard, Z. Phys Vol, 1.5, p .17 (1921).
- [4] A. Zunger et J. E. Jaffe, Phys. Rev. Lett, Vol. 51, N 08, p. 662 (1983).
- [5] R. Hill and D. Richardson, J. Phys. C4, L289 (1971).
- [6] G.P. Srivastava, J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B **31**, 2561 (1985).
- [7] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, J. Appl. Phys. **86**, 2349 (1999).
- [8] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Has-selkamp, Th. Kramer and C. Wang, Appl. Phys. Letters. **85**, 4929 (2004).
- [9] C. Vérié. International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy. Montpellier, France, July 4-7, 1995; C. Vérié, Mater. Sci. Eng., B43: 60, 1997; C. Vérié, 8th International Conference on II-VI Compounds, Aug. 25-29, Grenoble, France, 1997.
- [10] Waag, A.; Fischer, F.; Lugauer, H. J.; Litz, Th. "Molecular-beam epitaxy of beryllium-chalcogenide-based thin films and quantum-well structures". Journal of Applied Physics, Volume 80, Issue 2, July 15, 1996, pp.792-796. 07/1996. DOI:10.1063/1.362888.
- [11] S. P. Guo, Y. Luo, W. Lin, O. Maksimov, M. C. Tamargo, I. Kuskovsky, C. Tian and G. F. Neumark // J. Crystal Growth **208** :205, 2000.
- [12] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, J. Appl. Phys. **48**, 4365 (1977). doi:10.1063/1.323429.
- [13] J. Torres and G. Gordillo, Thin Solid Films **207**, 231 (1992). doi:10.1016/0040-6090(92)90129-Y.
- [14] C. N. King, *Color TFEL Technology* (SID Seminar Lecture Notes, 1988) Vol. 1.
- [15] P. H. Holloway *et al.*, *Visible Light Emitting Materials and Injection Devices* (Annual Progress Report, June 1, 1992 to January 1, (1993)).
- [16] Jun-Cheng Zhang. « *Novel elastico-mechanoluminescence materials $CaZnOS:Mn^{2+}$ and $CaZr(PO_4)_2:Eu^{2+}$.* » J. Adv. DIELECTRICS. **04**, No. 3 (2014) 1430003 (page7). DOI:10.1142/S2010135X14300035
- [17] S. Nakamura, and G. Fasol, *The blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, (Springer: Berlin,1997).
- [18] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes," Appl. Phys. Lett. **64**(13), 1687–1689 (1994).
- [19] Te-Wen Kuo, W. Liu, T. Chen. "High color rendering white light-emitting-diode illuminator using the red-emitting Eu^{2+} -activated $CaZnOS$ phosphors excited by blue LED" OPTICS EXPRESS **8187**. Vol. 18, No. 8. 12 April 2010.
- [20] C. Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983) 287.
- [21] N. Bouarissa, "Energy gaps and refractive indices of $Al_xGa_{1-x}As$ ". Matter. Chem and Phys. **3**, Volume: 72 (2001) 387 - 394.
- [22] A. Zunger, S. Wei, L.G. Ferreira, JE Bernard, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 353.
- [23] J. E. Bernard and A. Zunger, "Optical Bowing in Zinc Chalcogenide Semiconductor Alloys," Physical Review B, Vol. 34, No. 8, 1986, pp. 5992-5995. doi:10.1103/PhysRevB.34.5992
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864; W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.

- [26] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [27] S. Desgreniers, Phys. Rev. B58(1998)14102.
- [28] H.Karzel, W.Potzel, M.Kofferleim, W.Schiessl, M.Steiner, U.Hiller, G.M.Kalvius, D.W.Mitchehell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Phys. Rev. B53(1996)11425.
- [29] S. Nazir, N.Ikram, B.Amin, M.Tanveer, A.Shaukat, Y.Saeed. J. Phys and chim of solids. 70(2009)874–880.
- [30] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafs, Physica B: Condens. Matter 344(2004)334.
- [31] P.Pichet, H. K. Mao, P. M. Bell, J. Geophys. Res. 93(1988)15279.
- [32] O. Madelung, Ed., *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (Springer, Berlin, 1987), Vol. 22.
- [33] H. Okuyama, E. Kato, S. Itoh, N. Nakayama, T. Ohata, and A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 66, 656 (1995). doi: 10.1063/1.114120
- [34] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata, and M. Doui-Aici, Physica Status Solidi (b) **245**, 106 (2008). doi: 10.1002/pssb.200743128
- [35] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, Physica Status Solidi (b) **243**, 1296 (2006). doi: 10.1002/pssb.200541481
- [36] O. Madelung, Ed., *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. 17b.
- [37] P. E. Van. Camp, V. E. Van Doren, and J. L. Martins, Physica Status Solidi (b) **190**, 193 (1995). doi: 10.1002/pssb.2221900127
- [38] P. Cortona and A. Villafiorita Monteleone, J. Phys.: Condens. Mat. **8**, 8983 (1996). doi: 10.1088/0953-8984/8/46/005
- [39] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, and X. T. Zu, Physica B **391**, 193 (2007). doi: 10.1016/j.physb.2006.09.019
- [40] KITTEL, C, Introduction & la physique de l'état solide, Dunod (1972)
- [41] S.H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B. 37, 8958 (1988).
- [42] J. L. Say and H.M Kasper, Phys, Rev. Lett. 29, 11262 (1972).
- [43] O. Madelung, Landolt-Bornstein, Physics of Group IV Elements and III-IV Compounds, NewSeries, Group III, Vol. **17a** (Berlin, Springer, 1982).
- [44] A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida, and O. Mishima, Phys.Rev. B **48** (1993) 2777.
- [45] Philippe GHOSEZ, Thèse de Doctorat, Université catholique de Louvain, Juin 1997.
- [46] M.H. Tsai, F.C, Peiris, S, Lee and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B. 65, 235202 (2002).
- [47] W. Sargent, Table of Periodic Properties of the Elements (Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980).
- [48] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).
- [49] H. T. Diep, « Physique de la matière condensée » édition Dunod, Paris (2003).
- [50] E. Rosencher et B. Vinter, « Optoélectronique » édition Dunod, Paris (2002).
- [51] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall and B. K. Meyer, “ Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO” Phys. Rev. B 65, 075207 (2002).
- [52] E.L. Albuquerque, M.S. Vasconcelos. ”Structural, Electronics and Optical Properties of CaO.” J. Phys.Conference Series 100(2008). doi: 10.1088/1742-6596/100/4/042006

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, électroniques des composés semi-conducteurs binaires ZnO , ZnS , CaO , CaS , et leurs alliages ternaires $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ par la méthode (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires a montré une bonne concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental et ceux des autres méthodes théoriques. Comparativement aux autres méthodes de calcul, la GGA s'est révélé une approche efficace dans la détermination des propriétés d'équilibre. Donc, nous pouvons conclure que l'approximation GGA a apporté des améliorations remarquables sur les propriétés structurales. Cependant pour les alliages ternaires, nos résultats sont prédictifs et peuvent servir comme référence pour de futurs travaux.

Concernant la dépendance en composition des propriétés structurales des alliages ternaires, les constantes du réseau des alliages $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ varient presque linéairement avec la composition montrant une très faible déviation par rapport à la linéarité ce qui en concordance avec la loi linéaire de Végard. Ce résultat est expliqué par les faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires parents.

Une déviation significative des modules de compressibilité par rapport à la LCD est observée pour ces alliages. Elle est due aux écarts entre les modules de compressibilité des composés binaires parents.

Nos calculs de la structure électronique des deux binaires ZnO et CaO , indiquent correctement la présence d'un gap direct au point Γ pour ZnO , tandis que pour CaO nous avons trouvé un gap indirect suivant (Γ -X) ce qui en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs. Pour les composés ZnS et CaS révèle la présence d'un gap direct Γ - Γ et indirect Γ -X respectivement. Cependant, les gaps pour les matériaux étudiés sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle fait intervenir les états excités de la bande de conduction.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) des binaires ZnO et CaO , ZnS et CaS et nous avons pu remarquer que les courbes des densités d'états obtenues par la (GGA) sont très proches de celle de l'expérience.

