

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**Université DJILLALI LIABES
Sidi Bel Abbès**



THESE

Présentée à la Faculté de Génie Electrique
Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Microélectronique

Par :

BENCHIKH Kada

Thème

**Etude des propriétés électroniques et optiques
des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$,
 ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$**

Soutenu publiquement le --/--/ 2017 devant le jury :

ANANI Macho	Professeur	UDL-SBA	Président
SAHNOUN Mohammed	Professeur	U-MASCARA	Examineur
ARBOUCHE Omar	MC-A	U-SAIDA	Examineur
ABID Hamza	Professeur	UDL-SBA	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

DEDICACES

A la mémoire de mon père

A la mémoire de ma mère

A la mémoire de mon frère Larbi

A mon épouse

A mes enfants Amina, Omar, Soumia

A toute ma grande famille

A mes amis

Je dédie cette thèse

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au niveau du laboratoire "Applied Materials Laboratory" du Département d'Electronique, Faculté de Génie Electrique de l'Université Djilali Liabès (UDL) à Sidi-Bel-Abbès, sous la direction du Professeur Hamza ABID que je tiens à remercier très vivement pour ses orientations, ses précieux conseils, ses critiques très constructives, son entière disponibilité ainsi que sa grande patience qui m'ont permis d'achever mon travail.

Je remercie vivement Mr Macho ANANI, Professeur au Département d'Electronique (UDL, Sidi-Bel-Abbès), d'avoir accepté la responsabilité de Président du jury pour évaluer mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Mohamed SAHNOUN, Professeur Université de Mascara pour l'honneur qu'il m'a exprimé en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Omar ARBOUCHE, Maitre de conférence 'A' Université de Saida, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie tout mes collègues du Département d'Electronique et de la faculté Génie Electrique pour leur sympathie ; particulièrement Mr Belabbès BERRAHAL, Mr Kaddour BENKHALLOUK, Mr Zoubir MAHDJOUR, Mr Amed AZAIZ pour leurs encouragements et soutien moral.

J'exprime fortement mes remerciements au Docteur Miloud BENCHEHIMA, co-auteur de ma publication, pour son aide et son étroite collaboration. Je n'oublierai pas de remercier toute l'équipe du Laboratoire "Applied Materials Laboratory" pour leur soutien et leur bonne humeur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1 : NOTIONS FONDAMENTALES DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

Introduction.....	5
I.1 Réseau cristallin.....	5
I.2 Systèmes cristallins.....	6
I.3 Indices de Miller.....	6
I.4 Système cubique.....	6
I.5 Zones de Brillouin.....	10
I.6 Densité d'états.....	11
I.7 Théorème de Bloch.....	12
I.8 Equation de Schrödinger	13
I.9 Etats électroniques et orbitales.....	14
I.10 Directions et points de haute symétrie.....	22
I.11 Structure de bande d'énergies	24
Références.....	25

Chapitre 2 : METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES

I - INTRODUCTION.....	26
II- METHODES DE CALCUL ELEMENTAIRES.....	27
II.1_ Méthode à un seul électron	27
II.2_ Modèle de l'électron quasi-libre.....	28
II.2.1_ Modèle de l'électron libre.....	29
II.2.2_ Modèle de l'électron presque libre	29
III- METHODES DE CALCUL AVANCEES	31
III.1_ Théorie de l'électron quasi-lié (ou L.C.A.O)	31
III.2_ Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)	36
III.3_ Méthode des ondes planes augmentées (APW)	40
III.4_ Méthode cellulaire	40
REFERENCES.....	40

Chapitre 3 : METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL EMPIRIQUE

Introduction	42
III.1 PRINCIPE DU PSEUDOPOTENTIEL	42
III.2 METHODES DU PSEUDOPOTENTIEL.....	45

III.2.1 Méthode empirique du pseudopotentiel local.....	45
III.2.2 Méthode empirique du pseudopotentiel non local	48
III.3 AJUSTEMENT DES PARAMETRES DU PSEUDOPOTENTIEL.....	51
III.3.1 Introduction	51
III.3.2 Méthode de calcul	51
REFERENCES.....	54

Chapitre 4 : PRINCIPES DES ALLIAGES

IV.1- INTRODUCTION.....	55
IV.2- MODELISATION DE L'ALLIAGE TERNAIRE	55
IV.2.1- Constante du réseau	56
IV.2.2- Gaps d'énergie.....	56
IV.2.3- Potentiel de l'alliage.....	57
REFERENCES.....	59

Chapitre 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1- INTRODUCTION.....	60
V.2- ETUDE PRELIMINAIRE.....	60
V.2.1- Gap d'énergie.....	60
V.2.2- Constante de réseau	62
V.2.3- Facteurs de forme.....	62
V.3- STRUCTURE DE BANDES	62
V.3.1- Ajustement des facteurs de forme	62
V.4- PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	64
V.4.1- Gaps d'énergies calculés et observés.....	64
V.4.2- Variation de l'énergie en fonction de la concentration.....	65
V.4.3- Interpolation des courbes d'énergie (VCA)	68
V.4.4- Interpolation des courbes d'énergie (VCAA)	68
V.5 PROPRIETES OPTIQUES.....	70
V.5.1- Indice de réfraction	70
V.5.2- Constante diélectrique.....	74
CONCLUSION.....	78
REFERENCES.....	78

CONCLUSION GENERALE.....	80
---------------------------------	-----------

LISTE DES TABLES

Tableau 1.1 : Les sept systèmes cristallins.....	6
Tableau 1.2 : Résumé de structure cristalline pour semi-conducteurs Groupes : III-V et II-VI.....	8
Tableau 1.3 : Constante de réseau à 300K pour semi-conducteurs Groupes : III-V et II-VI.....	11
Tableau 1.4 : Ecart d'énergie np-ns.....	16
Tableau 1.5 : Energie des gap des différents semi-conducteurs	25
Table 5.1 : Facteurs de forme ajustés des composés binaires utilisés	63
Table 5.2: Gaps d'énergies calculés et observés	65
Table 5.3 : Paramètres de bowing avec VCAA des alliages ternaires	69
Table 5.4 : Indice de réfraction des binaires utilisés.....	74
Table 5.5 : Constante diélectrique pour les alliages utilisés.....	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : La maille élémentaire	7
Figure 1.2 : Les indices de Miller.....	7
Figure 1.3 : Indices des principaux plans réticulaires	7
Figure 1.4 : Le système cubique.....	8
Figure 1.5 : Le réseau du silicium.....	9
Figure 1.6 : La maille zinc-blende.....	9
Figure 1.7 : Réseau de wurtzite.....	9
Figure 1.8 : Orbitales atomiques s et p.....	16
Figure 1.9 : Orbitales atomiques et niveaux d'énergie	18
Figure 1.10 : Molécule de carbone : Couplage des orbitales	18
Figure 1.11 : Energies des états en fonction de la distance interatomique.....	21
Figure 1.12 : Transformation des états atomiques en états cristallins.....	21
Figure 1.13 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende	23
Figure 1.14 : Structures de bandes dans les directions de haute symétrie.....	24
Figure 2.1 : Energie potentielle $U(x)$ d'un électron d'un réseau linéaire.....	32
Figure 2.2 : Structure de bande le long d'une direction donnée.....	32
Figure 2.3 : Synthèse d'une onde plane orthogonalisée.....	39
Figure 2.4 : Le potentiel "muffin-tin"	39
Figure 3.1 : Potentiel interatomique.....	43
Figure 3.2 : Le pseudopotentiel.....	43
Figure 3.3 : Les modèles du pseudopotentiel non local	48
Figure 3.4 : Organigramme de la méthode EPM local.....	50
Figure 5.1 : Structure de bandes d'énergies pour les ternaires (a) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, (b) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, (c) $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$, (d) $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$	54
Figure 5.2 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	66
Figure 5.3 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	66
Figure 5.4 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour ZnS_xSe_{1-x} (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	67
Figure 5.5 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $Mg_xZn_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	67
Figure 5.6: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	71
Figure 5.7: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et VCAA.....	71

Figure 5.8: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration x pour ZnS_xSe_{1-x} (zb) avec VCA(p=0) et (VCAA).....	72
Figure 5.9: Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration x pour $Mg_xZn_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et (VCAA).....	72
Figure 5.10: Variation de la constante diélectrique avec la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	76
Figure 5.11: Variation de la constante diélectrique avec la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	76
Figure 5.12: Variation de la constante diélectrique avec de la concentration x pour ZnS_xSe_{1-x} (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	77
Figure 5.13: Variation de la constante diélectrique avec la concentration x pour $Mg_xZn_{1-x}Se$ (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA).....	77

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La matière est composée d'atomes qui sont formés de noyaux et d'électrons. Les propriétés de la matière dépendent des lois qui régissent les interactions entre les différentes particules qui la constituent. Ces interactions peuvent être décrites à l'aide de la mécanique quantique. Cependant les théoriciens de la mécanique quantique ont trouvé des contraintes dans les calculs mathématiques en utilisant les expressions de l'énergie potentielle totale de toutes les particules qui se trouvent à l'intérieur du solide. Pour contourner cette difficulté il s'est avéré inutile de considérer l'énergie potentielle exacte de toutes les particules mais avec la condition d'une bonne approximation de la configuration des électrons de valence. Ces derniers étant responsables de presque la totalité des propriétés de la matière. Ainsi, on divise l'atome en deux parties presque indépendantes l'une de l'autre: cœur et électrons de valence.

Le cœur étant sans effet sur les électrons de valence d'après, C. Herring a déduit que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle. D'autre part, la taille du cœur a peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence. Plusieurs résultats expérimentaux ont confirmé ce modèle du cœur vide. Depuis, on développa la méthode du pseudopotentiel qui est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des solides cristallins. Aussi les pseudopotentiels rendent également compte des liaisons dans les alliages et les composés binaires.

Ces dernières années les progrès technologiques sont liés fortement au développement des matériaux tels que les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Les techniques de traitement des données dans ces domaines sont basées sur des méthodes de calcul où l'outil de la simulation numérique est utilisé en parallèle avec l'expérience pour l'interprétation des propriétés physiques.

Pendant plus d'une décennie une importance particulière a été signalée dans la littérature aux alliages semi-conducteurs à large gap pour les applications dans le domaine de la technologie de circuits optoélectroniques [1,2]. Plusieurs auteurs ont étudiés différents types de matériaux afin de déterminer les paramètres désirés tels que le gap, la constante de réseau, l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la mobilité des porteurs [3,6].

Ces dernières années beaucoup d'intérêts ont été consacrés aux composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite pour leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques. Ils sont utilisés comme émetteurs efficaces dans la gamme UV et sont prévus pour la fabrication des diodes laser [7].

Diverses méthodes ont été utilisées pour la fabrication de nanostructures à semi-conducteurs. Pour les composés semi-conducteurs II-VI, particulièrement ZnSe et ZnS et leurs alliages ternaires, les couches épitaxiales ont été développées sur des substrats par la méthode métallo-organique de dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD). La morphologie de la surface et la qualité cristalline de ces matériaux peuvent être améliorées par un choix judicieux des composés et de la constante de réseau de la couche épitaxiale [2], [8].

Les propriétés électroniques de quelques alliages ternaires semi-conducteurs ont été calculées afin de fournir plus d'informations pour la connaissance de futurs concepts et applications de dispositifs optoélectroniques. Théoriquement différentes méthodes ont été employées pour le calcul des propriétés de ces alliages et pouvant être divisés en trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques qui utilisent les données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques qui combinent l'utilisation des paramètres atomiques et les données expérimentales.
- Les méthodes Ab-Initio appelées méthodes du premier principe qui utilisent les constantes atomiques pour résoudre l'équation de Schrödinger.

La méthode linéaire augmentée d'onde plane FP-LAPW a été utilisée [9] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermiques de l'alliage ternaire ZnSSe. Les calculs de pseudo-potentiels avec la méthode Ab initio ont été effectués pour étudier les propriétés structurales des composés à base d'éléments Mg et Zn ainsi que la stabilité de super-réseaux MgSe-ZnSe [10].

Une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux BeTe-ZnSe a été établie [11] en utilisant la méthode linéaire de potentiel complet FP-LMTO. Cette méthode a été également employée [12] pour l'investigation de la nature optoélectronique de l'alliage MgCdSe. Les propriétés électroniques et optiques des binaires ZnS, ZnSe, CdS, CdSe et de leur alliage ZnCdSSe [13] ont été étudiées en utilisant la méthode du pseudopotentiel

empirique (EPM). En outre, avec cette méthode les facteurs de forme et les structures de bandes ont été déterminés pour CdS, CdSe et ZnS [14].

En se basant sur le principe du pseudopotentiel, les propriétés électroniques de l'alliage zinc-blend ZnMgZe ont été prédites [15]. Avec le même modèle empirique du pseudopotentiel les structures de bandes électroniques des quaternaires CdZnSSe [16] et ZnMgSSe [17] ont été calculées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces matériaux.

Il s'est avéré que la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) est parmi les méthodes les plus fiables pour le calcul des structures de bandes. Ce mérite nous a permis d'appliquer le pseudopotentiel pour modéliser les paramètres physiques de quelques alliages II-VI.

Le but de ce travail est l'étude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$ en utilisant la méthode EPM avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) en incluant l'effet du désordre. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par les études théoriques et travaux expérimentaux existants sur ces alliages.

Cette thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude des notions fondamentales de la structure cristalline en introduisant les rappels des principaux résultats de la physique du solide.

Dans le deuxième chapitre on a présenté les méthodes de calcul des structures de bandes électroniques.

Le troisième chapitre traite la méthode EPM et l'ajustement des paramètres du pseudopotentiel.

Dans le quatrième chapitre on a exposé la théorie des alliages semi-conducteurs. La présentation et la discussion des résultats obtenus dans notre travail de recherche sont détaillées dans le cinquième chapitre.

Notre terminons cette thèse par une conclusion générale.

REFERENCES

- [1] S. Fujita, Japanese Journal of Applied Physics, 54 (2015), 030101.
- [2] S.Adachi, Properties of semiconductor alloys, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [3] J. Van Vetchen, T. Bergstresser, Physical Review B, 1 (1970), 3351.
- [4] R. Hill, Journal of Physics C: Solid State Physics, 7 (1974), 521.
- [5] M. Jaros M, Reports on Progress in Physics, 48 (1985), 1091.
- [6] F. Aymerich, Physical Review B, 26 (1982), 1968.

- [7] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002)
- [8] H. Kukimoto, Materials Research Society, Symposium Proceeding, 161 (1990).
- [9] S. Bendaif, A. Boumaza, O. Nemiri, K. Boubendira, H. Meradji, S. Ghemid, F. EL Haj hassan, *Bulletin of Materials Science*, 38 (2015), 365.
- [10] S. G. Lee, K. Chang, *Physical Review B*, 52 (1995), 1918.
- [11] M. Caid, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, S. Bin omran, D. Vashney, B. Abidri, N. Benkhattou, A. Chahed, O. Benhellal, *Materials Science-Poland*, 34 (2016), 115.
- [12] D. Bensaïd, M. Ameri, M. El hanani, Y. Azaz, M. Bendouma, Y. Al-douri, I. Ameri, *Materials Science-Poland*, 32 (2014), 719.
- [13] A. Boukortt, B. Abbar, H. Abid, M. Sehil, Z. Bensaad, B. Soudini, *Materials chemistry and physics*, 82 (2003), 911.
- [14] T. Bergstresser, M. L. Cohen, *Physical Review*, 164 (1967), 1069.
- [15] Z. Charifi, Z. Baaziz, N. Bouarissa, *Materials chemistry and physics*, 84 (2004), 273.
- [16] S. J Kwon, H. M. Jeong, K. Jung, D. H. Ko, H. Ko, I. K. Han, G. T. Kim, J. G. Park, *ACS Nano*, 9 (2015), 5486.
- [17] K. Teo, Y. Feng, M. Li, t. Chong, j. Xia., *Semiconductor Science and Technology*, 9 (1994) 349.

CHAPITRE 1

NOTIONS FONDAMENTALES DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

Introduction

L'état solide est subdivisé en deux types appelés respectivement état amorphe et état cristallisé. L'état amorphe est généralement constitué de matériaux formant la catégorie des verres.

L'état cristallisé est caractérisé par un arrangement ordonné d'atomes dans un réseau périodique. Suivant la nature des liaisons noyaux-électrons les solides cristallisés sont classés en quatre familles : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires.

- Les cristaux ioniques sont caractérisés par l'association d'un élément fortement électropositif (Li, Na, K, Rb, Cs) et d'un élément fortement électronégatif (F, Cl, Br, I). Alors les deux ions formés sont liés par une force de type coulombien. Ces cristaux sont des isolants et sont très durs.

- Les cristaux covalents sont formés par des éléments (colonne IV) possédant quatre électrons périphériques appartenant à un premier atome, en association avec quatre autres électrons, d'un deuxième atome, pour établir des liaisons covalentes. L'énergie de liaison de ces électrons varie suivant les éléments ; elle peut être élevée dans le cas d'un isolant (diamant), nulle dans le cas d'un conducteur (étain) ou intermédiaire dans le cas d'un semi-conducteur (Si, Ge) .

- Les métaux sont constitués d'éléments de la colonne I du tableau périodique (Li, Na, K, Cs, Cu, Ag, Au). Ces éléments sont électropositifs avec un seul électron périphérique qui peut être libéré rendant ainsi ce type de matériaux très conducteurs.

I.1 Réseau cristallin

Le réseau cristallin est une répétition périodique d'une cellule de base suivant un système de trois vecteurs de translations fondamentaux a , b , c , appelés vecteurs primitifs [1]. Chaque cellule, constituée de n particules, est repérée par un vecteur du réseau défini par :

$$t = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (1.1)$$

n_1, n_2, n_3 étant des nombres entiers.

On appelle maille primitive ou maille élémentaire la cellule construite sur les trois vecteurs primitifs. Le réseau est obtenu par des translations de la maille élémentaire pour toutes les valeurs de n_1, n_2, n_3 c'est-à-dire pour tout les vecteurs t . La maille élémentaire est caractérisée par son volume v défini par la relation suivante [1]:

$$v = |a \times b \cdot c| \quad (1.2)$$

Les opérations de symétrie constituent le groupe de symétrie du cristal et englobent les translations et les opérations ponctuelles. Les deux types d'opérations gardent la structure cristalline invariante.