Dans le quatrième chapitre, les propriétés des alliages ternaires $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ ont été déterminées par une étude du premier principe appliqué à une super cellule de 8 atomes. En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé les paramètres du réseau a , les module de compressibilité B_0 et les dérivées premières B_0' dans les trois concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) et cela dans la structure cubique rocksalte B_1 pour $Ca_xZn_{1-x}O$ et en phase zinc-blinde B_3 pour $Ca_xZn_{1-x}S$ suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans cet alliage. Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques, cette étude nous a permis de déterminer que l'alliage $Ca_xZn_{1-x}O$ présente un gap indirect au point $\Gamma-R$ pour les deux concentrations ($x=0.25, 0.5$) et un gap direct au point $\Gamma-\Gamma$ au point ($x=0.75$). Le $Ca_xZn_{1-x}S$, présente un gap direct au point $\Gamma-\Gamma$ pour les deux concentrations ($x=0.25, 0.5$) et un gap indirect au point $\Gamma-X$ au point ($x=0.75$).

L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré que celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre 'bowing'. L'origine physique du bowing chimique a été expliqué par l'approche de Zunger. On a conclud, que la contribution chimique (transfert de charge b_{CE}) est plus importante que les effets de la structure et de la déformation volumique pour ces alliages dans les trois concentrations. Ceci est dû aux écarts des électronégativités des atomes.

En conclusion, l'étude présentée dans cette thèse de mémoire a l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. En récurrence, il n'y a aucun résultat théorique ou expérimental pour comparaison.

Annexe A

Données expérimentale

A.1 : Données basiques

A.1.1 : Constantes de réseau expérimentales

Compound	ZB		W		
	<i>a</i>	Ref.	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>u</i>
ZnO	-	-	3.2427	5.1948	0.3826
ZnS	5.410		3.8230	6.2429	0.375

A.1.2 : Electronégativité dans l'échelle de Pauling

Atome	Zn	Ca	O	S
E[eV]	1.6	2.2	3.5	2.5

A.1.3 : Constantes

Nom	Symbole	Valeur	Unité
Vitesse de la lumière	<i>c</i>	2.998×10^8	$m.s^{-1}$
Permittivité du vide	ϵ_0	8.854×10^{-12}	$F.m^{-1}$
Charge de l'électron	$-q_e$	-1.602×10^{-19}	<i>C</i>
Charge du trou	$+q_e$	$+1.602 \times 10^{-19}$	<i>C</i>
Constante de Boltzmann	k_b	1.381×10^{-23}	$J.K^{-1}$
		8.621×10^{-5}	$eV.K^{-1}$
Constante de Planck	<i>h</i>	6.626×10^{-34}	<i>J.s</i>
		4.136×10^{-15}	<i>eV.s</i>
Constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1.055×10^{-34}	<i>J.s</i>
		6.583×10^{-16}	<i>eV.s</i>
Masse de l'électron	m_0	9.110×10^{-31}	<i>Kg</i>
Nombre d'Avogadro	\mathcal{N}	6.022×10^{23}	$mole^{-1}$

A.1.4 : Tableau périodique des éléments

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)
 Ne - gaz Fe - solide
 Hg - liquide Te - synthétique

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)
 Ne - gaz Fe - solide
 Hg - liquide Te - synthétique

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)
 Ne - gaz Fe - solide
 Hg - liquide Te - synthétique

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2136 (2009)
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les unités d'uranium (U), de plutonium (Pu) et de californium (Cf) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

LANTHANIDES

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

ACTINIDES

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BÉRYLLIUM	CALIFORNIUM	MEISTERIUM	FERMMIUM	MERCELEVIUM	NOBELIUM	LAVRENCIUM

Copyright © 2012 Eni Generale

Publication

First-Principles Investigation of the Structural, Electronic and Thermodynamic Properties of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Alloys

Mohammed Ameri,¹ Adjadj Aze-Eddine,¹ Ibrahim Ameri,¹ Y. Al-Douri,^{2,*} Dinesh Varshney,³ Bachir Bouhafis,⁴ Nour Eddine Bouzouira,¹ and Djalloul Hachemane¹

¹Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials,
University of Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

²Institute of Nano Electronic Engineering,
University Malaysia Perlis, 01000 Kangar, Perlis, Malaysia

³Materials Science Laboratory, School of Physics,
Vigyan Bhavan, Devi Ahilya University,

Khandwa Road Campus, Indore 452001, India

⁴Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory,
University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel Abbes 22000, Algeria

(Received September 10, 2013; Revised November 29, 2013)

The structural, electronic, and thermodynamic properties of the binary II-VI semiconductors CaS, ZnS and their alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ in the B_3 (zinc blend) phase are investigated to elaborate the effect of substitution of Ca in ZnS in the range $0 \leq x \leq 1$. For this purpose, first principal density functional calculations are used via the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). The exchange and correlation energies are described in the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA). The effect of composition on the lattice constant, bulk modulus, and band gap is investigated. The equilibrium structural parameters for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ are obtained from the total energy minimization calculations. The electronic structures of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ are calculated and analyzed in terms of the contribution of the Zn s and p, S s, and Ca s and p states. Using the approach of Zunger and co-workers, the microscopic origin of the band gap bowing has been explained. The disorder parameter (gap bowing) is found to be mainly caused by the chemical charge transfer effect. The electron (hole) and valence effective masses are also calculated. Moreover, the thermodynamic stability of the studied alloys is investigated by means of the miscibility critical temperature.

DOI: 10.6122/CJP.52.1120

PACS numbers: 71.15.Mb, 78.55.Et, 61.66.Dk

I. INTRODUCTION

Forming alloys is one of the easy means to artificially alter the electronic and optical properties of semiconductors. So it is possible to combine two different compounds with different optical band gaps in order to obtain a new material with intermediate properties.

The structural and electronic properties of ternary semiconductor alloys of substitution type $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ may be experimentally realized for many technologically important

*Electronic address: yaldouri@yahoo.com

semiconductor materials by substituting the cation A by the cation B by choosing the appropriate concentration of $0 \leq x \leq 1$. For a large class of materials, the value of x can be adjusted over a large portion of the concentration range.

Wide band gap semiconductors are ideal materials for the study of discrete states in the energy interval. II-VI semiconductors have immense technological importance in various branches of applied science and technology. The II-VI alloys find a wide range of applications in laser diodes, optoelectronics industry [1], light detectors, solar cells, and potential applications in nanodevices [2].

Zinc sulfide (ZnS) is one of the most important materials in optoelectronic applications, due to its good properties of photoluminescent [3], it is also used as a photo catalyst [4], in photoconductors and photovoltaic devices [5], and in multilayer dielectric filters [6]. ZnS can be used as a reflector, because of its high refractive index, 2.35, and as a transparent dielectric material, because of its high transmission in the visible range. ZnS has been successfully used in electroluminescence devices and in blue laser light emitting diodes [7, 8].

ZnS has been mixed with others belong to the same isoelectronic series and ternary compounds that have been found to have a wide range of physical properties. For example, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ has been widely used as a wide band gap material in heterojunction solar cells [9] and in photoconductive devices [10].

CaS, SrS, and BaS have attracted much attention as host materials in the preparation of industrial phosphors [11], but no efforts have been directed towards their incorporation into II-VI ternaries or quaternaries for blue/green diode lasers. The alkaline earth sulfide CaS was also mixed with ZnS. CaZnS is a II-VI compound semiconductor. Hence, the lattice constants of CaZnS are approximately equal to those of GaAs. CaZnS , to which no impurity is added, has a high insulating property in the rocksalt phase, and therefore can be used as an insulating layer. Thus, an excellent MIS (metal-semiconductor insulator) type device having a remarkably low interface state density and a high breakdown voltage can be obtained [12].

Furthermore, CaZnS has received less attention in both the theoretical and experimental group. This has motivated us to report on a structural, electronic, and thermodynamic study on the possibility of forming the alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ in the zinc-blende phase. However, and as we know, the structural properties and the stability of this ternary alloy have not yet been studied.

This work is organized as follows: after introducing the problem, a description of the method of calculation is presented in the next section. In Section III, results and a discussion of the structural, electronic, and thermodynamic properties of the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy are given. The obtained results are also compared with other theoretical results and the existing experimental data. Finally, Section IV gives the conclusion.