- Les opérations ponctuelles telles que les rotations autour d'un axe ou inversions par rapport à un point définissent le groupe ponctuel du cristal
- L'ensemble des opérations de translations et ponctuelles définit le groupe spatial du cristal.

I.2 Systèmes cristallins

On définit plusieurs systèmes cristallins en combinant les valeurs des vecteurs primitifs (a , b , c) et des angles (α , β , γ) caractérisant la maille élémentaire.

a, b, c	α, β, γ	Système
$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubique
$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tétragonal
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Orthorombique
$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Monoclinique
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclinique

Tableau 1.1 : Les sept systèmes cristallins [1].

I.3 Indices de Miller

Soient x , y , z les coordonnées des intersections d'un plan avec les axes des vecteurs primitifs a , b , c . On note par h , k , l , les entiers les plus petits proportionnels à $1/x$; $1/y$; $1/z$.

h , k , l : sont appelés indices de Miller et définissent un plan réticulaire.

I.4 Système cubique

Le système cubique concerne les réseaux de forme cubique répartis en trois types : le réseau cubique simple (cs), le réseau cubique centré (cc) et le réseau cubique à faces centrées (cfc). Le réseau cubique simple (cs) est caractérisé par un nœud à chaque sommet du cube.

- Le réseau cubique centré (cc) est constitué d'un nœud au centre du cube en plus d'un nœud à chaque sommet (cas des métaux alcalins).
- Le réseau cubique à faces centrées (cfc) est formé par un nœud à chaque sommet et un nœud au centre de chaque face (cas des métaux nobles et gaz rares).

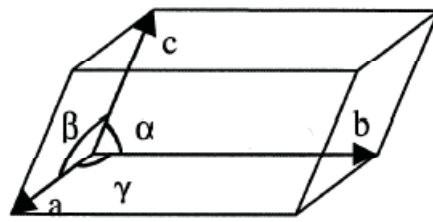


Figure 1.1 : La maille élémentaire [1]

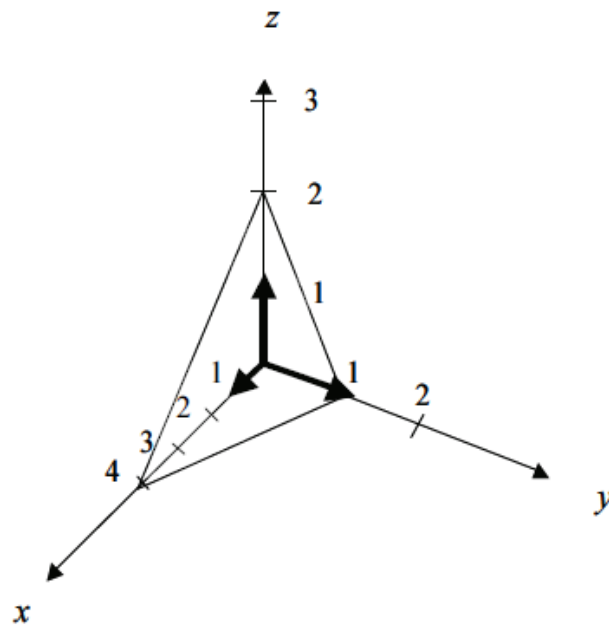


Figure 1.2 : Les indices de Miller [1]

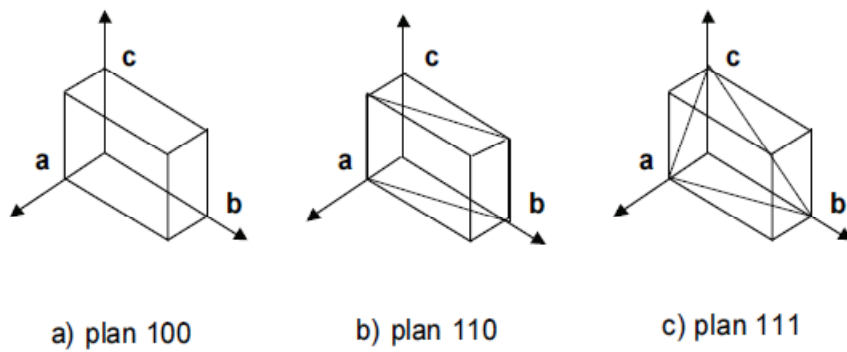


Figure 1.3 : Indices des principaux plans réticulaires [1]

Dans le système cubique cristallisent presque l'ensemble des semi-conducteurs tels que le silicium et le germanium, la majorité des composés III-V et quelques composés II-VI.

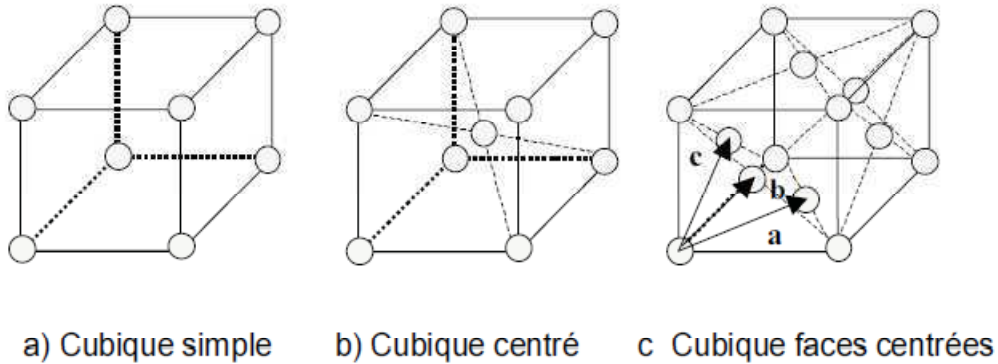


Figure 1.4 : Le système cubique [1]

La structure diamant correspond au réseau du silicium qui est formé de deux réseaux cubiques faces centrées (cfc) imbriqués. Le premier réseau est constitué des atomes en position (0,0,0) tandis que le second réseau est décalé du premier et formé des atomes en position (1/4, 1/4, 1/4).

Tableau 1.2 : Résumé de structure cristalline pour semi-conducteurs [2] :

(a) groupe III-V, (b) groupe II-VI

d=diamond ; zb=zinc blende ; w=wurtzite(C_{6v}) ; h=hexagonal (C_{6v} ou D_{6h}) ; rh=rhomboédrique ; t=tétragonal ; rs=rocksalt ; or=orthorombique

(a)				
III-V	N	P	As	Sb
B	zb, h	zb	Zb	
Al	W	zb	Zb	zb
Ga	W	zb	Zb	zb
In	W	zb	Zb	zb
(b)				
II-VI	O	S	Se	Te
Be	W	zb	Zb	zb
Mg	Rs	rs	Zb	w
Zn	W	zb, w	Zb	zb
Cd	Rs	w	W	zb
Hg	rh, or	zb, rh	Zb	zb

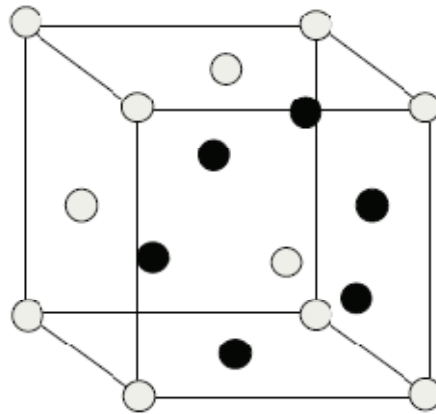


Figure 1.5 : Le réseau du silicium [3]

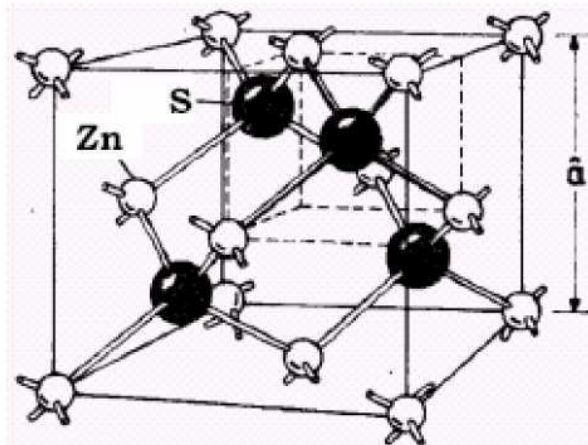


Figure 1.6 : La maille zinc-blende [3]

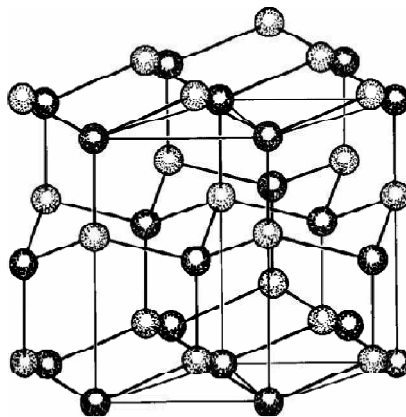


Figure 1.7 : Réseau de wurtzite [3]

La structure blende ZnS ressemble à la structure diamant et composée d'un premier réseau cfc d'atomes Zn et d'un second réseau cfc d'atomes S. Ce dernier est décalé du premier d'un quart de la diagonale principale (fig.1.6) Certains composés II-VI et la plupart des composés III-V cristallisent dans la structure zinc blende (zb). La structure wurtzite est composée de deux réseaux hexagonaux compacts (fig.1.7).

1.5 Zones de Brillouin

La densité d'électrons (ρ) du cristal est périodique à cause de la périodicité du réseau du cristal et donc s'écrit :

$$\rho(r + t) = \rho(r) \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un réseau à une dimension

$$\rho(x + t) = \rho(x) \quad (1.4)$$

avec $t=na$, où a est la périodicité.

On appelle *réseau de Bravais* ou réseau direct, le réseau de périodicité a . On définit la maille élémentaire du réseau direct la zone comprise entre $-a/2$ et $+a/2$ dans le réseau direct.

D'autre part puisque $\rho(x)$ est périodique, par conséquent son expression de Fourier est [1] :

$$\rho(x) = \rho_0 + \sum_{p>0} \left[C_p \cos\left(p \frac{2\pi}{a} x\right) + S_p \sin\left(p \frac{2\pi}{a} x\right) \right] \quad (1.5)$$

La densité d'électrons s'exprime comme :

$$\rho(r) = \sum_k \rho_k e^{ikr} \quad (1.6)$$

On appelle réseau réciproque l'espace de Fourier d'abscisse $p2\pi/a$ où p est un nombre entier. Le terme $A=2\pi/a$ représente la période de cet espace. La maille élémentaire du réseau réciproque, appelée *1^{ère} zone de Brillouin* correspond à la zone comprise entre $-\pi/a$ et $+\pi/a$ dans le réseau réciproque.

En raison de la périodicité des grandeurs physiques d'un cristal, toutes les propriétés des cristaux sont calculées dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le réseau réciproque et dans la maille élémentaire pour le réseau direct puis étendues, dans les deux cas, à la totalité du cristal.

Par conséquent, pour un réseau direct à 3 dimensions de vecteurs de base a, b, c on associe un réseau réciproque à 3 dimensions de vecteurs de base A, B, C définis comme suit :

$$A.a = 2\pi ; B.b = 2\pi ; C.c = 2\pi \quad (1.7)$$

Tableau 1.3 : Constante de réseau à 300K pour semi-conducteurs [2] :

Groupes III-V, II-VI

d=diamond ; zb=zinc blende ; w=wurtzite ; h=hexagonal ;

rh=rhomboédrique ; rs=rocksalt ; or=orthorombique

Groupe	Matériau	Structure	a(Å)	c(Å)
III-V	AlN	h(w)	3.112	4.982
	AlP	Zb	5.4635	
	AlAs	Zb	5.6613	
	GaN	h(w)	3.1896	5.1855
	GaP	Zb	5.4508	
	GaAs	Zb	5.6533	
	InP	Zb	5.8690	
	InAs	Zb	6.0583	
	InSb	Zb	6.4793	
II-VI	BeO	h(w)	2.6979	4.380
	BeS	Zb	4.865	
	BeSe	Zb	5.137	
	BeTe	Zb	5.617	
	MgO	Rs	4.203	
	MgS	Rs	5.203	
	MgSe	Zb	5.91	
	MgTe	h(w)	4.548	7.390
	ZnO	h(w)	3.2495	5.2069
	ZnS	h(w)	3.8226	6.2605
	ZnS	Zb	5.4102	
	ZnSe	Zb	5.6692	
	ZnTe	Zb	6.1037	
	CdO	Rs	4.686	
	CdS	h(w)	4.1367	6.7161
	CdSe	h(w)	4.2999	7.0109
	CdTe	Zb	6.481	
	HgSe	Zb	6.084	
HgTe	Zb	6.4603		

I.6 Densité d'états :

Le volume correspondant aux mailles élémentaires associées au réseau direct (v_d) et celui du réseau réciproque (v_r) sont respectivement définis par les expressions suivantes :

$$V_d = a \cdot b \times c \quad (1.8)$$

$$V_r = A \cdot B \times C \quad (1.9)$$

La densité d'états dans l'espace réciproque est donnée par :

$$v(k) = \frac{1}{V_r} \quad (1.10)$$

Avec un point k par maille élémentaire de l'espace réciproque. La densité d'états par unité de volume dans le réseau réciproque s'écrit donc [1] :

$$g(k) = \frac{v(k)}{V_d} = \frac{1}{V_d V_r} = \frac{1}{(a \cdot b \times c)(A \cdot B \times C)} \quad (1.11)$$

En remplaçant les valeurs des vecteurs A, B, C on obtient :

$$g(k) = \frac{2}{(2\pi)^3} \quad (1.12)$$

En généralisant pour un système à n dimensions :

$$g(k) = \frac{2}{(2\pi)^n} \quad (1.13)$$

I.7 Théorème de Bloch

En considérant une structure cristalline périodique, le potentiel cristallin vu par un électron est périodique :

$$V(r + t) = V(r) \quad (1.14)$$

La translation du réseau implique des fonctions d'onde $\psi(r)$ et $\psi(r+t)$ correspondent à des états électroniques identiques obéissant à la relation suivante :

$$\Psi(r + t) = \lambda(t)\Psi(r) \quad (1.15)$$

Suivant la direction x et en respectant l'expression ci-dessus on peut écrire :

$$\Psi(x + na) = \lambda_n \Psi(x) \quad (1.16)$$

La condition de périodicité de la fonction d'onde est :

$$\Psi(x + na) = e^{ik \cdot na} \Psi(x) \quad (1.17)$$

En généralisant pour un système à 3 dimensions [1] :

$$\Psi(r + t) = e^{ik \cdot t} \Psi(r) \quad (1.18)$$

La fonction d'onde d'un électron, dans la cas du vide, est une onde plane qui s'écrit :

$$\Psi(r) = Ae^{ik.r} \quad (1.19)$$

où :

A = amplitude constante et k = vecteur de propagation

Les variations de potentiel associées aux ions dans le réseau périodique entraînent une variation de l'amplitude de la fonction d'onde de l'électron. Cette dernière s'écrit alors :

$$\Psi(r) = u(r)e^{ik.r} \quad (1.20)$$

Ainsi l'amplitude de la fonction d'onde s'exprime par la relation :

$$u(r) = \Psi(r)e^{-ik.r} \quad (1.21)$$

En s'inspirant de la relation (1-18) et en remplaçant $\psi(r)$ on peut déduire [1] :

$$\Psi(r) = \Psi(r + t)e^{-ik.t} \quad (1.22)$$

$$u(r) = \Psi(r + t)e^{-ik.(r+t)} = u(r + t) \quad (1.23)$$

$$\Psi(r) = u(r)e^{ik.r} \quad (1.24)$$

avec

$$u(r + t) = u(r) \quad (1.25)$$

Cette fonction d'onde est appelée *fonction de Bloch* caractérisée par son amplitude ayant la périodicité du réseau.

Les fonctions ci-dessus relatives aux états stationnaires ayant une énergie bien définie et indépendante du temps. Dans cette situation l'électron est réparti dans le réseau mais fixe.

I.8 Equation de Schrödinger :

L'état d'un système cristallin peut être représenté par l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.26)$$

où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. On peut écrire aussi :

$$H\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (1.27)$$

où R représente les coordonnées des noyaux et r celles des électrons. (R, r) sont appellées coordonnées spatiales.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les états stationnaires d'énergie et les fonctions d'onde du système.

Par conséquent les énergies sont quantifiées ainsi que le vecteur d'onde k dans le cas d'un état stationnaire d'un électron. Finalement on exprime une relation entre l'énergie E et le vecteur d'onde k , appelée fonction de dispersion $E(k)$.

D'autre part on considère que les électrons de valence sont décrits par des paquets d'onde de Bloch associés à des valeurs de k autour d'une valeur moyenne k_0 de sorte que la fonction d'onde s'exprime en fonction du temps comme suit [1] :

$$\Psi(r, t) = \int f(k - k_0) \cdot e^{i(k \cdot r - \omega(k)t)} dk \quad (1.28)$$

avec $E = \hbar\omega$

La description d'un électron mobile nécessite la superposition d'états stationnaires pour différentes énergies de type (1-28). Par conséquent la fonction d'onde a une amplitude dépendante du temps. Il en résulte que pour ce paquet d'ondes la vitesse correspondante s'écrit :

$$v_g = \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k=k_0} \quad (1.29)$$

I.9 Etats électroniques et orbitales

I.9a- Orbitales atomiques :

Dans le cas de l'atome d'hydrogène l'Hamiltonien de l'électron, tournant autour du noyau, s'écrit [1] :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1.30)$$

- Le terme $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ représente l'énergie cinétique d'un électron
- $V(r)$ est l'énergie potentielle d'un électron

L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$H\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_{nl}\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) \quad (1.31)$$

Les fonctions d'onde $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ sont appelées orbitales atomiques. Du fait de la symétrie sphérique du potentiel du noyau les orbitales atomiques peuvent s'exprimer comme suit [1] :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.32)$$

Deux composantes : radiale et angulaire

- Fonction radiale $R_{nl}(r)$
- Fonction angulaire appelée harmonique sphérique $y_{lm}(\theta, \phi)$.

Les nombres n, m, l sont ainsi définis :

- n est appelé nombre quantique principal (n=1, 2, ...)
- l est le nombre quantique azimutal : moment angulaire de l'électron et prend les valeurs (l=0,1,2,...n-1)
- m représente la projection du moment angulaire (m=-l,...+l)

Suivant les différentes valeurs de l on définit les états s, p, d, f :

- état s : l=0
- état p : l=1
- état d : l=2
- état f : l=3

Alors on écrit les différents états électroniques sous la forme 1s ; 2s ; 2p ; 3s ; 3p ; 3d ; ...

A chaque fonction propre ϕ_{nlm} correspond une valeur propre E_{nlm} .

Dans le cas de l'atome d'hydrogène les niveaux d'énergie E_n sont donnés par la relation [3] :

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (1.33)$$

où :

$R = me^4/2\hbar^2 = 13,6 \text{ eV}$ est la constante de Rydberg

$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr de l'état fondamental

En classant en deux catégories les solutions générales de l'équation de Schrödinger, d'une particule soumise à un potentiel s'annulant à l'infini, on définit alors :

- les états liés correspondant aux valeurs propres négatives
- les états de diffusion correspondant aux valeurs propres positives

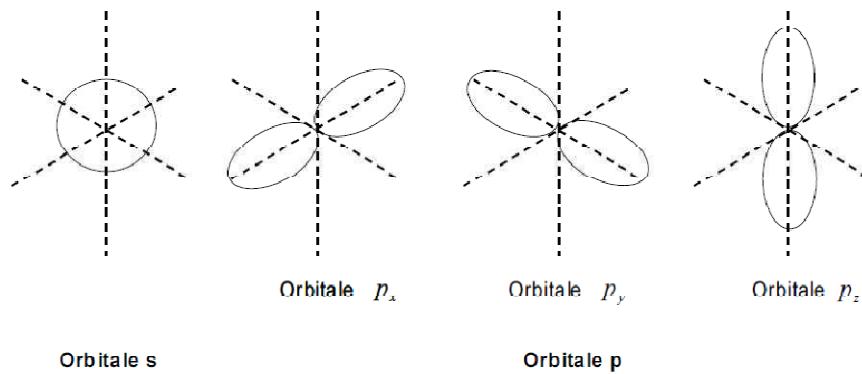


Figure 1.8 : Orbitales atomiques s et p [1]

En général dans un atome les électrons sont répartis en deux groupes :

- les électrons de valence se trouvant au niveau de la couche externe et qui jouent un rôle important dans les propriétés chimiques et électriques des matériaux.
- les électrons du cœur appartenant aux couches internes

Un électron de valence est soumis d'une part au potentiel des électrons du cœur et d'autre part à celui des autres électrons de valence.

En considérant une même ligne du tableau périodique l'écart d'énergie np-ns croît avec le nombre atomique Z de l'atome c'est-à-dire lorsque le nombre d'électrons de valence augmente.

Concernant les éléments de la colonne IV qui jouent un rôle essentiel dans les semi-conducteurs, cette différence (en eV) est donnée suivant le Tableau 1.4:

Tableau 1.4 : Ecart d'énergie np-ns (en eV) [1]

C	$E_{2p} - E_{2s} = 8.52$
Si	$E_{3p} - E_{3s} = 7.04$
Ge	$E_{4p} - E_{4s} = 8.04$
Sn	$E_{5p} - E_{5s} = 6.56$
Pb	$E_{6p} - E_{6s} = 6.32$

I.9b- Orbitales moléculaires

Dans le cas de la molécule d'hydrogène composée de deux atomes dans lesquels gravitent deux électrons autour de leurs noyaux respectifs et en négligeant l'interaction électron-électron, l'Hamiltonien d'un électron s'écrit [1] :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r - R_1) + V(r - R_2) \quad (1.34)$$

où R_1 et R_2 représentent les positions des noyaux.

L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.35)$$

où les fonctions d'onde $\psi(r)$ représentent les orbitales moléculaires

Deux cas se présentent pour les fonctions d'onde $\psi(r)$:

- lorsque la distance interatomique est suffisamment élevée les orbitales atomiques représentent les états électroniques.
- Lorsque la distance interatomique est très faible il y a couplage d'états atomiques et ainsi les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires qui s'écrivent :

$$\Psi(r) = C_1\phi(r - R_1) + C_2\phi(r - R_2) \quad (1.36)$$

En appliquant la formule de Dirac, la relation (1-36) s'écrit :

$$|\Psi\rangle = C_1|1s\rangle_1 + C_2|1s\rangle_2 \quad (1.37)$$

avec $|1s\rangle$: état de valence de l'atome d'hydrogène

En remplaçant l'expression $|\Psi\rangle$ et après développement de l'équation de Schrödinger on obtient les relations suivantes entre les orbitales atomiques et moléculaires [1] :

$$|\Psi\rangle_l = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\rangle_1 + |1s\rangle_2] \quad (1.38.a)$$

$$|\Psi\rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\rangle_1 - |1s\rangle_2] \quad (1.38.b)$$

$|1s\rangle_1$, $|1s\rangle_2$: orbitales atomiques et

$|\Psi\rangle_a$, $|\Psi\rangle_l$: orbitales moléculaires

$|\Psi\rangle_l$: orbitale liante et

$|\Psi\rangle_a$: orbitale antiliante

$E_{1s} = 1\langle 1s|H|1s\rangle_1 = 2\langle 1s|H|1s\rangle_2$: énergie de l'électron dans chacun des atomes isolés.

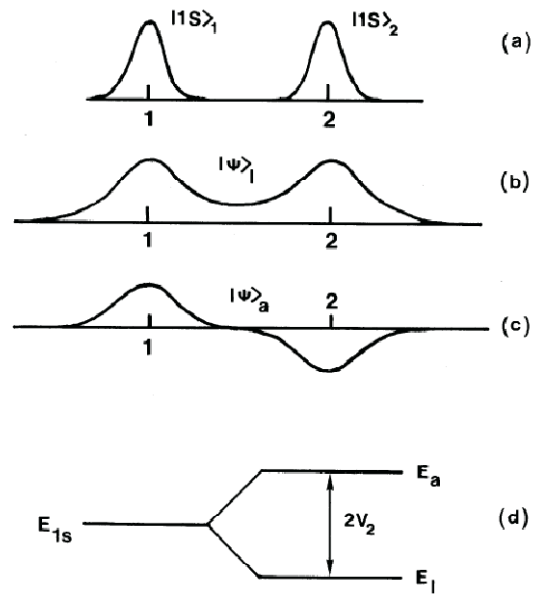


Figure 1.9 : Orbitales atomiques et niveaux d'énergie [1]
(cas de la molécule d'hydrogène)

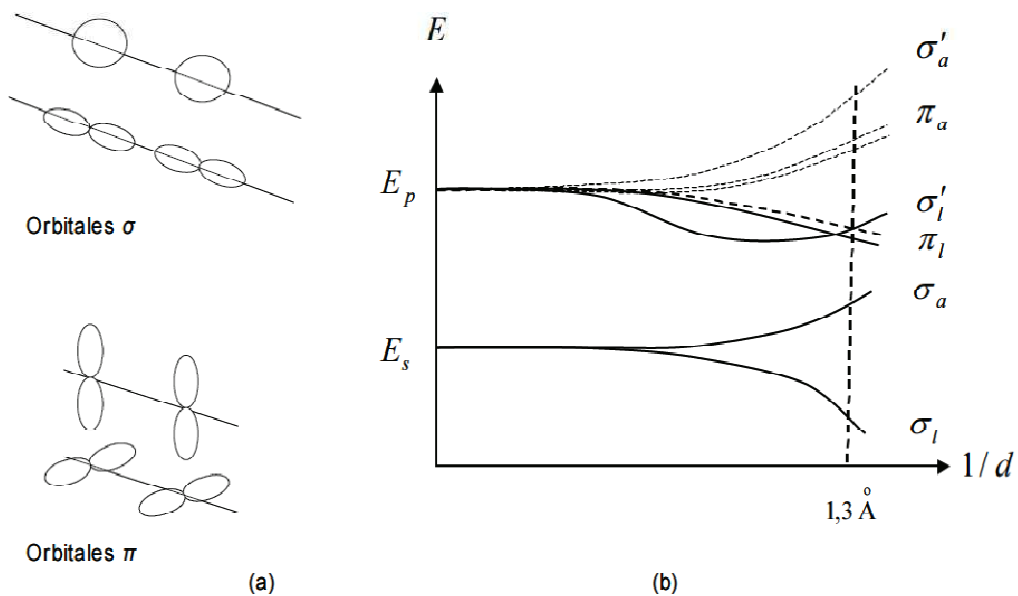


Figure 1.10 : Molécule de carbone [1]

- a) Couplage des orbitales ;
- b) Energies en fonction de la distance interatomique

Prenons l'exemple de la molécule C_2 constituée de 2 atomes de carbone dans laquelle les états s et p contribuent à la liaison. Ainsi pour chaque atome on a une orbitale $2s$ et trois orbitales $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$).

Les couplages de ces états entraînent des états moléculaires dont les orbitales associées s'écrivent [1] :

$$|\Psi\rangle_i = A_1^i |2s\rangle_1 + A_2^i |2p_x\rangle_1 + A_3^i |2p_y\rangle_1 + A_4^i |2p_z\rangle_1 \\ + B_1^i |2s\rangle_2 + B_2^i |2p_x\rangle_2 + B_3^i |2p_y\rangle_2 + B_4^i |2p_z\rangle_2 \quad (1.39)$$

Pour des raisons de symétrie seules les orbitales p_y et p_z des deux atomes sont respectivement couplées entre elles pour former des combinaisons appelées *orbitales π* . Ainsi on a deux orbitales liantes π_l et deux orbitales antiliantes π_a .

D'autre part le couplage entre les orbitales s et p_x donne naissance des orbitales appelées *orbitales σ* . Par conséquent on a deux orbitales liantes σ_l et deux orbitales antiliantes σ_a . Dans ce cas les états s et p_x sont *hybridés*, ainsi l'hybridation est de type sp .

Chaque atome de carbone dispose de 8 états de valence peuplés par 4 électrons ($2s^2 2p^2$) en raison de la dégénérescence du spin. Par conséquent la molécule C_2 dispose de 2×8 états peuplés par 2×4 électrons. Les 2×8 états sont répartis en 4 états liants dégénérés deux fois et 4 états antiliants dégénérés deux fois (fig. 1.10).

L'état de la molécule C_2 s'écrit $\sigma_l^2 \sigma_a^2 \pi_l^4$: les électrons occupent l'orbitale liante σ_l , les deux orbitales liantes π_l et l'orbitale antiliante σ_a .

I.9c- Cas de la structure carbone diamant

La structure diamant correspond au réseau qui est formé de deux réseaux cubiques faces centrées (cfc) imbriqués et décalés de $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Considérons un réseau périodique de N atomes de carbone.

- Lorsque la distance interatomique est grande l'état de valence de chaque atome est $2s^2 2p^2$. Sur la figure 1-11-c les états d'énergie correspondants sont représentés par les énergies E_s et E_p .
- Lorsque la distance interatomique est faible, les états de valence se couplent et ainsi les états atomiques s'étendent à $N \times 4$ états liants et $N \times 4$ états antiliants répartis en deux ensembles d'états. Ces derniers constituent des bandes permises pour les électrons dans l'espace des énergies.

L'évolution des états liants (s_l, p_l) et antiliants (s_a, p_a) est représentée en figure 1-11-c.

Généralisons le cas précédent à tous les éléments de la colonne IV du tableau périodique possédant la même configuration électronique ns^2np^2 et disposant de 8 états occupés par 4 électrons.

- Lorsque $1/d$ tend vers 0, les atomes sont dissociés, les états d'énergie E_s sont occupés par $2N$ électrons et ceux d'énergie E_p sont occupés par $2N$ électrons.
- Lorsque $1/d$ augmente les états s donnent naissance à N états liants occupés par N électrons et N états antiliants occupés par N électrons, les états p donnent naissance à $3N$ états liants occupés par $2N$ électrons et $3N$ états antiliants vides.
- Pour une distance d donnée la population des bandes permises est fonction de la différence entre l'éclatement $s-p$ dans l'atome isolé et l'éclatement liant-antiliant dans la liaison chimique entre atomes du cristal.

Les électrons dans le cristal disposent de deux niveaux d'énergie E_l et E_a chacun étant dégénéré deux fois pour chaque liaison, c'est-à-dire au total $2N$ fois si N est le nombre d'atomes du cristal. Ces états d'énergie sont représentés sur la figure 1.12.

$$|\Psi_k^l(r)\rangle = \sum_i e^{ik \cdot r_i} |\Psi_l(r - r_i)\rangle \quad (1.40a)$$

$$|\Psi_k^a(r)\rangle = \sum_i e^{ik \cdot r_i} |\Psi_a(r - r_i)\rangle \quad (1.40b)$$

où i est sommé sur le réseau de Bravais du cristal [1].

Les termes $|\Psi_l(r - r_i)\rangle$ représentent les orbitales liantes et antiliantes de la paire d'atomes d'abscisse r_i et k est un vecteur de l'espace réciproque du cristal. Ces fonctions sont appelées sommes de Bloch d'orbitales liantes et antiliantes.

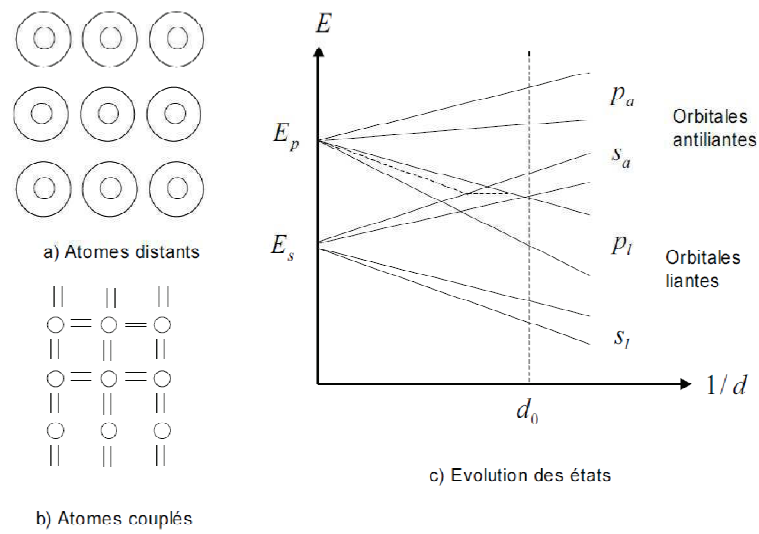


Figure 1.11 : Energies des états en fonction de la distance interatomique [1]

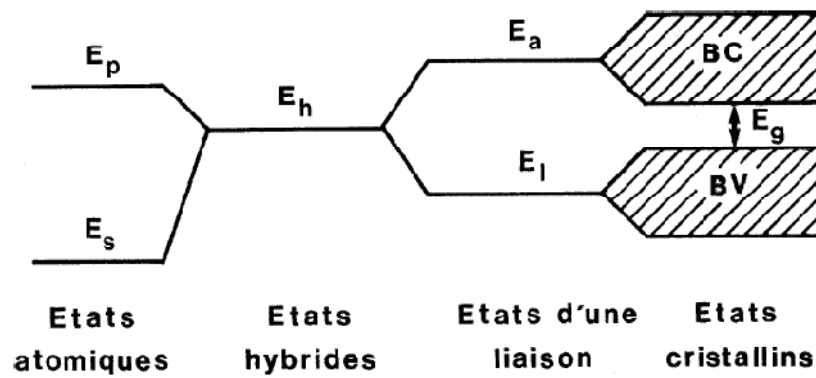


Figure 1.12 : Transformation des états atomiques en états cristallins [1]

Les niveaux d'énergie sont calculés par les éléments de matrice de type suivant [1] :

$$E_k^l = \frac{\langle \Psi_k^l(r) | H | \Psi_k^l(r) \rangle}{\langle \Psi_k^l(r) | \Psi_k^l(r) \rangle} \quad (1.41a)$$

$$E_k^a = \frac{\langle \Psi_k^a(r) | H | \Psi_k^a(r) \rangle}{\langle \Psi_k^a(r) | \Psi_k^a(r) \rangle} \quad (1.41b)$$

Ces niveaux d'énergie traduisent respectivement les élargissements des niveaux E_l et E_a en bande de valence et de conduction. Cette évolution est schématisée sur la figure 1.12.

Les expressions (1.40) et (1.41) montrent clairement que les fonctions d'onde électroniques et les niveaux d'énergie correspondants sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semiconducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions du vecteur d'onde k .

1.10 Directions et points de haute symétrie

Dans la pratique on représente les énergies de la bande de valence et de la bande de conduction dans les directions de haute symétrie du vecteur k . Ces directions notées Δ , Λ , Σ sont représentées sur la figure 1.13 pour un matériau à structure zinc blende.

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende a la forme d'un octaèdre tronqué (fig.1.13).

1.10a- Points de haute symétrie :

Γ : centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_\Gamma(0,0,0)$.