II. THEORETICAL AND COMPUTATIONAL APPROACH

The present review article focuses on the description of the structural, electronic, and thermodynamic properties for different sulfides by the *ab-initio* framework. We have employed the available Lmtart code [13]. This includes the full potential linearised muffin-tin orbitals (FP-LMTO) method [14, 15] within the density functional theory (DFT) [16, 17]. For the sake of comparison, the exchange and correlation potential was calculated using the local density approximation (LDA) [18] and the generalized gradient approximation (GGA) [19]. The FP-LMTO is an improved method compared to previous LMTO techniques, which treats muffin-tin spheres and interstitial regions on the same footing, leading to improvements in the precision of the eigenvalues. At the same time, the FP-LMTO method, in which the space is divided into an interstitial regions (IR) and non-overlapping muffin-tin spheres (MTS) surrounding the atomic sites, uses a more complete basis than its predecessors. In the IR regions, the basis set consists of plane waves. Inside the MT spheres, the basis sets are described by radial solutions of the one particle Schrödinger equation (at fixed energy) and their energy derivatives multiplied by spherical harmonics. The charge density and the potential are represented inside the MTS by spherical harmonics up to $l_{\max} = 6$. The integrals over the Brillouin zone are performed up to 35 special k -points for binary compounds and 27 special k -points for the alloys in the irreducible Brillouin zone (IBZ) using Blöchl's modified tetrahedron method [20]. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ry. In order to avoid the overlap of atomic spheres, the MTS radius for each atomic position is taken to be different for each composition. We point out that the use of the full-potential calculation ensures that the calculation is not completely independent of the choice of sphere radii. The plane wave cut-off is varied to ensure the total energy convergence. The values of the sphere radii (MTS) and the number of plane waves (NPLW) used in our calculation are summarized in Table I.

TABLE I: The number of plane waves PW, cut-off energy (in Ry), and muffin-tin radius (MTS) (in a.u.) used in our calculations for binary CaS and ZnS and their $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy in the zinc blende (ZB) structure.

x	PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)			PW	kp	E_{cut} (Ryd)	R_{mt} (a.u)		
				Ca	Zn	S				Ca	Zn	S
				LDA						GGA		
0	5064	22	92.58486		2.35	2.44	12050	22	193.463		2.16	2.25
0.25	33400	24	143.5495	2.27	2.27	2.27	65266	24	212.9618	2.33	2.33	2.33
0.50	33400	46	131.4605	2.41	2.31	2.22	65266	46	198.2210	2.51	2.36	2.31
0.75	33400	24	123.6318	2.49	2.39	2.39	65266	24	184.9591	2.57	2.57	2.37
1	5064	22	82.93878	2.50		2.40	12050	22	141.7090	2.68		2.48

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

III-1. Structural properties

ZnS and CaS crystallize under normal conditions in the (cubic) sphalerite (B3) and rock-salt (B1) phases, respectively. The structural properties of the binary compounds and their alloy are analysed. The zinc-blende (B3) structure was assumed. We model the alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ at compositions $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$ by substituting cations. The ordered structures are described in terms of periodically repeated super cells with eight atoms per unit cell. The structural optimization of the cubic phase was performed by calculating the total energy as a function of the volume. The minimization of the total energy versus volume requires that each of the self-consistent calculations has converged, so the iteration process was repeated until the calculated total energy of the crystal converged to less than 1 mRyd. A total of twenty three iterations were necessary to achieve self-consistency for CaS, seventeen iterations in the case of ZnS, and thirty four iterations for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy at compositions $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$. The equilibrium lattice constants a_0 and bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' are calculated by fitting the total energy versus volume according to Murnaghan's equation of state [21]. The variation of the total energy as a function of volume is shown in Fig. 1 (a) and (b) for the ZnS and CaS compounds, respectively, and Fig. 2 for $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ ternary alloy.

The structural properties results are compared with other experimental and theoretical values in Table II. Overall, our calculated data for the binary compounds ZnS and CaS are in good agreement with those obtained by *ab-initio* methods in the various approximations. The computed lattice parameter slightly underestimates and overestimates the other data using LDA and GGA, respectively, which is consistent with the general trend of these approximations. To the best of our knowledge, no experimental and theoretical data on the structural properties of the ternary alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ is available in the literature. Hence, our results are predictions, and seem likely to be useful as a reference for future experimental work.

Mainly, due to the experimental data being rare, it is assumed that the atoms are located at the ideal lattice sites and the lattice constant varies linearly with composition x according to Vegard's law [22]:

$$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}) = xa_{\text{AC}} + (1 - x)a_{\text{BC}}, \quad (1)$$

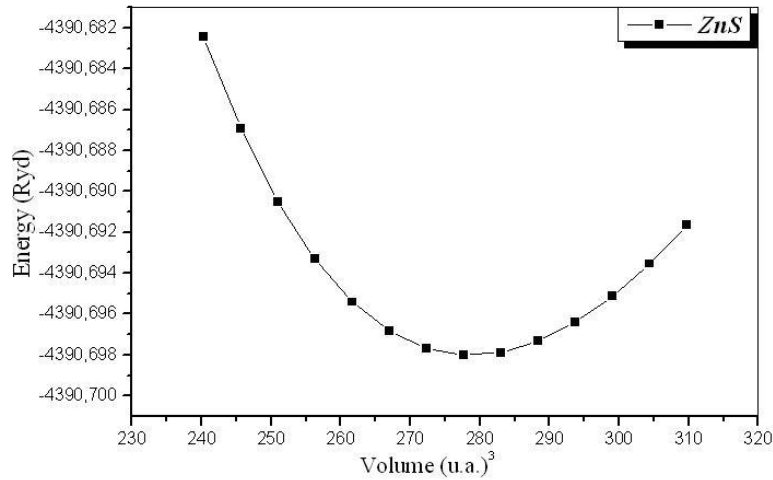
where a_{AC} and a_{BC} are the equilibrium lattice constants of the binary compounds AC and BC, respectively, $a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C})$ is the alloy lattice constant.

Hence, the lattice constant can be written as:

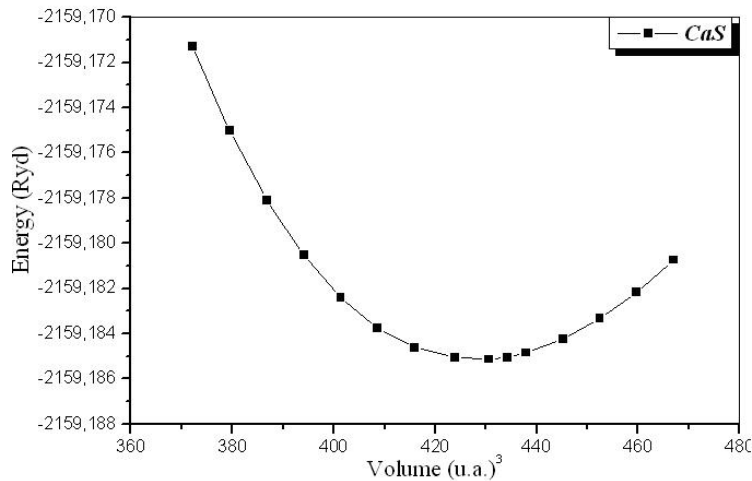
$$a(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}) = xa_{\text{AC}} + (1 - x)a_{\text{BC}} - x(1 - x)b, \quad (2)$$

where the quadratic term b is the bowing parameter.

Figure 3 presents our calculated equilibrium lattice constants and the bulk modulus for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy as a function of concentration $x = 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$ compared with Vegard's law. The lattice constant of the alloy should vary linearly with composition



(a)



(b)

FIG. 1: (a) Energy versus volume for ZnS in the (B3) phase; (b) energy versus volume for CaS in the (B3) phase.

x [31]. Our calculated lattice parameters at different compositions of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy were found to vary almost linearly with a marginal upward bowing parameter equal to -0.025 Å, hence Vegard's law is valid for this alloy. The physical origin of this marginal bowing parameter could be mainly due to the weak mismatches of the lattice constants of CaS and ZnS compounds.