X : centre d'une face carrée de l'octaèdre appartenant à l'un des axes k_x , k_y , ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc [3] :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0) \quad (1.42a)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \quad (1.42b)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1) \quad (1.42c)$$

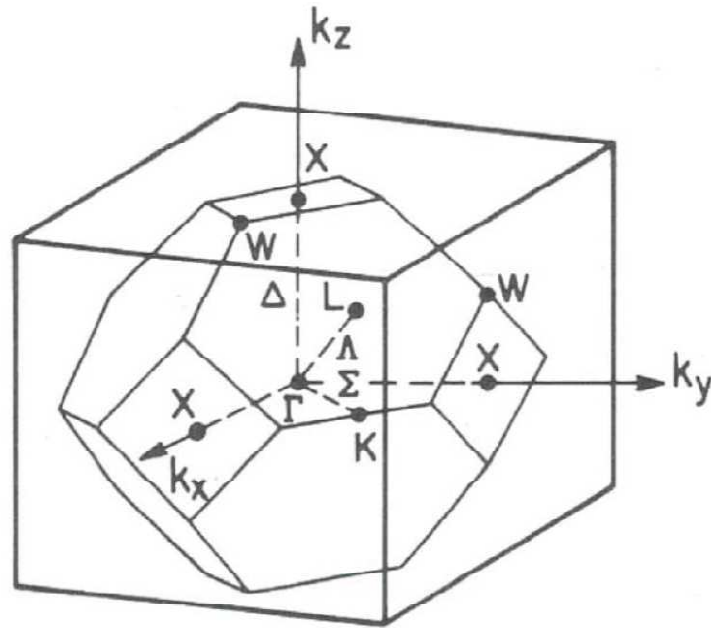


Figure 1.13 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie [3]

L : centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1) \quad (1.43)$$

W : point situé sur l'un des sommets des faces carrées avec les coordonnées

$$k_W = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right) \quad (1.44)$$

Z: point localisé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées:

$$k_Z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right) \quad (1.45)$$

1.10b- Lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est point appartenant au plan de symétrie $k_x=k_y$ ou $k_y=k_z$ ou $k_x=k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I.11 Structure de bande d'énergies

I.11a- Semiconducteurs univallée et multivallée

La figure 1.14 illustre les différents types de structure de bande sont représentés suivant les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque.

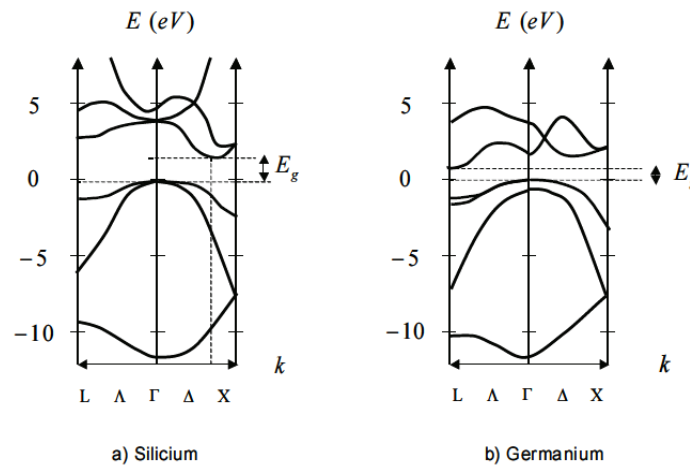


Figure 1.14 : Structures de bandes dans les directions de haute symétrie [1]
(a) silicium ; (b) germanium

Cas du silicium :

Le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction (001) appelée direction Δ . Le silicium possède 6 directions équivalentes notées (100), $(\bar{1}00)$, (010), $(0\bar{1}0)$, (001), $(00\bar{1})$. Ceci est dû à sa structure cubique. Aussi le silicium est un semiconducteur multivallée à 6 vallées Δ puisque sa bande de conduction présente six minima équivalents [1].

Cas du germanium :

Le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction (111) appelée direction Λ . Le germanium possède 8 directions Λ équivalentes notées $(1^{\pm}1^{\pm}1^{\pm})$. Ceci entraîne l'existence de 8 demi-ellipsoïdes de révolution autour de chacun des axes $(1^{\pm}1^{\pm}1^{\pm})$ pouvant être représentées par 4 ellipsoïdes centrés respectivement aux points (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ et $(11\bar{1})$. Cette configuration l'appellation, pour le germanium, de semi-conducteur multivallée à 4 vallées L [1].

I.11b- Gap d'énergie

Le gap représente la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Donc il correspond à la largeur de la bande interdite. Deux cas de structures de bandes sont possibles comme illustré sur la figure 1.14 :

- Gap indirect : pour les semiconducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k.
- Gap direct : pour les semiconducteurs pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k.

Le fonctionnement des composants optoélectroniques dépend fortement du type de gap pour le semiconducteur pris en considération. Le tableau (1.5) montre les gaps de quelques semiconducteurs.

Tableau 1.5 : Energie des gap des différents semiconducteurs [1]
c: structure cubique ; h : structure hexagonale

Matériau	Gap (eV) à 300K	Nature du gap
AlAs (c)	2.16	indirect
AlSb (c)	1.60	indirect
GaP (c)	2.25	indirect
AlN (h)	6.28	direct
GaN (h)	3.39	direct
GaAs (c)	1.43	direct
InP (c)	1.27	direct
InSb (c)	0.17	direct
ZnS (h)	3.68	direct
ZnSe (c)	2.67	direct
ZnTe (c)	2.26	direct
CdS (h)	2.42	direct
CdSe (h)	1.7	direct
CdTe (c)	1.44	direct

Références :

- [1] H. Mathieu, H. Fanet ; *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod, Paris, 2009.
- [2] S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [3] P. T. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag Berlin, 2010.

CHAPITRE 2

METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES

I - INTRODUCTION

Des développements considérables ont été constatés dans la recherche pour expliquer les résultats expérimentaux et prédire les propriétés physiques des matériaux. Ceci est le fruit de travaux effectués grâce aux efforts fournis pendant plusieurs décennies afin de déterminer avec précision, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement, les structures de bandes des matériaux [1-5]. Ceci permet d'interpréter plusieurs phénomènes qui se déroulent dans les corps solides.

Dans ces matériaux, la structure de bandes peut être déterminée en considérant les effets des différentes interactions existantes entre les noyaux et les électrons. Plusieurs méthodes de calcul ont été développées pour étudier deux facteurs essentiels à savoir, la structure de bandes d'énergie ainsi que l'énergie totale.

En général ces méthodes de calcul peuvent être classées en trois types :

- Les méthodes empiriques qui utilisent les données expérimentales dans le but de déterminer les différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
- Les méthodes semi-empiriques qui exploitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui n'ont pas été observés expérimentalement.
- Les méthodes *ab initio*, appelées aussi méthodes du premier principe, qui utilisent comme données uniquement les constantes atomiques pour résoudre de l'équation de Schrödinger.

La solution générale de la relation de dispersion ($E_n(k)$) ou structure de bandes ($E_n(p)$) est un des problèmes majeurs de la physique du solide. Des difficultés ont été rencontrées pour résoudre les équations générales, néanmoins il est possible d'adapter un modèle simplifié pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

En utilisant des valeurs expérimentales, on peut cependant accéder à une interprétation suffisante des nombreux phénomènes en ne disposant que de méthodes approchées d'étude de la relation de dispersion $E_n(k)$.

Le but de ce chapitre est de faire ressortir d'une manière générale les méthodes de calcul des structures de bandes électroniques. Nous exposerons en détail dans le prochain chapitre, la méthode utilisée dans nos calculs qui est la méthode empirique du pseudopotentiel (E.P.M).

II- METHODES DE CALCUL ELEMENTAIRES

II.1_Méthode à un seul électron :

Plusieurs simplifications et approximations sont nécessaires avant qu'un schéma utile soit obtenu pour calculer la courbe de dispersion ou structure de bande $E_n(k)$. L'Hamiltonien total d'un solide, décrit par le modèle à un cœur plus des électrons de valence, est constitué de l'énergie cinétique des électrons et des cœurs, des interactions cœur-cœur, électron-électron et électron-cœur et les effets relativistes.

L'Hamiltonien total du système s'écrit [6] :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.1)$$

où :

- T_e et T_n représentent respectivement les énergies cinétiques des électrons et des noyaux ;
- V_{ee} , V_{en} et V_{nn} représentent respectivement les énergies d'interaction électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler la partie électron et la partie cœur de l'Hamiltonien total. Puisque nous nous intéressons à trouver $E_n(k)$, nous ignorerons les vibrations du cœur et nous supposerons les cœurs fixes dans le calcul des structures de bandes. L'Hamiltonien résultant a la forme [6] :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{n,i} V_n(r_i - R_n) \quad (2.2)$$

Cette expression représente l'énergie cinétique des électrons, leur interaction mutuelle coulombienne et l'interaction coulombienne V_n entre les électrons et leur cœur. La position r , l'impulsion p et les indices i et j indiquent les positions de l'électron tandis que R et n se réfèrent aux cœurs. Ce problème à plusieurs particules est encore très difficile à résoudre.

L'approximation de Hartree-Fock qui suppose que chaque électron se meut dans un champ moyen créé par les autres électrons (self consistent). Les fonctions d'onde électroniques appropriées sont produites à partir des fonctions d'onde à un seul électron tout en respectant le principe de Pauli qui impose aux nombres quantiques d'être différents pour chaque état à un seul électron.

Ces approximations précédentes simplifient considérablement le problème. Le nouveau Hamiltonien peut être décrit maintenant comme une somme d'Hamiltonien à un seul électron.

$$H = \sum_i H_i \quad (2.3)$$

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(r) \quad (2.4)$$

Où $V(r)$ possède la symétrie du réseau et contient les deux interactions électron-électron et électron-cœur. Les interactions ont été pondérées et les électrons se déplacent dans un potentiel moyen. La prochaine étape invoque une détermination du potentiel et une solution de l'équation de Schrödinger pour $E_n(k)$ et $\Psi_n(r)$. Cette tâche peut être considérablement simplifiée si on tient compte des propriétés de symétrie du réseau. Les états k et $k+G$ étant équivalents, par conséquent :

$$E_n(k + G) = E_n(k) \quad (2.5)$$

$$\psi_{n,k+G}(r) = \psi_{n,k}(r) \quad (2.6)$$

$$E(-k) = E(k) \quad (2.7)$$

II.2 Modèle de l'électron quasi-libre

II.2.1 Modèle de l'électron libre :

Dans le cas d'une particule libre avec $V(r)=0$ (système non perturbé) la solution de l'équation de Schrödinger [6] :

$$H_0\psi^0(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi^0(r) = E^0\psi^0(r) \quad (2.8)$$

$$H_0 = T = \frac{p^2}{2m} \quad (2.9)$$

admet pour solution une onde plane normée dans le volume de la maille élémentaire Ω .

$$\Psi_k^0(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ikr) \quad (2.10)$$

La structure $E_n(k)$ est continue

$$E^0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (2.11)$$

II.2.2_ Modèle de l'électron presque libre :

L'Hamiltonien d'un champ périodique $V(r)$ est donné par l'équation (2.4) peut se mettre sous la forme de l'Hamiltonien d'un système non perturbé et d'une perturbation $W(r)$ tel que [6] :

$$H = H_0 + W(r) = T + V(r) \quad (2.12)$$

La théorie des perturbations se fixe pour but de déterminer les corrections à apporter à l'énergie E^0 et la fonction Ψ^0 d'un système non perturbé lorsqu'on lui impose une perturbation.

Les éléments matriciels de la perturbation sont donnés par l'expression suivante :

$$W_{kk'} = V_{kk'} = \int \Psi_{k'}^{0*}(r) V(r) \Psi_k^0(r) dr \quad (2.13)$$

$$V_{kk'} = \frac{1}{\Omega} \int V(r) \exp[i(k' - k)r] dr \quad (2.14)$$

$$V_{kk} = \frac{1}{\Omega} \int V(r) dr = V_0 \quad (2.15)$$

Au second ordre on trouve :

$$E(k) = E^0(k) + V_{kk'} + \sum_{k \neq k'} \frac{|V_{kk'}|^2}{E^0(k) - E^0(k')} \quad (2.16)$$

V_0 est un potentiel moyen constant, qui peut être absorbé dans $E^0(k)$ où il décalera seulement tous les niveaux d'énergie d'une quantité constante. Puisque $V(r)$ est une fonction périodique, elle peut être décomposée en série de Fourier telle que :

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (2.17)$$

En injectant (2.17) dans (2.13) on obtient l'expression suivante [6] :

$$W_{kk'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-ik'r} \left(\sum_G V(G) e^{iGr} \right) e^{ikr} dr = \sum_G V(G) \delta_{k+G,k'} \quad (2.18)$$

$$W_{kk'} = \begin{cases} 0 & k' \neq k + G \\ V(G) & k' = k + G \Rightarrow \Delta k = G \end{cases} \quad (2.19)$$

Les éléments matriciels de la perturbation sont nuls ou égaux aux coefficients de la série de Fourier du potentiel $V(r)$.

$$E(k) = E^0(k) + V_0 + \sum_{G \neq 0} \frac{|V(G)|^2}{E^0(k) - E^0(k + G)} \quad (2.20)$$

1^{er} cas : $E^0(k) \ll E^0(k + G)$ ou $E^0(k) \gg E^0(k + G)$

Cette correction est négligeable et la fonction $E(k)$ n'est donc pas modifiée, la fonction d'onde est alors :

$$\Psi(r) = \Psi_k^0(r) + \sum_G \frac{|V(G)|^2}{E^0(k) - E^0(k + G)} \Psi_{k+G}^0(r) \quad (2.21)$$

Ce qui permet d'affirmer que la perturbation n'affecte que fort peu les fonctions d'onde d'un électron en mouvement.

2^{eme} cas : $E^0(k) \approx E^0(k + G)$

Ces points définissent les limites de la zone de Brillouin ($\Delta k = G$). Le dénominateur tend vers zéro et les équations précédentes (2.20) et (2.21) sont dénuées de tout sens. Le coefficient de la grandeur $\Psi_{k+G}^0(r)$ tend vers l'infini. Cela signifie que la contribution de l'état $\Psi_{k+G}^0(r)$ à l'état $\Psi_k(r)$ est comparable à celle $\Psi_k^0(r)$ et l'état $E^0(k)$ est dégénéré puisqu'à une seule valeur de l'énergie, il lui correspond deux fonctions différentes $\Psi_k^0(r)$ et $\Psi_{k+G}^0(r)$. La solution au voisinage des plans de discontinuité nécessite l'usage de la théorie de la perturbation dégénérée.

Conformément à la théorie des perturbations dégénérées, la fonction d'onde en approximation d'ordre zéro doit se présenter sous la forme d'une combinaison linéaire comme suit :

$$\Psi_k(r) = \alpha \Psi_k^0 + \beta \Psi_{k+G}^0 \quad (2.22)$$

En adoptant cette fonction en tant qu'approximation d'ordre zéro, on résout l'équation de Schrödinger. On arrive à un système de deux équations à deux inconnues α et β . La résolution de l'équation séculaire (2x2) conduit aux résultats suivants :

$$E(k) = E^0(k) \pm |V(G)| \quad (2.23)$$

où

$$V(G) = V_{k,k+G} = V_{k+G,k} \quad (2.24)$$

La dégénérescence de niveau est évitée donnant naissance à un éclatement égal à $2|V(G)|$. Les fonctions d'onde correspondantes à cette dégénérescence sont les suivantes :

$$\Psi_1 \propto \cos \frac{1}{2} Gr \quad (2.25)$$

$$\Psi_2 \propto \sin \frac{1}{2} Gr \quad (2.26)$$

L'état d'énergie le plus bas $E^0(k) - |V(G)|$ correspond à Ψ_1 avec une densité de probabilité $|\Psi_1|^2$ dont le maximum a lieu près de $r=0$ et $r=nR$ où n est un entier. Cet état pousse les charges dans les sites des cœurs atomiques. L'état le plus élevé correspond à la densité de probabilité $|\Psi_2|^2$ qui localise les charges entre les cœurs. La différence d'énergie entre ces deux configurations provoque un gap d'énergie à la frontière de la zone proportionnel à $2|V(G)|$ comme illustré (Fig 2.2). On remarque que ce gap dépend de G et il est d'autant plus faible que l'énergie est grande.

III- METHODES DE CALCUL AVANCEES

III.1_ Théorie de l'électron quasi-lié (ou L.C.A.O) :

La méthode LCAO (Linear Combinations of Atomic Orbitals) est la méthode des liaisons fortes dans laquelle les fonctions d'onde du cristal sont développées en un ensemble de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Dans cette méthode les fonctions d'onde du cristal doivent satisfaire le théorème de Bloch [7]. Dans cette approche théorique, pour trouver une solution à l'équation de Schrödinger d'un électron soumis à l'action d'un champ périodique $V(r)$, on adopte en qualité d'approximation d'ordre zéro l'état d'un électron dans un atome isolé.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.27)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \quad (2.28)$$

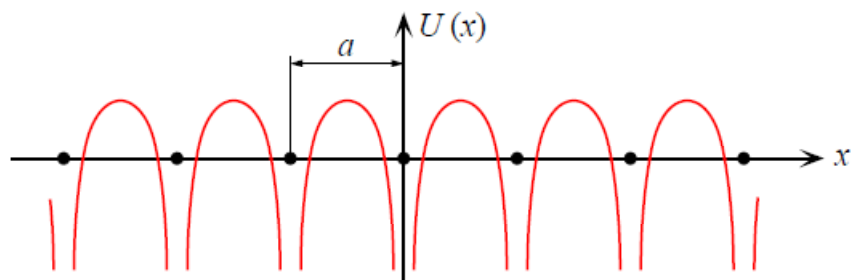


Figure 2.1 : Energie potentielle $U(x)$ d'un électron dans le champ des ions d'un réseau linéaire [7].

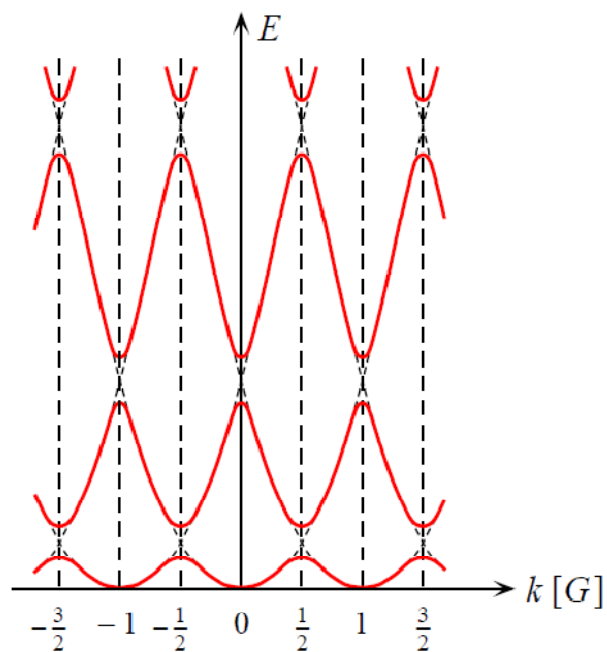


Figure 2.2 : Structure de bande le long d'une direction donnée [7].