III-2. Electronic properties

The computed band structures of the binary compounds using both the LDA and GGA gave a direct band gap at the $\Gamma \rightarrow \Gamma$ point for ZnS. For CaS, the valence band

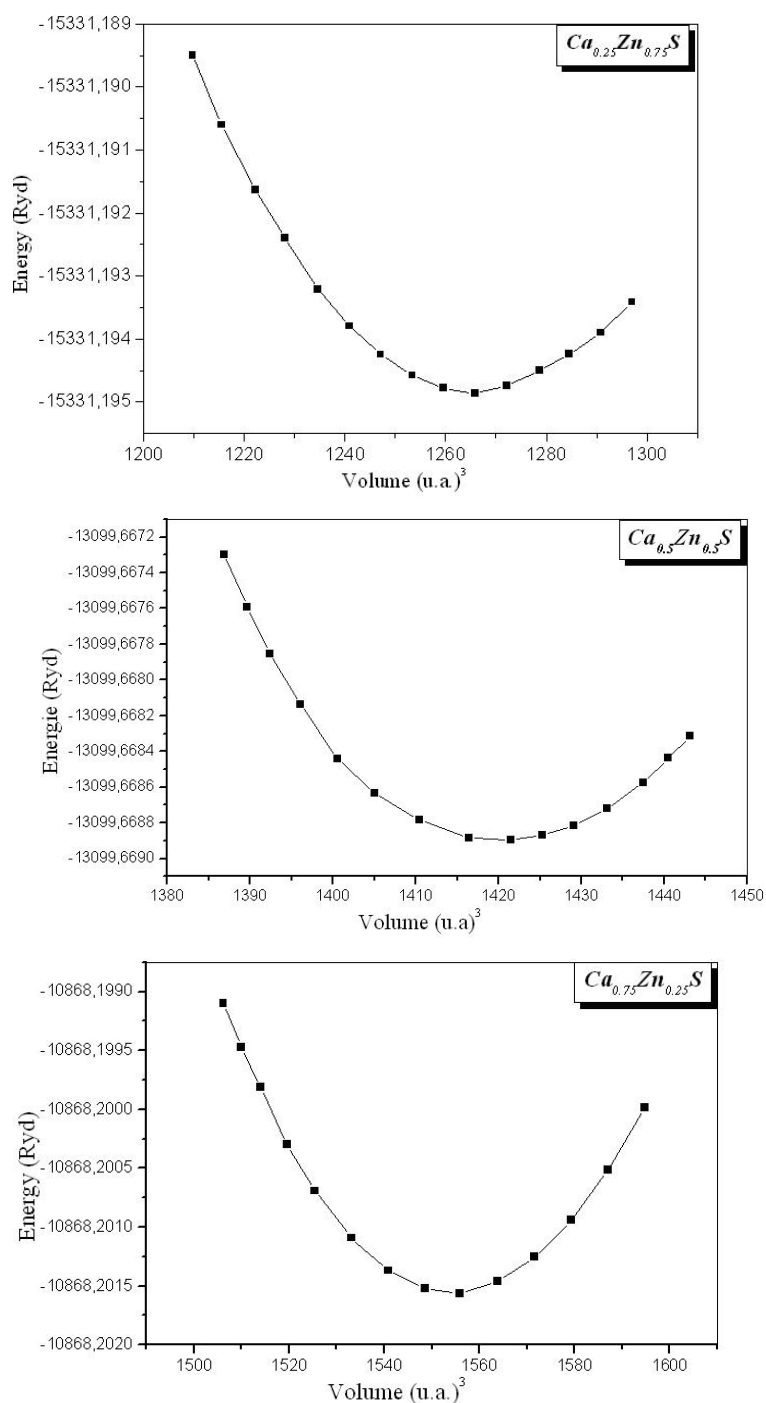


FIG. 2: Variation of total energy (Ryd) as a function of volume for $Ca_{0.25}Zn_{0.75}S$, $Ca_{0.5}Zn_{0.5}S$, $Ca_{0.75}Zn_{0.25}S$ in the zinc blende phase.

TABLE II: Calculated lattice parameter a and bulk modulus B compared to experimental and other theoretical results of ZnS, CaS and their $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys.

$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$	Lattice constant, a (Å)			Bulk modulus, B (GPa)			B'				
	This work		Exp	Other	This work		Exp	Other	This work		
	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		calc	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>		calc	<u>LDA</u>	<u>GGA</u>	calc
0	5.335	5.488	5.409 ^a	5.420 ^b	82.58	66.30	76.9 ^e	80.57 ^c	4.32	4.14	4.06 ^c
				5.338 ^c				69.35 ^d			4.9 ^e
				5.458 ^d							
0.25	5.571	5.723			80.39	59.20			2.96	4.01	
0.50	5.787	5.951			71.25	53.28			3.24	3.8	
0.75	5.981	6.132			59.97	46.32			2.86	4.19	
1	6.195	6.320		6.0026 ^f	47.77	42.47		43.61 ^f	5.52	4.55	3.7 ^f
				6.121 ^g				47.00 ^g			1.00 ^h
				6.294 ^h				40.86 ^h			

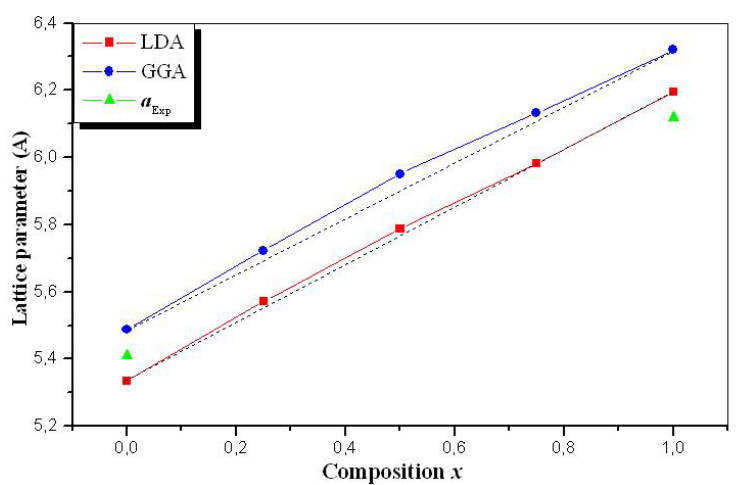
^aRef. [23], ^bRef. [24], ^cRef. [25], ^dRef. [26], ^eRef. [27], ^fRef. [28], ^gRef. [29], ^hRef. [30].

maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) occurs at the X - X point. The calculated values for E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X , and E_X^X for various values of x are compared with the existing experimental data and with other available theoretical results in Table III. The direct band gap in the ternary alloy increases from 2.16 to 4.34 eV. It is well known that the GGA usually underestimates the energy gap. In fact, the energy gaps are systematically underestimated via *ab initio* calculations, and that is an intrinsic feature of density functional theory; DFT being a ground-state theory is not suitable for describing excited-state properties, such as the energy gap. However, it is widely accepted that the GGA and LDA electronic band structures are qualitatively in good agreement with experiments, as far as the ordering of the energy levels and the shape of bands.

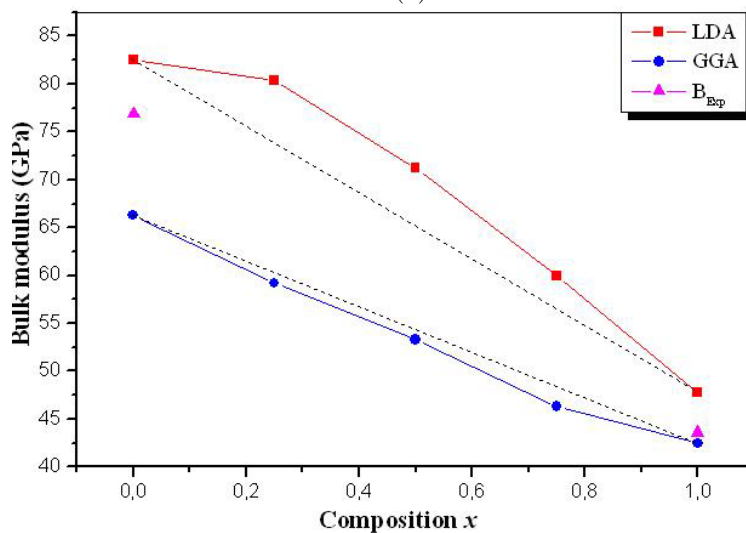
It is noticeable that the direct band gap increases nonlinearly with increasing concentration x providing a positive gap bowing, while indirect gap bowing is negative. Indeed it is a general trend to describe the band gap of an $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ alloy in terms of the pure compound energy gap E_{AC} and E_{BC} by the semi-empirical formula:

$$E_g(x) = xE_{\text{AC}} + (1-x)E_{\text{BC}} - x(1-x)b, \quad (3)$$

where E_{AC} and E_{BC} correspond to the energy gap of CaS and ZnS for the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy. The calculated band gap versus concentration was fitted to the following second order polynomial equation with the boundary conditions that the band gaps of the binary compounds CaS and ZnS are reproduced. The results are shown in Fig. 4 and summarized



(a)



(b)

FIG. 3: Composition dependence of the calculated lattice parameters (a) and bulk modulus (b) within GGA (solid circle), LDA (solid square), and experimental value (up triangle) of the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys.

as follows:

$$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}(\text{GGA}) \begin{cases} E_{\Gamma}^{\Gamma} = 2.178 - 2.332x + 4.457x^2, \\ E_{\chi}^{\chi} = 5.496 - 5.29x + 3.622x^2, \\ E_{\chi}^{\Gamma} = 4.031 - 7.696x + 7.645x^2, \end{cases} \quad (4)$$

TABLE III: Direct and indirect band-gap energy (eV) of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy at different concentrations using the LDA and GGA.

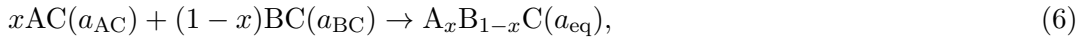
$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$	E_{Γ}^{Γ} (eV)			E_{Γ}^X (eV)			E_X^X (eV)		
	This work		Exp	This work		Other	This work		Other
	LDA	GGA		LDA	GGA	Calc	LDA	GGA	Calc
0	2.162	1.95	3.68 ^b	1.96 ^d	4.55	4.024	4.47	5.55	5.54
				2.37 ^j			3.47 ^d		
				1.84 ^k			5.23 ⁱ		
0.25	2.447	2.28			2.65	2.51		4.26	4.3
0.50	2.361	2.276			2.42	2.37		3.99	3.8
0.75	2.279	2.33			2.25	2.27		3.75	3.61
1	4.343	4.581			3.88	4.081		3.59	3.80
									3.18 ^h

^bRef. [24], ^dRef. [26], ⁱRef. [32], ^jRef. [33], ^kRef. [34], ^hRef. [29].

$$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S(LDA)} \begin{cases} E_{\Gamma}^{\Gamma} = 2.381 - 2.31x + 4.005x^2, \\ E_X^X = 5.471 - 4.701x + 3.097x^2, \\ E_X^{\Gamma} = 4.512 - 8.802x + 8.114x^2. \end{cases} \quad (5)$$

It is observed that ZnS is a direct band gap material with the lowest band gap in the B3 phase. The alkaline earth sulfide CaS is also a direct band gap material within the zinc blende phase. The band structures of the CaS, ZnS compounds and $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy for $x = 0.25, 0.50,$ and 0.75 are shown in Fig. 5 and 6 with high symmetry directions. In addition to the band gaps listed in Table III, $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ exhibit direct band gaps at Γ - Γ whereas $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ shows an indirect band gap at the Γ - X point in the B3 phase.

In order to better understand the physical origins of the gap bowing in the calcium chalcogenide alloys, we follow the procedure of Bernard and Zunger [35], and decompose the total bowing parameter b into physically distinct contributions. The overall bowing coefficient at a given average composition x measures the change in the band gap according to the formal reaction:



where a_{AC} and a_{BC} are the equilibrium lattice constants of the binary compounds and a_{eq} is the equilibrium lattice constant of the alloy with the average composition x . Equation (6) is decomposed into three steps:



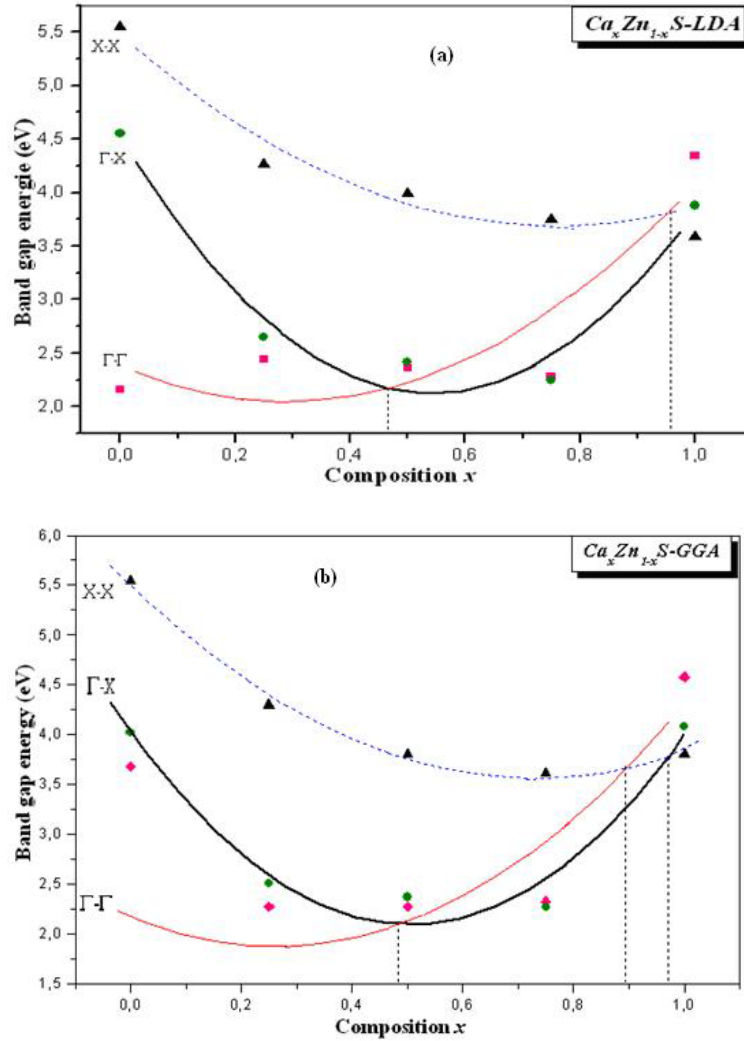


FIG. 4: Calculated direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$; solid squares) and indirect ($\Gamma \rightarrow X$; solid up triangles) band gaps of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ as a function of Ca concentration using the LDA (a) and GGA (b). The fit to the band-gap values using Equation (4) and (5) are shown as continuous lines.

$$x\text{AC}(a) + (1-x)\text{BC}(a) \rightarrow \text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}(a), \quad (8)$$

$$\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}(a) \rightarrow \text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}(a_{\text{eq}}). \quad (9)$$

The first step is attributed to the volume deformation (VD) effect on the bowing. The corresponding contribution to the total gap bowing parameter b_{VD} represents the relative response of the band structure of the binary compounds AB and AC to hydrostatic pressure, and here it arises from the change of their individual equilibrium lattice constants to the

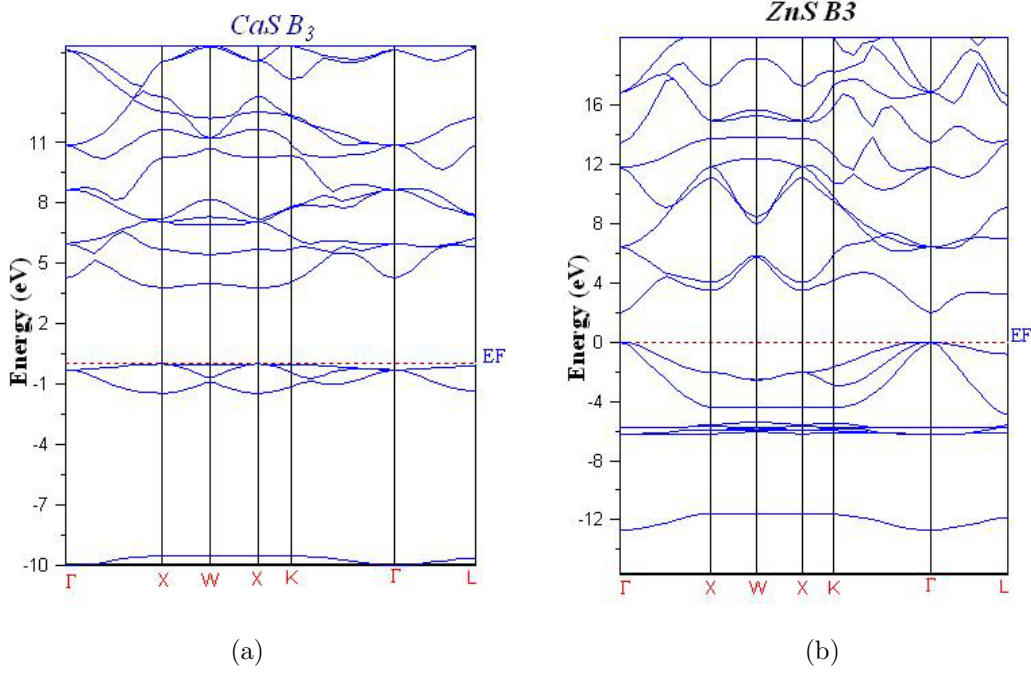


FIG. 5: Calculated band structure of CaS (a) and ZnS (b), using the GGA approximation in the zinc-blende phase.