En désignant par H_a l'Hamiltonien d'un atome isolé

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_a(r) \quad (2.29)$$

L'équation de Schrödinger correspondante sera :

$$H_a\Psi_a(r) = E_a\Psi_a(r) \quad (2.30)$$

$V_a(r)$ étant l'énergie potentielle de l'électron dans un atome isolé, E_a l'énergie d'un certain niveau énergétique et $\Psi_a(r)$ la fonction d'onde de l'électron correspondant à ce niveau. La fonction d'onde atomique se caractérise par le fait que sa valeur dépend fortement de la distance; à partir d'une certaine valeur r , cette fonction décroît exponentiellement. On admet que la solution cette solution relative à l'atome soit parfaitement connue. Pour déterminer en première approximation l'énergie d'un électron appartenant à un assemblage cristallin d'atomes on doit choisir une fonction d'onde d'ordre zéro. Supposons tout d'abord que les atomes constituant le cristal soient indépendants (aucune interaction). Plaçons l'origine des coordonnées à un noyau quelconque ; nous pouvons alors décrire les coordonnées de tous les autres atomes par le vecteur de translation t_n .

La distance entre un point situé à la position r et un noyau situé à t_n est égale à $|r - t_n|$ et la fonction d'onde d'un électron faisant partie du n^{ime} atome est

$\Psi_a(r-t_n)$. La fonction d'onde d'un électron du cristal $\Psi^0(r)$ doit être formée à partir des fonctions atomiques $\Psi_a(r-t_n)$ telles que :

$$\Psi^0(r) = \sum_m C_m \Psi_a(r - t_m) \quad (2.31)$$

Les coefficients sont choisis de manière que $\Psi^0(r)$ satisfasse à la condition de translation (onde de Bloch). Cette condition est satisfaite si :

$$C_m = \exp(ikt_m) \quad (2.32)$$

Les fonctions $\Psi_a(r-t_n)$ sont normalisées à l'unité mais la fonction $\Psi^0(r)$ n'est pas normalisée. Trouvons le facteur de normalisation.

$$\int \Psi^{0*}(r)\Psi^0(r)dr = \sum_m \sum_n \exp[ik(t_n - t_m)] \cdot S_t \quad (2.33)$$

avec :

$$S_t = \int \Psi_a^*(r') \Psi_a(r' - t) dr' \quad (2.34)$$

où

$$t = t_n - t_m \quad \text{et} \quad r - t_m = r'$$

Si la distance entre noyaux est grande, les fonctions d'onde correspondantes ne se recouvrent pas, les S_t seront pratiquement nuls. Ils ne seront différents de zéro que pour les petites valeurs de t ($S_t = 1$ pour $t = 0$). Puisque pour un t_n fixé les grandeurs $t_n - t_m$ et t passent par les mêmes valeurs, la sommation par rapport à t_n sera équivalente à la sommation par rapport à t et dans le deuxième terme on trouve N termes identiques de la forme $|\sum_t \exp(ikt) \cdot S_t|$.

$$\int \Psi^{0*}(r) \Psi^0(r) dr = \sum_t \sum_t \exp(ikt) \cdot S_t = N \sum_t \exp(ikt) \cdot S_t \quad (2.35)$$

Choix du potentiel :

On suppose que le champ potentiel périodique du cristal se présente comme une répétition périodique du champ potentiel d'un atome isolé.

$$V(r) = \sum_n V_a(r - t_n) \quad (2.36)$$

La caractéristique dominante de cette somme est qu'en tout point r la fonction $V(r)$ ne dépend que de la courbe de potentiel de l'atome le plus proche de ce point. Lorsqu'on rapproche les atomes du cristal, on trouve qu'en tout point r la somme de toutes les courbes du potentiel dues aux atomes isolés redonne l'énergie potentielle de l'électron soumis à l'action du champ de force de tous les atomes mais sans tenir compte des interactions des atomes eux-mêmes ; la somme n'est donc pas self-consistante. Posons que le caractère self-consistant de l'énergie potentielle du champ du réseau cristallin puisse être obtenue par la superposition d'une énergie $W(r)$, telle que l'on ait :

$$V(r) = \sum_n V_a(r - t_n) + W(r) \quad (2.37)$$

$W(r)$ est une fonction périodique puisque tous les autres termes le sont. Elle est négative tant qu'il y a attraction mutuelle des atomes et deviendra positive quand se manifeste la répulsion des atomes due à une compression puissante du cristal.

Calcul de l'énergie :

Sachant qu'en partant de l'approximation d'ordre zéro de la fonction d'onde $\Psi^0(r)$ on arrivera à la valeur de l'énergie en première approximation $E(k)$:

$$E = \frac{\int \Psi^{0*}(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_n V_a(r - t_n) + W(r) \right] \Psi^0(r) dr}{\int \Psi^{0*}(r) \Psi^0(r) dr} \quad (2.38)$$

Le dénominateur a été déjà calculé. Posons le numérateur à I . En remplaçant la fonction d'onde $\Psi^0(r)$ par sa valeur (2.31) et en représentant l'intégrale I sous la forme de sommes simples, nous arrivons par un procédé analogue à celui qu'on a déjà utilisé pour normer la fonction $\Psi^0(r)$ au résultat suivant [8].

$$E = E_a + C \left[\sum_p \exp(ikt_p) S(p) \right]^{-1} + \frac{\sum_p \exp(ikt_p) A(p)}{\sum_p \exp(ikt_p) S(p)} \quad (2.39)$$

La grandeur C représente la valeur moyenne de l'énergie potentielle de l'électron d'un certain atome soumis à l'influence de tous les autres atomes dans les conditions d'un champ self-consistent. La grandeur $A(p)$ représente l'énergie d'échange qui apparait du fait que tout électron peut être trouvé auprès de n'importe quel noyau avec une certaine probabilité.

Cette particularité tient à ce qu'à la formation de $A(p)$ participent les fonctions d'onde de deux atomes distants de p . Autrement dit, deux noyaux espacés de p peuvent échanger d'électrons. L'échange se fait par l'intermédiaire du champ de tous les noyaux à l'exclusion des noyaux considérés et par l'intermédiaire de la composante périodique self-consistent du champ du réseau $W(r)$. Il est évident que $A(p)$ ne peut être substantielle que pour des petites distances p ; car $A(p) \approx 0$ lorsque p est grande.

En remarquant que $S(p) \approx 0$ pour $|p| \neq 0$, nous écrivons :

$$E = E_a + C + \sum_p \exp(ikt_p) A(p) \quad (2.40)$$

Nous voyons qu'en approximation d'ordre zéro, l'énergie des électrons appartenant à un système d'atomes est égale à celle d'un électron de l'atome isolé E_a . Lorsqu'on rapproche les atomes (c'est-à-dire lorsqu'on commence à tenir compte des interactions des électrons avec les noyaux et avec les électrons d'autres atomes) les niveaux énergétiques baissent d'une valeur C et se scindent en une bande d'une certaine largeur. La structure de bande du spectre énergétique d'un corps solide apparaît aussi bien dans la théorie de l'électron quasi libre que dans la théorie de l'électron quasi lié. La première théorie fournit des résultats plus précis lorsque les énergies en cause sont grandes et la seconde s'applique surtout dans le cas des énergies faibles.

La méthode LCAO est une approche très intéressante pour calculer les niveaux énergétiques dans un solide et traduit normalement les interactions électroniques qui déterminent la structure de bande et d'autres paramètres. Cette méthode peut être utilisée dans le cas où certaines interactions électroniques prédominent [7.9.10].

III.2_Methode des ondes planes orthogonalisées (OPW)

La méthode OPW (Orthogonalized Plane Waves) a été appliquée avec efficacité dans les semi-conducteurs pour calculer la structure de bande [11].

Cette méthode s'applique mieux pour l'étude des bandes de conduction ainsi que les bandes de valence. Par contre elle est moins adaptée dans le cas des états du cœur. La convergence des calculs représente le principal problème pour développer la fonction d'onde en ondes planes. Le problème essentiel du développement de la fonction d'onde en ondes planes réside dans la convergence des calculs. Plus les états sont localisés plus le nombre d'onde planes les décrivant est important.

En utilisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps et l'approximation du champ on écrit :

$$H\Psi_k(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (2.41)$$

où $V(r)$ est le champ self-consistent et E_i et Ψ_i sont l'énergie et la fonction propre de l'Hamiltonien.

Nous distinguerons entre cœur et états de bande de conduction en indexant les états du cœur par $|\alpha\rangle$ et par $|k\rangle$ les états de bande de conduction. Selon notre seconde approximation, les états du cœur sont les mêmes que celle d'un ion isolé ; mais leur énergie E_α sont différentes.

$$H\Psi_\alpha(r) = E_\alpha\Psi_\alpha(r) \quad (2.42)$$

L'indice α désigne la position de l'ion aussi bien que l'énergie et les nombres quantiques (moment angulaire de l'état en question).

Le problème est d'obtenir les états de bande de conduction par l'intermédiaire des états de cœur qui sont connus. En négligeant pour l'instant le problème de la détermination du potentiel $V(r)$; nous avons une difficulté bien connue aux valeurs propres.

Une approche plus fructueuse consiste à développer les fonctions d'onde en un ensemble d'états complet d'ondes planes. Pour converger, le calcul a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes et plusieurs d'entre-elles deviennent du même ordre de grandeur.

Pour simplifier, Herring [11] proposa un développement en ondes planes des états de conduction qui doivent être orthogonales aux états du cœur. Les ondes planes orthogonalisées OPW_k doivent être décrites comme suit :

$$OPW_k = |k\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|k\rangle \quad (2.43)$$

Où les ondes planes normalisées et fonctions du cœur représentent les états suivants :

$$|k\rangle \equiv (\Omega)^{-1} \exp(ikr) \quad (2.44)$$

$$|\alpha\rangle \equiv \Psi_\alpha(r) \quad (2.45)$$

et leur produit scalaire est définit par :

$$\langle\alpha|k\rangle = (\Omega)^{-1} \int \Psi_\alpha^*(r) \exp(ikr) dr \quad (2.46)$$

Cette rotation peut être abrégée en utilisant l'opérateur de projection introduit par Pick et Sarma [12].

$$P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (2.47)$$

Cet opérateur projette n'importe quelle fonction sur les états du cœur

$$OPW_k = (1 - P)|k\rangle \quad (2.48)$$

Les états de bande de conduction peuvent être développés en terme de combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées OPW_k telles que :

$$\Psi_k = \sum_G a_G(k)(1 - P)|k + G\rangle \quad (2.49)$$

En injectant (2.49) dans (2.41) on obtient :

$$\sum_G a_G(k)H(1 - P)|k + G\rangle \equiv E_k \sum_G a_G(k)(1 - P)|k + G\rangle \quad (2.50)$$

et en multipliant à gauche par $\langle k + G'|$ on obtient :

$$\begin{aligned} a_{G'}(k) \frac{\hbar^2}{2m} |k + G'|^2 &+ \sum_G a_G(k) \left[\langle k + G'|V|k + G\rangle - \sum_{\alpha} E_{\alpha} \langle k + G'|\alpha\rangle\langle\alpha|k + G\rangle \right] \\ &= \left[a_{G'}(k) - \sum_G a_G(k) \langle k + G'|P|k + G\rangle \right] E_k \end{aligned} \quad (2.51)$$

Pour simplifier, nous avons utilisé l'identité $= \sum E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$

Une telle équation est associée pour chaque onde plane $\langle k + G'|$ dans le développement précédent. Si nous pouvons évaluer les divers éléments matriciels (intégrales) de cette équation, nous obtenons un ensemble d'équations algébriques linéaires qui est généralement de 20 à 30 équations.

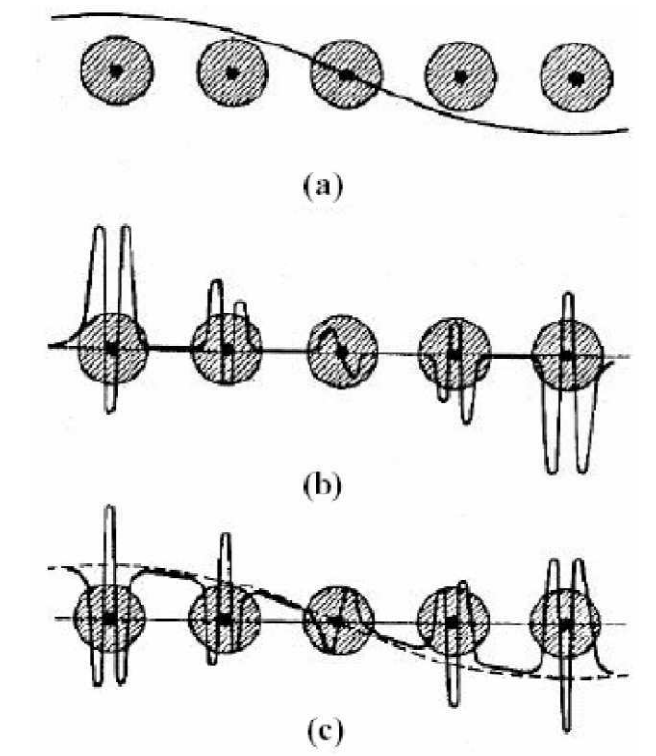


Figure 2.3 : Synthèse d'une onde plane orthogonalisée [13]

- (a) Onde plane ;
- (b) Fonction d'onde du cœur atomique ;
- (c) Onde plane orthogonalisée

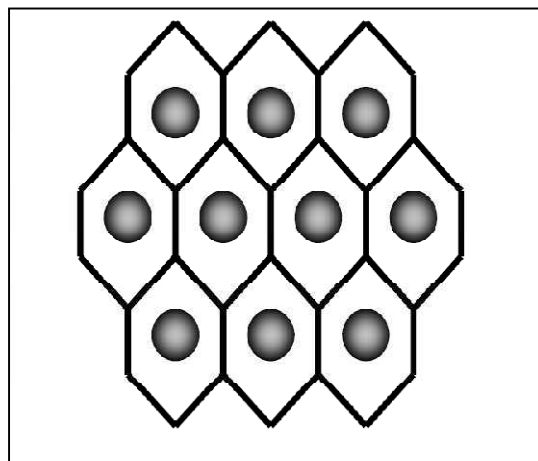


Figure 2.4 : Le potentiel "muffin-tin" [13]

III.3_Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Waves) développée par Slater [14] a été conçue pour résoudre le problème des conditions aux limites inhérentes à la méthode cellulaire. Dans cette méthode on considère que le potentiel cristallin est sphérique à l'intérieur de sphères entourant les atomes et constant à l'extérieur de ces sphères; on le représente sous une forme appelée "muffin tin" qui veut dire nid d'abeille (figure 2.4).

Le principe de la méthode APW consiste à développer les fonctions d'onde en ondes sphériques dans les régions où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant, d'où l'appellation "ondes planes augmentées".

La méthode APW exige des techniques numériques très avancées et par conséquent l'utilisation de moyens matériels et logiciels très puissants. Dans le même contexte de cette méthode on utilise le formalisme de la fonction de Green ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (Linearized Augmented Plane Waves).

III.4_Méthode cellulaire :

Le principe de cette méthode consiste à organiser la maille élémentaire en cellules contenant chacune un seul atome [15] d'où l'appellation de méthode cellulaire. Dans ce cas le potentiel dans chaque cellule devient à symétrie sphérique ce qui entraîne un calcul simple des fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques. L'inconvénient de cette méthode est principalement la maîtrise des conditions aux limites.

REFERENCES

- [1] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [2] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [3] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Barraf and M. Schuller, Phys. Rev. B24, 4745 (1981).
- [4] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, Phys. Rev. B29, 3470 (1984).
- [5] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [6] H. Mathieu, H. Fanet ; *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Dunod, Paris, 2009.

- [7] Peter T. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors, Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag Berlin, 2010.
- [8] P. Kiriéev, *La physique des semiconducteurs*, éditions Mir Moscou 1975.
- [9] W. A. Harisson, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco), 1980.
- [10] D. A. Papaconstantopolous, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York) 1986.
- [11] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [12] R. Pick and G. Sarma, Phys. Rev. 135 (1964) A1363
- [13] F. Benmakhlouf, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [14] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [15] E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).

CHAPITRE 3

METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL EMPIRIQUE

Introduction

La méthode du pseudopotentiel a montré son efficacité dans l'étude et la prédiction des propriétés physiques des matériaux. Le principe du pseudopotentiel a été utilisé, vers les années 1950, initialement pour déterminer la relation de dispersion $E(k)$ afin de prédire certaines propriétés des semiconducteurs.

Deux variantes de la méthode du pseudopotentiel ont été citées dans la littérature :

- méthode du pseudopotentiel local qui néglige l'effet du cœur ionique.
- méthode du pseudopotentiel non local qui tient compte de l'effet du cœur ionique.

III.1 PRINCIPE DU PSEUDOPOTENTIEL

Phillips et Kleinman [1] notèrent que l'on peut faire passer tous les termes impliqués dans l'équation (2.50) dans le coté gauche pour obtenir :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{ps}\right)\Phi_k = E_k\Phi_k \quad (3.1)$$

où V_{ps} est appelé *pseudopotentiel* et il est défini comme suit :

$$V_{ps} = V(r) + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha})|\alpha\rangle\langle\alpha| = V(r) + (E_k - H)P \quad (3.2)$$

$$V_{ps} = V(r) + V_R \quad (3.3)$$

$$V_R = (E_k - H)P \quad (3.4)$$

et Φ_k est appelée *pseudofonction d'onde* et elle est définie par :

$$\Phi_k = \sum_G a_G(k)|k + G\rangle \quad (3.5)$$

On note que la vraie fonction d'onde est reliée à la pseudofonction d'onde selon l'équation (2.49), par :

$$\Psi_k = (1 - P)\Phi_k \quad (3.6)$$

L'effet de l'orthogonalisation, qui apparait ici comme un opérateur, entre comme contribution dans le pseudopotentiel Phillips et Kleinman [1] remarquèrent que l'effet de cette orthogonalisation se traduit par un terme répulsif ($E_k > E_{\alpha}$) qui tend à annuler le fort potentiel attractif $V(r)$.

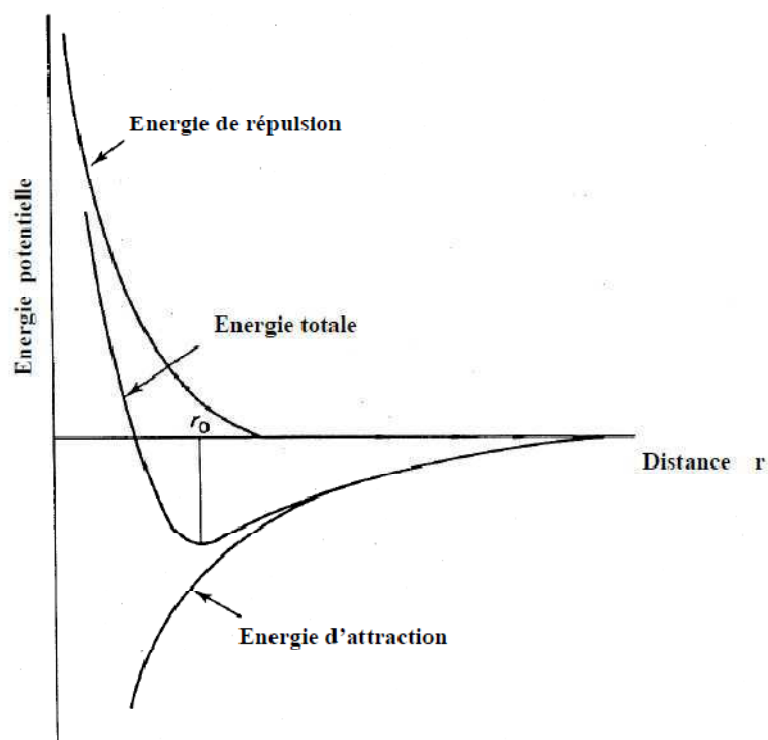


Figure 3.1 : Potentiel interatomique [2]

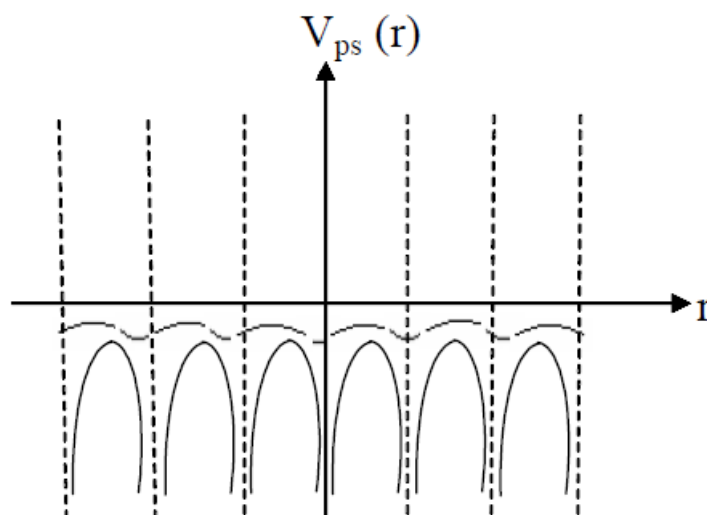


Figure 3.2 : Le pseudopotentiel [2]

Le terme répulsif V_R est approximé par un simple potentiel appelé pseudopotentiel local puisqu'il est fonction uniquement de la position. Ce qui a conduit des solutions approximatives d'énergies propres. En réalité le pseudopotentiel est non local.

$$V_R \Phi(r) = \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) \langle \alpha | \Phi \rangle \Psi_{\alpha}(r) \Rightarrow V_R = \frac{V_R \Phi(r)}{\Phi(r)} \quad (3.7)$$

Le potentiel répulsif a les propriétés suivantes :

- Il dépend de E et Φ c'est-à-dire de l'état même en question, et il ne peut être représenté comme une certaine fonction donnée de coordonnées comme dans le cas d'un potentiel ordinaire.
- Il contribue significativement à l'amplitude du pseudopotentiel, du potentiel résultant seulement au voisinage des ions où les fonctions d'ondes du cœur sont très grandes.

Il apparait que l'introduction du pseudopotentiel n'est pas utile, puisque V_R dépend des fonctions Φ et de l'énergie E , qui sont à déterminer. En réalité cette dépendance est très faible. Dans l'expression de V_R la fonction Φ apparait dans le numérateur et dans le dénominateur affaiblissant ainsi de la dépendance de V_R sur Φ [3]. D'ailleurs, il a été observé qu'en négligeant la dépendance de V_R sur E dans des calculs pratiques n'influe pas considérablement sur la différence entre les résultats calculés et les données expérimentales. Alors dans certaines approximations, le potentiel V_R peut être traité comme une fonction qui ne dépend que des coordonnées $V_R(r)$. Il peut être considéré comme opérateur local et le spectre d'électron peut être trouvé de l'équation habituelle de Schrödinger. Dans la plupart des cas pratiques l'opérateur local du potentiel répulsif est très utilisé. Le potentiel répulsif est une quantité positive, tandis que le potentiel atomique étant un potentiel attractif est négatif. Ces potentiels se compensent, réduisant ainsi la valeur de V_{ps} . La faiblesse du pseudopotentiel rend la méthode plus avantageuse. Même les complications dans les calculs à cause de l'opérateur non local sont souvent compensées à cause de la faiblesse de V_{ps} .

En choisissant convenablement les fonctions Φ , on peut réduire considérablement la valeur de V_{ps} . Ceci entraîne une propriété importante du pseudopotentiel ; V_{ps} doit être une fonction plus molle en coordonnées que le potentiel cristallin. Il est compensé par le potentiel répulsif à un degré considérable, puisque le potentiel cristallin a de profonds pièges aux alentours des cœurs. Cependant, puisque le pseudopotenteil est faible, l'équation (2.51) peut être considérée comme une équation du modèle de l'électron presque libre.

Le pseudopotentiel a une autre importante propriété : il a la symétrie du cristal comme le potentiel cristallin. La partie molle Φ de la fonction d'onde vraie Ψ n'est pas la seule solution de l'équation intégrale-différentielle (3.1). Une fonction de la forme :

$$\Phi(r) + \sum_{\alpha} \beta_{\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (3.8)$$

où β_{α} est une constante arbitraire; par conséquent la construction du pseudopotentiel n'est pas unique.

La méthode du pseudopotenteil offre plus de possibilités que la méthode de l'O.P.W dans laquelle la condition de la mollesse est assurée même en choisissant Φ sous une forme de combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C(G) \exp[i(k + G)r] \quad (3.9)$$

$$\Phi(r) = \sum C(G) \Phi_G(r) \quad (3.10)$$

$$\Phi_G(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i(k + G)r] \quad (3.11)$$

III.2 METHODES DU PSEUDOPOTENTIEL

III.2.1 Méthode empirique du pseudopotentiel local ;

La méthode empirique du pseudopotentiel local est très exploitée dans les calculs de structure de bandes des semi-conducteurs. La pseudofonction d'onde Φ qui est la partie molle de la vraie fonction d'onde Ψ est développée en série de Fourier à 3 dimensions suivant l'expression (3.10).

En injectant cette fonction dans l'équation de Schrödinger, on détermine un système d'équations linéaires à coefficients constants $C(G)$:

$$\sum_G [\langle \Phi_{G'} | H | \Phi_G \rangle - E \langle \Phi_{G'} | \Phi_G \rangle] C(G) = 0 \quad (3.12)$$

avec

$$\langle \Phi_{G'} | H | \Phi_G \rangle = \langle \Phi_{G'} | T | \Phi_G \rangle + \langle \Phi_{G'} | V | \Phi_G \rangle \quad (3.13)$$

Les éléments matriciels de l'opérateur énergie cinétique T et ceux de l'opérateur d'énergie potentiel V sont calculés comme suit :

$$\langle \Phi_{G'} | T | \Phi_G \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(k+G')r} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) e^{i(k+G)r} dr = \frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \delta_{G,G'} \quad (3.14)$$

$$\langle \Phi_{G'} | V | \Phi_G \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(k+G')r} V(r) e^{i(k+G)r} dr = V(G' - G) \quad (3.15)$$

où les coefficients de Fourier du potentiel V(r) sont définis par :

$$V(q) = \frac{1}{\Omega} \int V(r) \exp(-iqr) dr \quad (3.16)$$

Finalement l'Hamiltonien prend la forme suivante :

$$H = H_{GG'} = \frac{1}{2} (k+G)^2 \delta_{GG'} + V(G - G') \quad (3.17)$$

En supposant que le pseudopotentiel est local : c'est-à-dire indépendant de l'énergie et du moment angulaire :

$$V(r) = \sum_n \sum_i v_i(r - R_n - \tau_i) \quad (3.18)$$

L'indice n désigne toutes les mailles élémentaires du cristal et l'indice i tous les ions à l'intérieur de cette maille. Désignons respectivement par Ω , Ω_0 , Ω_a , le volume du cristal, le volume de la cellule élémentaire et le volume atomique.

En remplaçant l'expression (3.18) dans (3.16), on calcule les coefficients de Fourier du potentiel :

$$V(q) = \frac{1}{N} \sum_n \exp(-iqR_n) \sum_i \exp(-iq\tau_i) \frac{1}{2\Omega_a} \int v_i(r) \exp(-iqr) dr \quad (3.19)$$

on pose

$$v_i(q) = \frac{1}{2\Omega_a} \int v_i(r) \exp(-iqr) dr \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{N} \sum_n \exp(-iqR_n) = \sum_G \delta_{q,G} \quad (3.21)$$

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_i v_i(q) \exp(-iq\tau_i) \quad (3.22)$$

Dans le cas de la structure zinc blende, la maille élémentaire est composée de deux ions différents ($\Omega = N\Omega_0 = N2\Omega_a$) où N désigne le nombre de cellules élémentaires comprises dans le cristal. Si nous prenons l'origine des coordonnées au milieu de la distance qui les sépare, leur position dans ce repère est désignée par $\tau_1 = \tau = \frac{a}{8}(1,1,1)$ pour le premier ion et par $\tau_2 = -\tau$ pour la position du deuxième ion. En posant $-G' = q$, les coefficients de Fourier $V(q)$ sont écrits en utilisant la notion de symétrie et d'antisymétrie par :

$$V(q) = V^s(q)S^s(q) + iV^a(q)S^a(q) \quad (3.23)$$

$V^s(q)$ et $V^a(q)$ sont les facteurs de forme symétrique et antisymétrique du potentiel.

S^s et S^a sont les facteurs de structure symétrique et antisymétrique.

Les deux types de facteurs sont définis comme suit :

$$\begin{pmatrix} 2V^s(q) = v_1(q) + v_2(q) \\ 2V^a(q) = v_1(q) - v_2(q) \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

$$\begin{pmatrix} S^s(q) = \cos(G - G')\tau \\ S^a(q) = \sin(G - G')\tau \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

où v_1 et v_2 sont les potentiels atomiques des deux atomes.

Dans le cas de la structure diamant les deux atomes sont identiques.

$$\begin{pmatrix} v_1(q) = v_2(q) = \frac{1}{2}V^s(q) \\ V_a(q) = 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

En tenant compte des considérations symétriques, on peut trouver les vecteurs q du réseau réciproque qui contribuent aux coefficients de Fourier du potentiel $V(q)$. Pour des cristaux à structure zinc blende ou diamant, il y a seulement cinq vecteurs q (en unité " $a/2\pi$ ") qui ont une contribution significative : (000), (111), (200), (220), (311).

Les facteurs de structure symétriques associés au vecteur $q=(200)$ et les facteurs antisymétriques pour $q=(000)$ et $q=(200)$ sont tous deux nuls. Le facteur de forme $V^s(0)$ peut être pris à zéro car il crée seulement un décalage dans l'échelle

des énergies. Par la suite on supposera que les coefficients de Fourier du pseudopotentiel sont tous nuls pour tout vecteur dont le module $|q| > \sqrt{11}$. Ainsi on gardera seulement les facteurs de structure suivants :

- pour $V^s(q^2) : q^2=3, 8, 11$
- pour $V^a(q^2) : q^2=3, 4, 11$

avec q^2 en unité $(a/2\pi)^2$.

Finalement pour la structure zinc-blende on utilisera les facteurs de forme symétriques (V^s) et antisymétriques (V^a) suivants [4] :

$$\begin{aligned} V^s(111) &= V_3^s \\ V^s(220) &= V_8^s \\ V^s(311) &= V_{11}^s \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V^a(111) &= V_3^a \\ V^a(200) &= V_4^a \\ V^a(311) &= V_{11}^a \end{aligned}$$

III.2.2_Méthode empirique du pseudopotentiel non local :

Plusieurs auteurs ont développé des modèles pour le pseudopotentiel non local [5,6,7]. L'expression "non local" traduit la différence d'énergie existant entre le cœur et l'électron de valence et est déterminée pour chaque moment angulaire orbital.

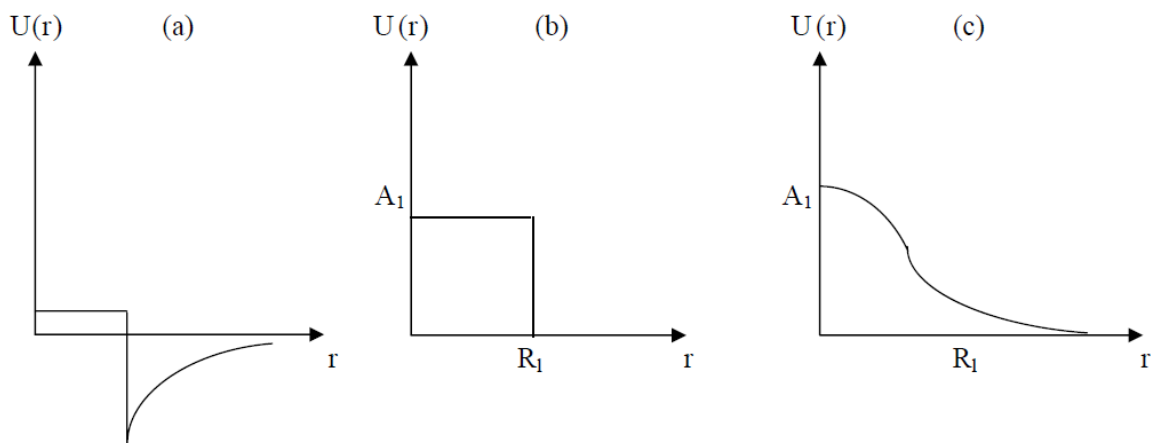


Figure 3.3 : Les modèles du pseudopotentiel non local [2]

- (a) Modèle d'Aschcroft [5]
- (b) Modèle d'Abarenkov [6]
- (c) Modèle Gaussien [7]

Puisque le potentiel V_R implique une somme sur tous les états du cœur α occupés, il peut être en fonction de toutes les composantes du moment angulaire. Ainsi, la somme sur ($l=0,1,2$) revient à faire une sommation sur les composantes s, p, d du potentiel V_R .

Le pseudopotentiel s'écrit alors comme [8] :

$$V_{ps} = V_s + V_p + V_d \quad (3.27)$$

Pour en tenir compte de l'effet de non localité, l'Hamiltonien H qui est la somme d'énergie cinétique et du pseudopotentiel, peut être décomposé en deux termes local (H_L) et non local (H_{NL}) tel que :

$$H = H_L + H_{NL} \quad (3.28)$$

La partie non locale H_{NL} est exprimée par le potentiel non local V_{NL} :

$$H_{NL} = V_{NL} = \sum_l V_l(r) |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| \quad (3.29)$$

où les Y_{lm} représentent les harmoniques sphériques.

La partie radiale $V_l(r)$ peut être choisie sous une forme Gaussienne (Fig.3.3c) de la forme suivante :

$$V_l(r) = A_l \exp\left(-\frac{r^2}{R_l^2}\right) \quad (3.30)$$

où les coefficients de Fourier $V^a(G)$ et $V^s(G)$ de V_l sont supposés locaux.

La profondeur du puits A_l et le rayon du cut-off R_l sont des paramètres non locaux [9].