alloy value $a = a(x)$ (from Vegard's rule). The second contribution, the charge-exchange (CE) contribution b_{CE} , reflects a charge transfer effect, which is due to the different (averaged) bonding behavior at the lattice constant a . The last term measures changes due to the structural relaxation (SR) in passing from the unrelaxed to the relaxed alloy by b_{SR} . Consequently, the total bowing parameter is defined as:

$$b = b_{\text{VD}} + b_{\text{CE}} + b_{\text{SR}}. \quad (10)$$

This allows a division of the total bowing b into three contributions according to

$$b_{\text{VD}} = \frac{E_{\text{CaS}}(a_{\text{CaS}}) - E_{\text{CaS}}(a)}{1-x} + \frac{E_{\text{ZnS}}(a_{\text{ZnS}}) - E_{\text{ZnS}}(a)}{x}, \quad (11)$$

$$b_{\text{CE}} = \frac{E_{\text{CaS}}(a)}{1-x} + \frac{E_{\text{ZnS}}(a)}{x} - \frac{E_{\text{CaZnS}}(a)}{x(1-x)}, \quad (12)$$

$$b_{\text{SR}} = \frac{E_{\text{CaZnS}}(a) - E_{\text{CaZnS}}(a_{\text{eq}})}{x(1-x)}. \quad (13)$$

All these energy gaps mentioned in (11)–(13) have been calculated for the indicated atomic structures and lattice constants. Table IV shows the calculated optical band gap bowing

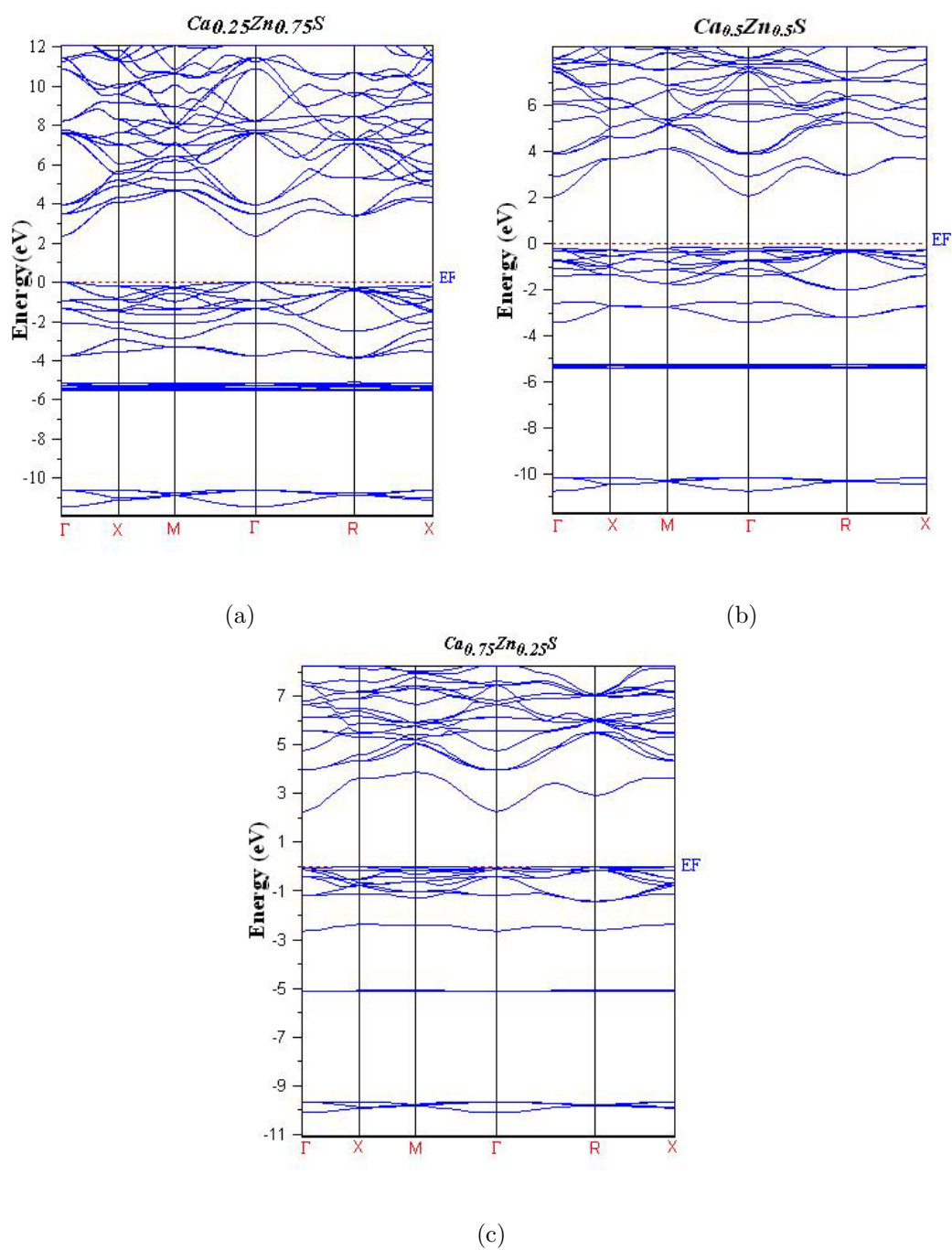


FIG. 6: Calculated band structure of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, using the GGA approximation: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, and (c) $x = 0.75$.

b for three different molar fractions ($x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$). The (LDA) and (GGA) calculated band gap bowing (b) is found to be -2.273 (-1.566), -0.221 (0.448), and 3.328 (4.07) eV for $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$, respectively. From Table IV, we notice that the structural relaxation effect is negligible for the studied compositions $x = 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$. The latter is caused by the structural relaxation (geometric) system. This phenomenon is attributed to the marked difference between the sizes of cations whose atomic radii are 1.8 \AA for calcium and zinc for 1.35 \AA [36]. Despite the wide difference recorded for the parameters of the network respective parent compounds (19%), there is a low value of the volume deformation term (b_{VD}) is recorded for the semiconductor $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. This can be simply connected to the potential of volume deformation of gap specific parent compounds. The contribution (b_{CE}) is positive and significantly higher than the other two contributions in the concentration $x = 0.75$ coming from the charge transfer. This is related to the difference in electronegativity of the two cations present in the alloy and of average extent (0.65) between the calcium (1.00) and zinc (1.65). Figure 7 shows a variation of the band gap bowing versus concentration. It is shown that the optical bowing remains linear and varies slowly in going from 0.25 to 0.5, and beyond 0.5 it increases rapidly, which checked with the evaluation of the band gap according to concentration. To the best of our knowledge, there are no theoretical or experimental data on the band gap bowing to check our predicted results.

TABLE IV: Decomposition of the optical bowing into volume deformation (VD), charge exchange (CE), and structural relaxation (SR) contributions (all values are in eV).

Material	x	Present work		
		LDA	GGA	
$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$	0.25	b_{VD}	-0.17	-1.086
		b_{CE}	-2.368	-0.804
		b_{SR}	0.266	0.324
		b	-2.273	-1.566
	0.50	b_{VD}	0.232	-0.144
		b_{CE}	-0.621	0.273
		b_{SR}	0.168	0.319
		b	-0.221	0.448
	0.75	b_{VD}	0.033	-0.0124
		b_{CE}	3.276	3.972
		b_{SR}	0.018	0.107
		b	3.328	4.07

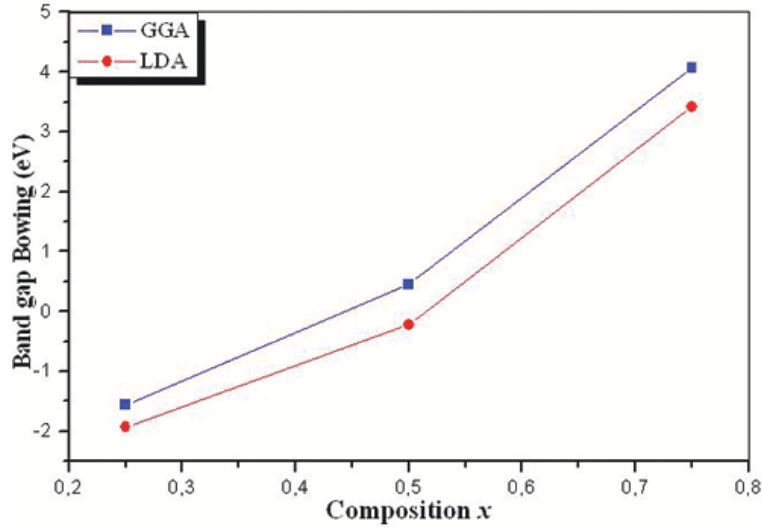


FIG. 7: Composition dependence of the calculated band gap using the GGA (solid squares) and LDA (solid circles) for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy.