La procédure de calcul de l'EPM est illustrée par l'organigramme de la figure 3.4

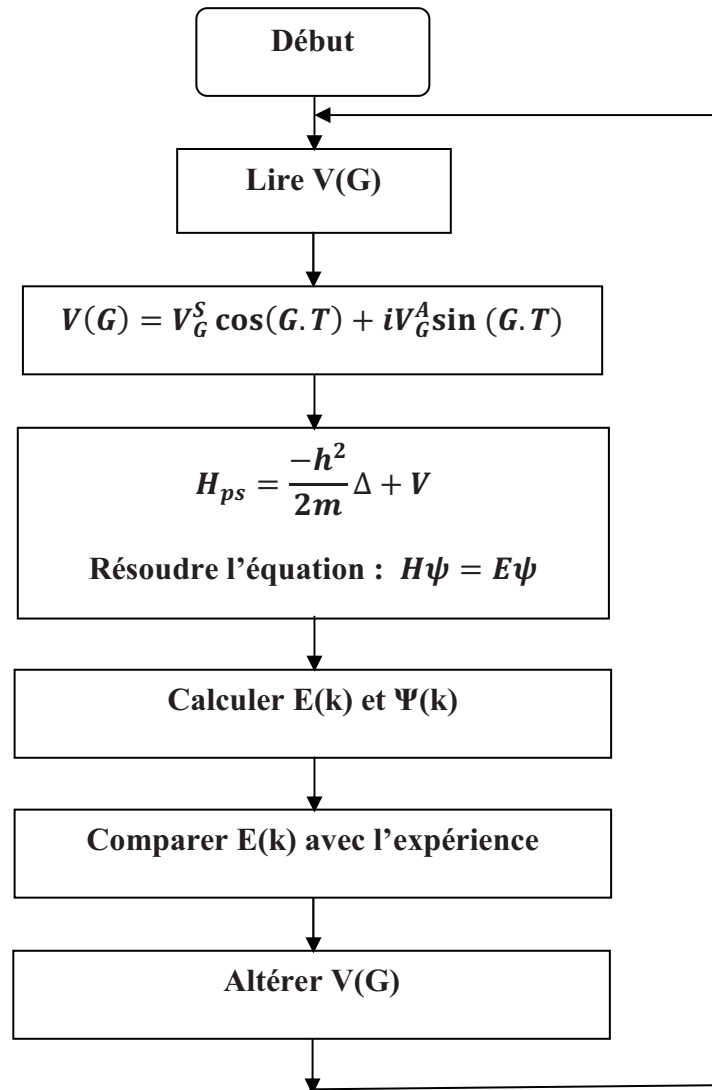


Figure 3.4 : Organigramme de la méthode EPM local [2]

III.3 AJUSTEMENT DES PARAMETRES DU PSEUDOPOTENTIEL

III.3.1 Introduction

Les paramètres du pseudopotentiel empirique (EPP : Empirical Pseudopotential Parameters) représentés par les termes $V^a(q^2)$ et $V^s(q^2)$ sont déterminés par comparaison des gaps d'énergie calculés aux points de haute symétrie, avec les données expérimentales des transitions optiques. Ces paramètres sont déterminés à l'aide d'une méthode d'ajustement basée sur la méthode quadratique non linéaire des moindres carrés. Dans cette méthode tous les paramètres sont ajustés simultanément, sous un critère de minimisation de la moyenne quadratique (rms) des écarts énergétiques entre ceux calculés par itération et ceux mesurés expérimentalement [10].

III.3.2 Méthode de calcul

Dans la méthode non linéaire des moindres carrés on doit respecter la condition suivante : la déviation standard (δ) de l'écart entre niveaux énergétiques calculés et ceux déterminés par l'expérience doit être minimale. La déviation (δ) est définie par [2]:

$$\delta = \left[\sum_{i,j}^m \Delta E_{i,j}^2 / (m - N_p) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

$$\Delta E_{i,j} = E_{i,j}^{\text{exp}} - E_{i,j}^{\text{cal}} \quad (3.32)$$

$E_{i,j}^{\text{cal}}$ et $E_{i,j}^{\text{exp}}$ sont les espacements des niveaux (LS) calculés et observés entre le i^{eme} état correspondant au vecteur d'onde $k=k_i$ et le j^{eme} état en $k=k_j$ respectivement dans les m couples (i,j) choisis. N_p étant le nombre des paramètres EPP à déterminer.

Notons que les énergies calculées déterminées par la résolution de l'équation séculaire dépendent non linéairement des paramètres EPP .

Les valeurs des paramètres introduits initialement seront améliorées par des itérations successives jusqu'à l'obtention d'une déviation (δ) minimale. Les paramètres sont notés par $P_v (v=1,2,\dots,N_p)$ et on écrit :

$$P_v(n+1) = P_v(n) + \Delta P_v \quad (3.33)$$

où $P_v(n)$ est la valeur de la n^{ieme} itération.

ΔP_v sont les termes correctifs qui sont déterminés par la résolution du système d'équations linéaires suivant :

$$\sum_{v=1}^{N_p} [\sum_{i,j}^m (Q_v^i - Q_v^j)(Q_{v'}^i - Q_{v'}^j)] \Delta P_v = \sum_{i,j}^m (E_{exp}^{i,j} - E_{cal}^{i,j})(n)(Q_{v'}^i - Q_{v'}^j) \quad (3.34)$$

avec $v'=1,2,\dots,N$

et $E_{i,j}^{cal}(n)$ est la valeur à la n^{ieme} itération.

Q_v^i est donnée par :

$$Q_v^i = \sum_{q,q'} [C_q^i(k_i)]^* \left(\frac{\partial H(k_i)}{\partial P_v} \right)_{qq'} C_{q'}^i(k_i) \quad (3.35)$$

$H(k_i)$ est la matrice du pseudo-Hamiltonien à $k=k_i$ dans la représentation à onde plane (PW).

La i^{ieme} pseudofonction d'onde à $k=k_i$ s'exprime comme suit :

$$\psi_{k_j}^i(r) = \sum_G C_G^i(k_i) \exp[i(k_i + G)r] \quad (3.36)$$

G étant un vecteur du réseau réciproque qui satisfait l'inégalité suivante :

$$[|k + G|^2 - |k|^2] \leq E_{max} \quad (3.37)$$

La valeur de E_{max} est comprise entre 14 et 22 en unité de $(\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$.

Le calcul des paramètres EPP s'effectue suivant l'organigramme d'ajustement présenté en figure 3.5. L'étape consiste à faire un bon choix des facteurs de forme $V^{s,a}(q^2)$ du matériau considéré. Ensuite la structure est incluse via les facteurs de structure $S(G)$.

Dans l'étape suivante on résout l'équation de Schrödinger avec le potentiel construit à l'aide des paramètres introduits. Les valeurs propres des énergies et les coefficients des fonctions d'onde sont utilisés pour reproduire la structure de bandes. Cette dernière est généralement déterminée en quelques points de haute symétrie.

La structure obtenue est comparée à la structure expérimentale. Le calcul est arrêté s'il y a accord, c'est-à-dire si le test sur la (rms) est positif. Dans le cas contraire, les valeurs $V^{s,a}(q^2)$ seront modifiées jusqu'à convergence des calculs. Pratiquement quelques itérations sont suffisantes pour arriver à une erreur tolérable entre la théorie et l'expérience.

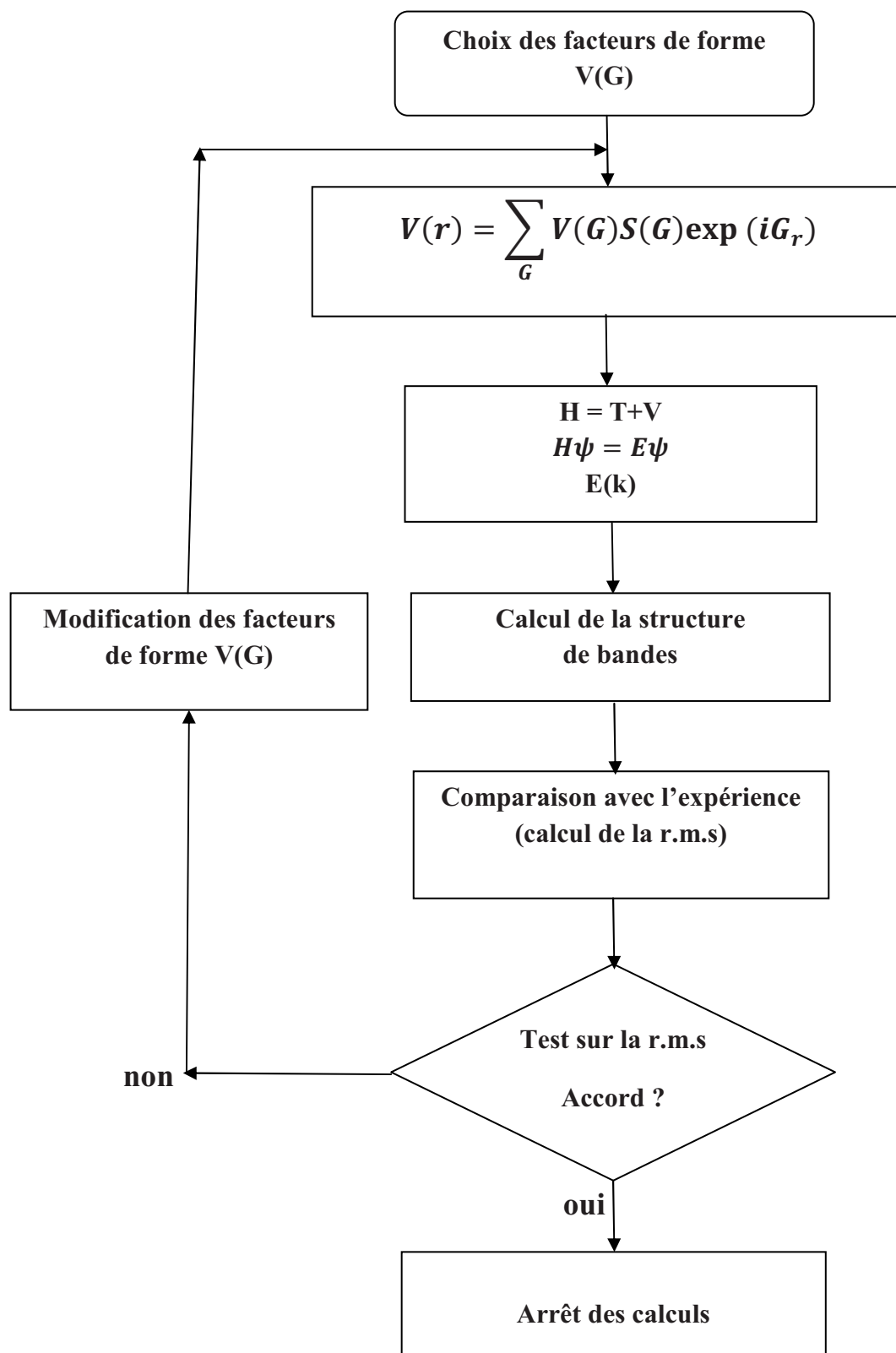


Figure 3.5 : Organigramme de l'ajustement des paramètres du pseudopotentiel empirique (EPP) [2]

REFERENCES

- [1] J. C. Phillips and Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287, 880.
- [2] A. Bechiri, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri Constantine, 2006.
- [3] I. M. Tsildilkosvski , *Band structure of semiconductors*, Pergomon Press (1982).
- [4] J. R. Chelikowski and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974); W. A. Harisson Phys. Rev. B14, 702 (1976).
- [5] N. W. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).
- [6] I. V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 13, 559 (1965).
- [7] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Phys. 24 (1954).
- [8] J. R. Chelikowski, *Electronic structure and optical properties of semiconductors*, Cordona Springer, Verlag Berlin.
- [9] H. Aourag, B. Khelifa, A. Belaidi, T. Kobayasi, and R. N. West, Phys. Status Solidi (b), 156 (1989) 497.
- [10] W. A. Harisson, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco), 1980.

CHAPITRE 4

PRINCIPES DES ALLIAGES

IV.1- INTRODUCTION

Un alliage est, par définition, un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. D'après [1] les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs types suivant le nombre des éléments constituants :

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

L'association des éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ conduit à la formation d'un alliage correspondant à l'une des combinaisons suivantes :

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

L'existence d'un coefficient stœchiométrique x caractérise ces alliages.

Le développement de la technologie des semi-conducteurs a permis de réaliser des alliages ternaires de type $A_x B_{1-x} C$ à partir de paires de composés binaires (AC et BC). Ainsi la fabrication des dispositifs optoélectroniques avec ces nouveaux matériaux, dont les alliages II-VI, a été entamée progressivement.

En modifiant relativement la concentration (coefficient stœchiométrique x) de l'un des composés par rapport à l'autre, alors on observe une variation du gap minimal direct ou indirect. Ceci entraîne une variation des seuils dans les dispositifs optoélectroniques.

IV.2- MODELISATION DE L'ALLIAGE TERNAIRE

Considérant un alliage ternaire $A_x B_{1-x} C$ constitué de deux corps binaires AB et BC isostructuraux où B et C sont isovalents.

On définit pour cet alliage, par $F(x)$, les propriétés physiques qui peuvent être représentées par une interpolation analytique simple des propriétés des composés purs AB et AC [2]. $F(x)$ peut être exprimée par :

$$F(x) = F(x)^{lin} + k(1-x)x \quad (4.1)$$

avec :

$$F(x)^{lin} = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (4.2)$$

$$F(x) - F(x)^{lin} = k(1-x)x \quad (4.3)$$

$F(x)^{lin}$ est une valeur moyenne pondérée du paramètre physique considéré $F(x)$.

- k est une constante qui représente le coefficient de courbure
- l'écart $k(1-x)x$ est appelé courbure (bowing).

A partir de $F(x)$ on peut déterminer les principales propriétés physiques qui sont la constante du réseau de l'alliage, le potentiel cristallin ainsi que les gaps d'énergie.

IV.2.1 - Constante du réseau

Soit $a(x)$ la constante du réseau de l'alliage ternaire (A,B)C. Ce paramètre obéit pratiquement à la loi de Végard [3]. La constante du réseau de l'alliage $a(x)$ est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la fraction molaire sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) formant l'alliage.

La constante du réseau de l'alliage $a(x)$ est donnée par :

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (4.4)$$

où a_{AC} et a_{BC} représentent respectivement les constantes du réseau des composés binaires AC et BC.

IV.2.2 - Gaps d'énergie

Généralement les gap d'énergie de l'alliage, notés $(E^{\Gamma,X,L})$, dépendent non linéairement des gap d'énergies $E_{AC}^{\Gamma,X,L}$ et $E_{BC}^{\Gamma,X,L}$ des composés binaires AC et BC. $(E^{\Gamma,X,L})$ est exprimé par :

$$E^{\Gamma,X,L}(x) = \bar{E}^{\Gamma,X,L}(x) + b(1-x)x \quad (4.5)$$

avec

$$\bar{E}^{\Gamma,X,L}(x) = xE_{AC}^{\Gamma,X,L} + (1-x)E_{BC}^{\Gamma,X,L} \quad (4.6)$$

$\bar{E}^{\Gamma,X,L}(x)$ représente le gap d'énergie moyen.

b est le coefficient du bowing du gap. Selon le type d'alliage, b peut être positif ou négatif.

Le terme $E^{\Gamma,X,L}(x)$ de l'équation (4.5) qui représente les gap d'énergie passe par un extremum au point :

$$x_m = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E}{b} \right) \quad (4.7)$$

où

$$\Delta E = E_{AC}^{\Gamma,X,L} - E_{BC}^{\Gamma,X,L} \quad (4.8)$$

Cet extremum a lieu au voisinage de la valeur $x_m=0.5$ lorsque les deux gaps sont très proches.

Généralement le paramètre du bowing observé b_{exp} est dû à deux contributions :

- une contribution b_I due à l'effet d'ordre existant dans l'alliage périodique fictif.
- une contribution b_{II} due à l'effet du désordre.

$$b_{exp} = b_I + b_{II} \quad (4.9)$$

Le premier terme b_I a été bien décrit par le modèle de la VCA [4,5]. Le deuxième terme b_{II} est calculé en utilisant l'approximation du potentiel cohérent (CPA) qui tient compte des effets du désordre compositionnel.

$$b_{II} = b_{CPA} - b_{VCA} \quad (4.10)$$

IV.2.3 - Potentiel de l'alliage

Le calcul du potentiel de l'alliage $V(x)$ est effectué en utilisant l'approche de l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Afin de corriger l'erreur produisant le paramètre de courbure, on ajoute dans le potentiel total du cristal $V(x)$, un terme correctif V_{dis} qui tient compte du désordre compositionnel [6]. Alors $V(x)$ s'écrit :

$$V(x) = V_{VCA} + V_{dis} \quad (4.11)$$

avec

$$V_{VCA} = xV_{AC} + (1 - x)V_{BC} \quad (4.12)$$

V_{VCA} : Potentiel périodique virtuel du cristal

V_{dis} : Potentiel non périodique du à l'effet du désordre

Dans l'expression (4.12) on introduit des termes correctifs, par conséquent V_{VCA} s'exprime comme suit :

$$V_{VCA} = x \frac{\Omega_{AC}}{\Omega_{alloy}} V_{AC} + (1 - x) \frac{\Omega_{BC}}{\Omega_{alloy}} V_{BC} \quad (4.13)$$

où $\frac{\Omega_{AC}}{\Omega_{alloy}}$ et $\frac{\Omega_{BC}}{\Omega_{alloy}}$ représentent les termes correctifs.

D'autre part, V_{dis} , le terme qui tient compte du désordre compositionnel, est défini par [7] et s'écrit suivant l'équation (4.14).

$$V_{dis}(r) = (1 - x) \sum_{jAC} \Delta(r - R_j) - \sum_{jBC} \Delta(r - R_j) \quad (4.14)$$

où

$$\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad (4.15)$$

L'expression (4.14) subit une simplification en effectuant certaines approximations, ce qui entraine la relation suivante :

$$V_{dis}(r) = - \left[\frac{x(1-x)}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (4.16)$$

Par exemple, dans le cas de la structure c.f.c, le nombre N est égale à 12.

$$V_{dis}(r) = -p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (4.17)$$

j indique la sommation sur les sites moléculaires A et B.

avec :

$$p = \frac{\sum_1^n N_i \Delta(d_i)^{\frac{1}{2}}}{\sum_1^n N_i \Delta(d_i)} \quad (4.18)$$

- i indique le i^{eme} voisin le plus proche et n couvre la totalité du cristal.
- p est un paramètre libre d'ajustement.

N_i étant approximativement proportionnel à r^2 , ainsi l'augmentation de N_i entraine une décroissance rapide du potentiel $\Delta(r)$ assurant une convergence du paramètre p.

Enfin l'expression finale du potentiel de l'alliage $V(x)$ qui tient compte de l'effet du désordre est la suivante :

$$V(x) = (1 - x)V_{AC} + xV_{BC} - p[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}[V_{BC} - V_{AC}] \quad (4.19)$$

Récemment l'utilisation de l'EPM avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), dans la prédiction des propriétés des alliages semiconducteurs, a conduit à une bonne concordance entre les données expérimentales et les résultats calculés [8,9,10].

REFERENCES

- [1] P. Kiriéev, *La physique des semiconducteurs*, éditions Mir Moscou 1975.
- [2] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 6 (1987) 3199 .
- [3] L. Vegard, Z. Phys.5, (1921) 17
- [4] R. Hill and D. Richardson, J. Phys. C4, L339 (1971).
- [5] R. Hill, J. Phys. C7, 521 (1974).
- [6] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2, 3253 (1990).
- [7] Baldreschi and K. Maschke, Solid Stat. Commun. Vol.16, (1975) 99.
- [8] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, Infrared Phys. Technol. 36, 755 (1995).
- [9] N. Bouarissa and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 190, 227 (1995).
- [10] N. Bouarissa R. N. West and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 188, 723 (1995).