III-3. Effective masses

The characteristics of the conduction band play a key role in the study of transport phenomena. The levels of the bottom energy valleys indicate from which an electron can be transferred, and the possibility of changing its carrier conditions. Moreover, in a given valley, changes in its energy versus wave vector determine the effective mass of the electron, which may move more rapidly in the electronic field. The effective mass reflects the average crystal potential for describing the dynamic behavior of the electrons.

The effective mass approximation is used to describe the movement of carriers from Newton's second law, where the dispersion relation will be considered quasi-quadratic. The energy of the electron wave vector \vec{k}_0 close to $\vec{k}_0 = \vec{0}$ in the conduction band is thus written as

$$E_c(\vec{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e^*}, \quad (14)$$

and that of a hole with the wave vector \vec{k}_h in a valence band is

$$E_v(\vec{k}_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h^*}, \quad (15)$$

Experimentally, the effective masses are generally determined by cyclotron resonance, electroreflectance measurements, or the analysis of transport and transport measurements [37]. In our work, we have calculated the effective mass of the electron at the conduction band minimum (CBM) and the effective mass of holes at the valence band maximum (VBM)

for the alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ for the compositions 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1. The value of the effective electron mass is obtained from the curvature of the conduction band around the X-point and for ZnS $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ternary alloy concentrations at 0.25, 0.5, and 0.75 near the Γ CBM-point. The value of the hole effective mass is calculated from the curvature near the Γ point to the VBM for ZnS, $\text{Ca}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{S}$, and $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. For CaS and $\text{Ca}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$, the effective mass of the hole is calculated from the curvature near the X point. The values of the effective mass of the electron and hole (heavy and light) for both CaS, ZnS, and the alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ in the concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) components are listed in Table V. From this table, we note that for all compositions x the electron effective mass is smaller than the hole effective mass, highlighting that the carrier transport in this alloy is dominated by electrons. To the best of our knowledge, there are no previous data on the effective masses of the studied alloys 0.25, 0.5, and 0.75; we think that our calculations may be used to cover the lack of data in the literature for this alloy.

TABLE V: Electron (m_e^*), heavy hole (m_{hh}^*) and light hole (m_{lh}^*) effective masses (in units of free electron mass m_0) of ternary $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy using the LDA and GGA.

Composition	m_e^*			m_{hh}^*			m_{lh}^*		
	This work		Exp	This work		Other	This work		Other
	LDA	GGA		LDA	GGA	calc	LDA	GGA	calc
$\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$									
	0.336	0.3402	0.341 ^l	0.221	0.26	1.272 ^d	0.186		0.167 ^d
0			0.24 ^d			1.63 ^d			0.214 ^d
			0.185 ^d			0.26 ^c			0.0651 ^c
0.25	0.316	0.323		1.151	1.534		0.136	0.778	
0.50	0.392	0.403		1.906	1.732		1.694	1.663	
0.75	0.388	0.407		0.544	0.531		1.42	0.83	
1	0.167	0.196		1.698	1.545		0.871	0.577	

^lRef. [38], ^mRef. [39], ^dRef. [26], ^cRef. [25].

III-4. Thermodynamic properties

A detailed analysis of the theoretical study of the thermodynamic properties was performed to predict suitable conditions and the critical temperature of the ternary alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Where the calculations carried out here are based on the ab initio method within the GGA scheme. We calculate the Gibbs free energy of mixing $\delta G_m(x, T)$ which allows us to access the T - x phase diagram and obtain the critical temperature, T_c , for miscibility. Details of the calculations are given in references [40–42]. For alloys, the Gibbs free energy of mixing ΔG_m is expressed as

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m, \quad (16)$$

where

$$\Delta H_m = \Omega x(1 - x), \quad (17)$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (18)$$

ΔH_m and ΔS_m are the enthalpy and entropy of mixing, respectively; Ω is the interaction parameter and depends on the material; R is the gas constant and T is the absolute temperature. Indeed, an important contribution arises from the mixing enthalpy, which can be obtained from the calculated total energies as $\Delta H_m = E_{\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}} - (1 - x)E_{\text{CaS}} - xE_{\text{ZnS}}$, where $E_{\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}}$, E_{CaS} , and E_{ZnS} are the respective energies of the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloy, and the binary compounds CaS and ZnS. We then calculated ΔH_m to obtain Ω as a function of the concentration.

From a linear fit we obtained:

$$\Omega \text{ (Kcal/mol)} = 2.034 - 9.91x, \quad (19)$$

which shows the marginal dependence of Ω on the concentration x for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys. Now, we first calculate ΔG_m by using Eq. (16)–(18). Then we use the Gibbs free energy at different concentrations to calculate the $T - x$ phase diagram which shows the stable, metastable, and unstable mixing regions of the alloy. At a temperature lower than the critical temperature T_c , the two binodal points are determined as those points at which the common tangent line touches the ΔG_m curves. The two spinodal points are determined as those points at which the second derivative of ΔG_m is zero: $\partial^2(\Delta G_m)/\partial x^2 = 0$.

Figure 8 shows the phase diagram, including binodal and spinodal curves and three display areas: stable, unstable, and metastable states colored by pink, light blue, and white, respectively. We have calculated the phase diagram using the average value of the x -dependent Ω ; hence the phase diagram looks symmetric. We observe a critical temperature T_c of 462.612 K for $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys. The spinodal curve in the phase diagram marks the equilibrium solubility limit, i.e., the miscibility gap. For temperatures and compositions above this curve a homogeneous alloy is predicted. The wide range between the spinodal and binodal curves indicates that the alloy may exist as a metastable phase. Hence our results indicate that the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alloys are stable at relatively high temperature.

IV. CONCLUSION

On the basis of the DFT total-energy calculations were made using the full-potential linear muffin-tin orbital FP-LMTO method in the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). The use of the GGA for the exchange-correlation potential permitted us to obtain good structural parameters. We have given a detailed investigation of the structural, electronic, and thermodynamic properties of the compounds CaS, ZnS and their ternary alloy $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ in the zinc blend phase (B_3) for different compositions $0 \leq x \leq 1$. We reached the following conclusions:

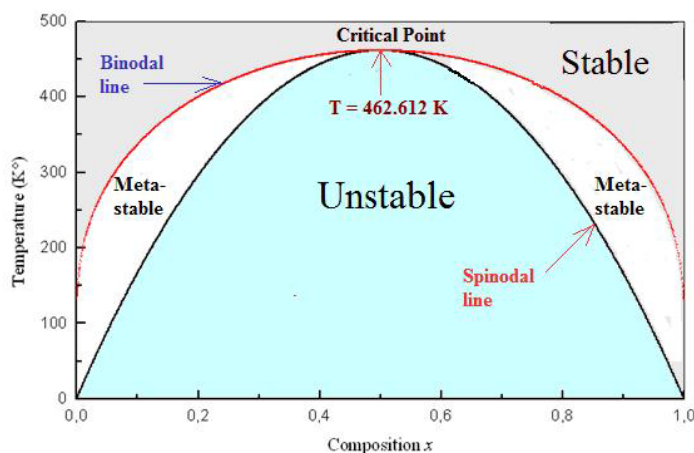


FIG. 8: T - x phase diagram of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Red line binodal curve. Black line spinodal curve.

1) The calculated lattice parameter and bulk modulus of CaS and ZnS are in good agreement with the experimental data. The lattice parameters of the $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ compounds increase with Ca concentration.

2) Unlike the lattice constant and cohesive energy, the band gap exhibits a non-linear behavior or bowing effect with the change of concentration. The main contribution to the total bowing parameter comes from the charge transfer between anion and cation.

3) The effective masses indicate that the charge carriers in these alloys should be dominated by electrons.

4) The investigation of the thermodynamic stability allowed us to calculate the critical temperature, which is 462.61 K.

Acknowledgements

Y. A. would like to acknowledge University Malaysia Perlis for grant No. 9007-00111 and TWAS-Italy for the full support of his visit to JUST-Jordan under TWAS-UNESCO Associateship.

References

- [1] D. H. Son, J. S. Wittenberg, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1274061 (2004). doi: 10.1103/PhysRevLett.92.127406
- [2] J. Hu, L.-S. Li, W. D. Yang, L. Manna, L. W. Wang, and A. P. Alivisatos, *Science* **292**, 2060 (2001). doi: 10.1126/science.1060810
- [3] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511 (2003).

- doi: 10.1002/adfm.200301005
- [4] Q. Zhao, Y. Xie, Z. Zhang, and X. Bai, *Cryst. Growth Des.* **7**, 153 (2007).
doi: 10.1021/cg060521j
- [5] J. Vidal *et al.*, *Thin Solid Films* **419**, 118 (2002). doi: 10.1016/S0040-6090(02)00767-8
- [6] A. Antony, K. V. Mirali, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Mater. Chem. Phys.* **90**, 105 (2005).
- [7] N. Fathy, R. Kobayashi, and M. Ichimura, *Mater. Science. Eng. B* **107**, 270 (2004).
- [8] X. Liu, X. Cai, J. Mao, and C. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 103 (2001).
- [9] K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **48**, 4365 (1977). doi: 10.1063/1.323429
- [10] J. Torres and G. Gordillo, *Thin Solid Films* **207**, 231 (1992). doi:10.1016/0040-6090(92)90129-Y
- [11] C. N. King, *Color TFEL Technology* (SID Seminar Lecture Notes, 1988) Vol. 1.
- [12] P. H. Holloway *et al.*, *Visible Light Emitting Materials and Injection Devices* (Annual Progress Report, June 1, 1992 to January 1, 1993)
<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a269578.pdf>.
- [13] S. Y. Savrasov, *Computational Crystallography* **220**, 555 (2005).
- [14] S. Savrasov and D. Savrasov, *Phys. Rev. B* **46**, 12181 (1992). doi: 10.1103/PhysRevB.46.12181
- [15] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **54**, 16470 (1996). doi: 10.1103/PhysRevB.54.16470
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964). doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965). doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. A* **45**, 13244 (1992). doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244
- [19] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [20] Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223
- [21] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944). doi: 10.1073/pnas.30.9.244
- [22] L Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 393 (1921). doi: 10.1007/BF01327675
- [23] O. Madelung, Ed., *Londolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (Springer, Berlin, 1987), Vol. 22.
- [24] H. Okuyama, E. Kato, S. Itoh, N. Nakayama, T. Ohata, and A. Ishibashi, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 656 (1995). doi: 10.1063/1.114120
- [25] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata, and M. Doui-Aici, *Physica Status Solidi (b)* **245**, 106 (2008). doi: 10.1002/pssb.200743128
- [26] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, *Physica Status Solidi (b)* **243**, 1296 (2006). doi: 10.1002/pssb.200541481
- [27] O. Madelung, Ed., *Londolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. 17b.
- [28] P. E. Van. Camp, V. E. Van Doren, and J. L. Martins, *Physica Status Solidi (b)* **190**, 193 (1995). doi: 10.1002/pssb.2221900127
- [29] P. Cortona and A. Villafiorita Monteleone, *J. Phys.: Condens. Mat.* **8**, 8983 (1996).
doi: 10.1088/0953-8984/8/46/005
- [30] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, and X. T. Zu, *Physica B* **391**, 193 (2007).
doi: 10.1016/j.physb.2006.09.019
- [31] A. M. Saitta, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2746 (1998).
- [32] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, (Springer-Verlag, 1989).
- [33] S. G. Lee, B. H. Cheong, K. H. Lee, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **51**, 1762 (1995).
doi: 10.1103/PhysRevB.51.1762
- [34] S. Ves, U.Schwarz, N. E. Christiansen, K. Syassen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 9113

- (1990). doi: 10.1103/PhysRevB.42.9113
- [35] J. E. Bernard and Alex. Zunger, *Physical Review B: Condensed Matter* **36**, 3199 (1987). doi: 10.1103/PhysRevB.36.3199
- [36] Sargent-Welch Scientific Company, *Table of Periodic Properties of the Elements*, (Sargent-Welch Scientific, Skokie, IL, 1980).
- [37] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **50**, 10780 (1994). doi: 10.1103/PhysRevB.50.10780
- [38] H. Kukimoto, S. Shionoya, T. Koda, and T. Hioki, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 935 (1968). doi: 10.1016/0022-3697(68)90228-X
- [39] K. L. Teo, Y. P. Feng, M. F. Li, T. C. Chang, and J. B. Xia, *Semiconductor Science Technol.* **9**, 349 (1994). doi: 10.1088/0268-1242/9/4/003
- [40] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, (Wiley, New York, 1961).
- [41] L. G. Ferreira, S. H. Wei, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **40**, 3197 (1989). doi: 10.1103/PhysRevB.40.3197
- [42] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000). doi: 10.1103/PhysRevB.62.2475

Résumé

Les propriétés structurales et électroniques des matériaux binaire semi-conducteurs II-VI ZnS , ZnO , CaO , CaS et leurs alliages $Ca_xZn_{1-x}S$ dans la phase B3 (Zinc-Blend) et $Ca_xZn_{1-x}O$ dans la phase B1 (Rocksalt) sont étudiés, pour élaborer les effets de substitution de Ca en ZnO et ZnS dans l'intervalle $0 \leq x \leq 1$. A cet effet, les calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont utilisés via la méthode full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). Les énergies d'échange et de corrélation sont décrites dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). L'effet de la composition sur le paramètre de réseaux, le module de compressibilité et de la bande est étudié. Les paramètres structuraux d'équilibre pour le $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ sont obtenus à partir des calculs de minimisation de l'énergie. Les structures électroniques de $Ca_xZn_{1-x}O$ et $Ca_xZn_{1-x}S$ sont calculés et analysés en termes de la contribution de s et le Zn p , S s , et Ca s et les états p . En utilisant l'approche de Zunger et ses collaborateurs, l'origine microscopique de la courbure de bande a été expliquée. Le paramètre de désordre (Bowing) se trouve à être principalement causée par l'effet de transfert de charge chimique. Les masses effectives des électrons, trou (lourd et léger) sont également calculées.

Mots clés: ZnO , ZnS , CaO , alliage, bowing, FP-LMTO.

Abstract

The structural and electronic, properties of the binary II-VI semiconductors CaS , ZnS , CaO , ZnO and their alloy $Ca_xZn_{1-x}S$ in the B3 (zinc blend) phase and $Ca_xZn_{1-x}O$ in the B1 (Rocksalt) phase are investigated to elaborate the effect of substitution of Ca in ZnO and ZnS in the range $0 \leq x \leq 1$. For this purpose, first principal density functional calculations are used via the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). The exchange and correlation energies are described in the generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA). The effect of composition on the lattice constant, bulk modulus and band gap was investigated. The equilibrium structural parameters for $Ca_xZn_{1-x}O$ and $Ca_xZn_{1-x}S$ are obtained from the total energy minimization calculations. The electronic structures of $Ca_xZn_{1-x}O$ and $Ca_xZn_{1-x}S$ are calculated and analyzed in terms of the contribution of the Zn s and p , S s , and Ca s and p states. Using the approach of Zunger and co-workers, the microscopic origin of the band gap bowing has been explained. The disorder parameter (gap bowing) is found to be mainly caused by the chemical charge transfer effect. The electron (hole) and valence effective masses are also calculated.

Keywords: ZnO , ZnS , CaS , CaO , alloy, bowing, FP-LMTO.

ملخص

إن الخصائص الهيكلية والالكترونية من أشباه الموصلات الثنائية II – VI ل CaS , ZnS , CaO , ZnO و سبائك $Ca_xZn_{1-x}S$ في الدور B3 و $Ca_xZn_{1-x}O$ في المرحلة B1 ، تم تصميمها لتطوير الآثار و الاستبدال في المجال $0 \leq x \leq 1$. ولهذا الغرض تمت حسابات المبدأ الأول للنظرية الوظيفية للكثافة التي استخدمت عبر طريقة FP-LMTO. لدراسة طاقة التبادل والترابط استعمالنا تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA. ولقد درسنا الخصائص البنيوية مثل عناصر التوازن وكذلك حساب عامل الانضغاطية مع طاقات الفرق في البنية. وأعطينا كنتائج اختلاف الفرق في البنية وأيضاً عامل الانحناء باستعمال المقاربة Zunger and al من خلال المبادئ المجهرية لبنية معامل الانحناء التي شرحت بطريقة مفصلة، ثم العثور على اتفاق معقول بين نتائجنا والحسابات النظرية الأخرى.

كلمات افتتاحية : CaS , ZnS , CaO , ZnO ، FP-LMTO.