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1- INTRODUCTION

La connaissance des paramètres des alliages semi-conducteurs est primordiale afin d'optimiser leurs applications. Parmi les alliages semi-conducteurs ceux des composés II-VI ont permis des opportunités de nouvelles applications durant les dernières années. En effet, une importance croissante a été observée récemment concernant les propriétés électroniques et optiques des composés ternaires II-VI dans la fabrication des diodes électroluminescentes à rendement élevée.

Etant donné que la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques dépend fortement du gap d'énergie, ainsi l'étude de ce paramètre est nécessaire. Par ailleurs notons que le gap d'énergie fondamental dépend de la concentration de l'alliage.

Dans ce travail, la méthode du pseudopotentiel empirique local combinée avec l'approximation du cristal virtuel introduisant l'effet du désordre comme un potentiel effectif, est utilisée pour étudier les propriétés électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs. Les facteurs de bowing sont examinés pour expliquer la déviation de la VCA. Ce phénomène a été clarifié par Cohen et Chelikowsky [1].

Notre tâche consiste à étudier la structure de bandes d'énergie ainsi que l'indice de réfraction et la constante diélectrique en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} , et $Mg_xZn_{1-x}Se$.

Les alliages ternaires cités ci-dessus sont constitués comme suit :

- Ternaire $Zn_xCd_{1-x}S$ constitué des composés binaires ZnS et CdS.
- Ternaire $Zn_xCd_{1-x}Se$ constitué des composés binaires ZnSe et CdSe.
- Ternaire ZnS_xSe_{1-x} constitué des composés binaires ZnS et ZnSe.
- Ternaire $Mg_xZn_{1-x}Se$ constitué des composés binaires ZnSe et MgSe.

V.2- ETUDE PRELIMINAIRE

V.2.1- Gap d'énergie :

D'après la littérature [1] les paramètres du pseudopotentiel empirique d'un semiconducteur sont définis comme une superposition des potentiels pseudo-atomiques qu'on peut exprimer comme suit :

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (5.1)$$

avec :

- V_L : partie locale du pseudopotentiel.
- V_{NL} : partie non locale du pseudopotentiel.

Dans nos calculs seules les parties locales du pseudopotentiel, correspondant aux composants de Fourier de $V_L(r)$, sont prises en considération et définies comme paramètres du pseudopotentiel. Les parties non locales sont négligées.

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G)e^{iG.r} \quad (5.2)$$

où $V(G)$ sont les facteurs de forme.

Les paramètres du pseudopotentiel empirique sont calculés en utilisant la méthode non linéaire des moindres carrés. Dans cette méthode tous les paramètres sont optimisés simultanément en respectant le critère de la minimisation de la moyenne de la racine carrée de l'écart de gap notée (rms).

Pour ajuster les facteurs de forme du pseudopotentiel $V_p(r)$ on utilise la structure de bande expérimentale.

L'écart (rms) des gaps d'énergies est défini par :

$$\delta = \left[\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{i,j})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

où :

$$\Delta E_{ij} = E_{exp}^{ij} - E_{cal}^{ij} \quad (5.4)$$

avec :

E_{exp}^{ij} : énergies mesurées (ou expérimentales)

E_{cal}^{ij} : énergies calculées

n : nombre des paramètres du pseudopotentiel empirique.

Le calcul s'effectue pour le $i^{\text{ème}}$ état au vecteur d'onde ($k=k_i$) et le $j^{\text{ème}}$ état ($k=k_j$) dans les m paires choisies (i,j).

La méthode des moindres carrée non linéaire exige que δ soit minimal. Une procédure d'itérations étape par étape est effectuée dans le but d'améliorer les valeurs initiales des facteurs de forme et ce jusqu'à la minimisation de δ .

Les énergies calculées sont déduites par la résolution de l'équation séculaire (5.5) et dépendent non linéairement des paramètres ajustés.

$$\det|H_{G,G'}(k) - E(k)\delta_{G,G'}| = 0 \quad (5.5)$$

Les paramètres du pseudopotentiel empirique sont déterminés en utilisant la méthode non linéaire des moindres carrés. Dans le cas de la VCA, la relation généralisée (5.6) définit les propriétés des alliages comme suit :

$$F_{A_xB_{1-x}C}(x) = xF_{AC} + (1 - x)F_{BC} \quad (5.6)$$

V.2.2- Constante de réseau :

Pour un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ [2-4] la constante de réseau (a) est donnée par la relation suivante :

$$a_{A_xB_{1-x}C}(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (5.7)$$

V.2.3- Facteurs de forme:

En s'inspirant de la relation générale (5.6) on définit les facteurs de forme comme suit :

$$V^{S,A}(G) = xV_{AC}^{S,A}(G) + (1 - x)V_{BC}^{S,A}(G) \quad (5.8)$$

Dans le cas où l'effet du désordre est pris en considération alors les facteurs de forme pour un composé ternaire sont déterminés par l'expression suivante [5] :

$$V^{S,A}(G) = xV_{AC}^{S,A}(G) + (1 - x)V_{BC}^{S,A}(G) - p[x(1 - x)]^{1/2}[V_{AC}^{S,A}(G) - V_{BC}^{S,A}(G)] \quad (5.9)$$

L'effet du désordre est représenté par le paramètre ajustable (p) :

- $p=0$ dans le cas de la VCA (sans désordre)
- $p \neq 0$ et réglable dans le cas de la VCA avec désordre (ou VCA améliorée "VCAA").

V.3- STRUCTURE DE BANDES

V.3.1- Ajustement des facteurs de forme :

En utilisant les valeurs expérimentales [6,7] nous avons calculé par simulation les facteurs de forme ajustés pour les composés binaires pris en considération. La Table 5.1 illustre les facteurs de forme ajustés des composés binaires utilisés ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, MgSe.

Table 5.1 : Facteurs de forme ajustés des composés binaires utilisés

Material	a(u.a)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
ZnS	10.224	-0.273609	0.041552	0.057521	0.207435	0.14000	0.04000
CdS	11.021	-0.381411	0.068308	-0.238828	0.311320	0.13000	0.223786
ZnSe	10.711	-0.283115	0.056426	0.033312	0.178871	0.12300	0.053152
CdSe	11.484	-0.293661	0.017887	-0.156928	0.260615	0.12000	0.152888
MgSe	11.130	-0.241454	0.026	0.05	0.15	0.089	-0.03

V.3.2- Structure de bandes d'énergie :

Les valeurs des facteurs de forme symétriques et asymétriques ajustés présentés en Table 5.1 sont exploitées en utilisant la méthode EPM pour le calcul des structures de bandes.

La figure 5.1 nous montre les structures de bandes calculées en utilisant la méthode EPM pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$.

Le maximum de la bande de valence est pris comme niveau de référence des énergies situé dans la direction de haute symétrie Γ dans la zone de Brillouin. Pour les quatre alliages ternaires étudiés nous avons choisi la concentration $x=0.5$.

Concernant l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}Se$ nous avons ajusté les facteurs de formes cités en [8] et avons pris les valeurs expérimentales des énergies données en [9]. La raison de ce choix réside dans le manque de données expérimentales dans la littérature.

Les courbes présentées en Fig.5.1a à Fig.5.1d montrent un gap direct pour les alliages ternaires étudiés $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$ puisque l'ensemble des binaires ZnS, ZnSe, CdS, CdSe et MgSe sont des composés a gap direct.

Nous avons trouvé pour les différents alliages ternaires les valeurs des gaps d'énergies suivantes : 1.14eV, 1.20eV, 3.27eV et 3.39eV respectivement pour $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ et $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$.

Nos résultats comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles [6] ont montré un bon accord.

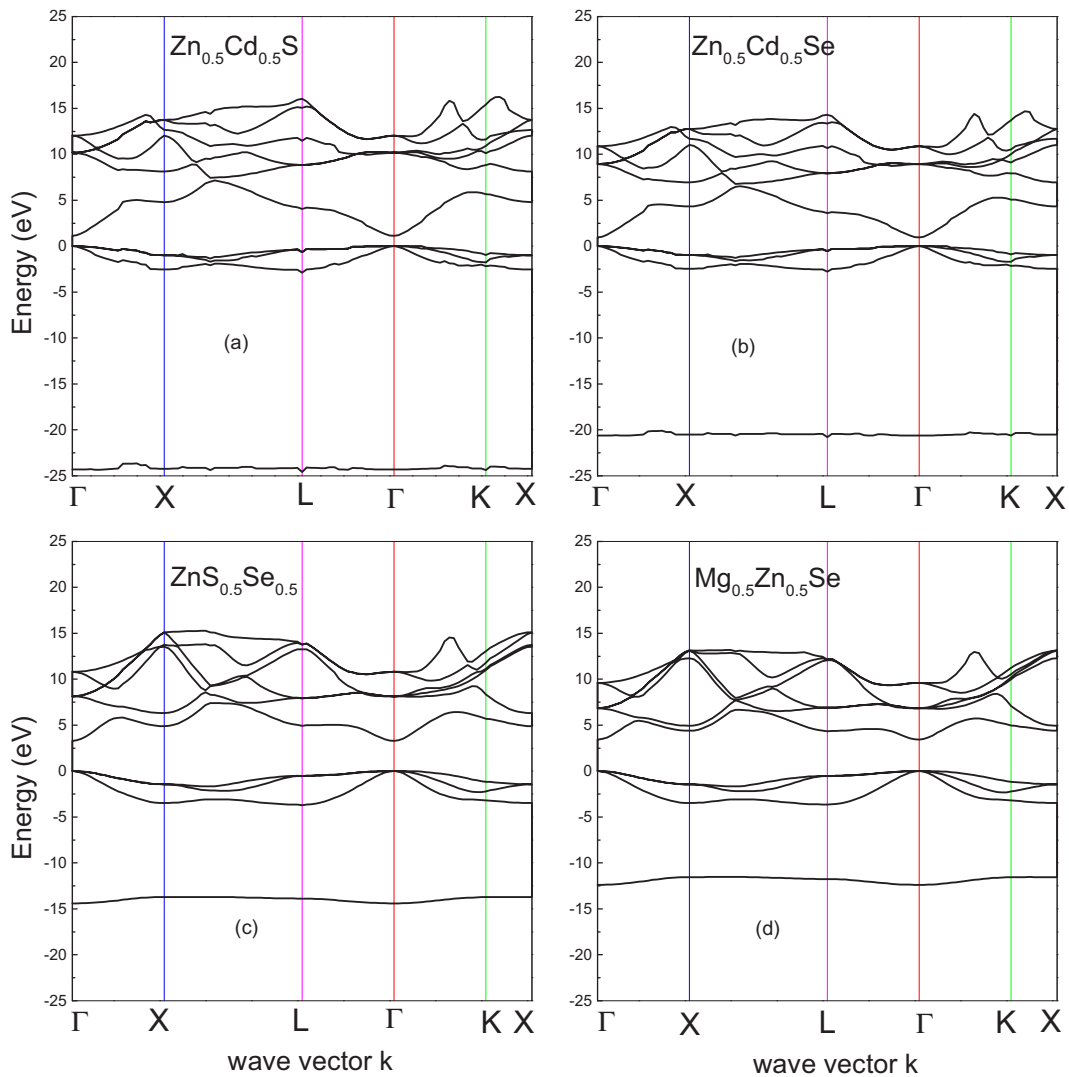


Figure 5.1 : Structure de bandes d'énergies pour les ternaires :
 (a) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$, (b) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$, (c) $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, (d) $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$

V.4- PROPRIETES ELECTRONIQUES

V.4.1- Gaps d'énergies calculés et observés

Les valeurs des facteurs de forme ajustés illustrés en Table 5.1 pour les composés binaires ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, MgSe sont utilisées pour le calcul des gaps d'énergie $E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, E_{TL} .

La Table 5.2 présente les gaps d'énergies calculés et observés [6,7,8,9] pour les composés binaires utilisés ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, MgSe.

Nous remarquons que les gaps d'énergie calculés sont en très bon accord avec ceux de l'expérience.

Table 5.2: Gaps d'énergies calculés et observés pour les composés binaires utilisés.

Material	a(u.a)	$E_{\Gamma\Gamma}$ (eV)		$E_{\Gamma X}$ (eV)		$E_{\Gamma L}$ (eV)	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
ZnS	10.224	3.51	3.70	5.23	5.20	5.28	5.30
CdS	11.021	2.69	2.50	6.00	6.00	5.67	5.60
ZnSe	10.711	2.68	2.80	4.49	4.50	4.47	4.50
CdSe	11.484	2.01	1.90	5.41	5.40	4.74	4.70
MgSe	11.130	4.21	4.21	4.13	4.05	4.19	4.19

V.4.2- Variation de l'énergie en fonction de la concentration

La variation des différents gaps d'énergie E_0 , E_g^X et E_g^L en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$) est représentée dans les Fig.5.2 à Fig.5.5 dans le cas de la VCA sans désordre ($p=0$) et de la VCA avec désordre (ou VCA améliorée "VCAA").

D'après les courbes montrées en Fig.5.2 à Fig.5.5 nous observons qu'il n'existe pas de transition entre gaps direct et indirect pour les alliages $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et ZnS_xSe_{1-x} dans l'intervalle ($0 \leq x \leq 1$).

- Pour l'alliage ternaire ZnS_xSe_{1-x} la variation des gaps augmente en fonction de la concentration x .
- Concernant les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$ et $Zn_xCd_{1-x}Se$ la variation des gaps en fonction de la concentration x diminue pour ($0 \leq x \leq 0.5$) puis augmente pour ($0 \leq x \leq 1$).
- Dans le cas de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}Se$ nous observons qu'il existe une transition entre gaps direct et indirect. Ainsi nous remarquons que le gap fondamental direct E_0 est localisé dans l'intervalle $0,00 \leq x < 0,95$ puis se modifie en gap indirect E_g^X dans l'intervalle $0,95 \leq x \leq 1,0$. La valeur du gap d'énergie correspondant à cette transition est de 4.14 eV.

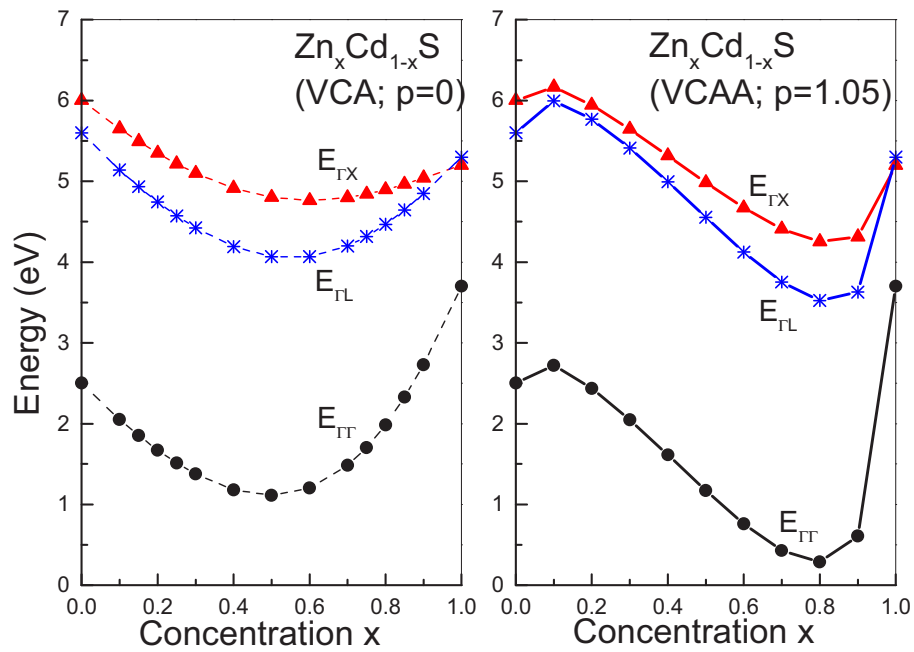


Figure 5.2 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.05$)

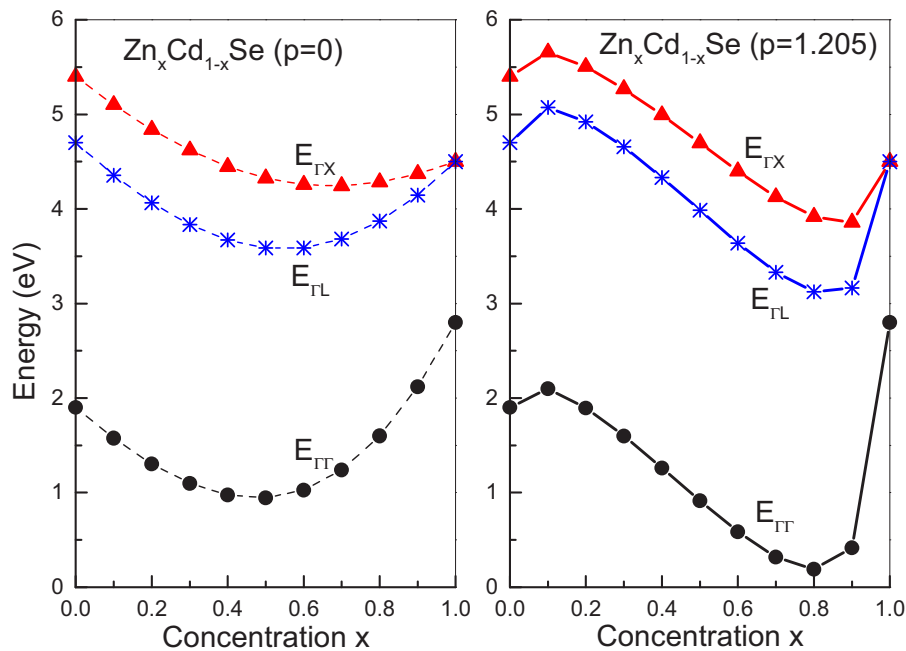


Figure 5.3 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.205$)

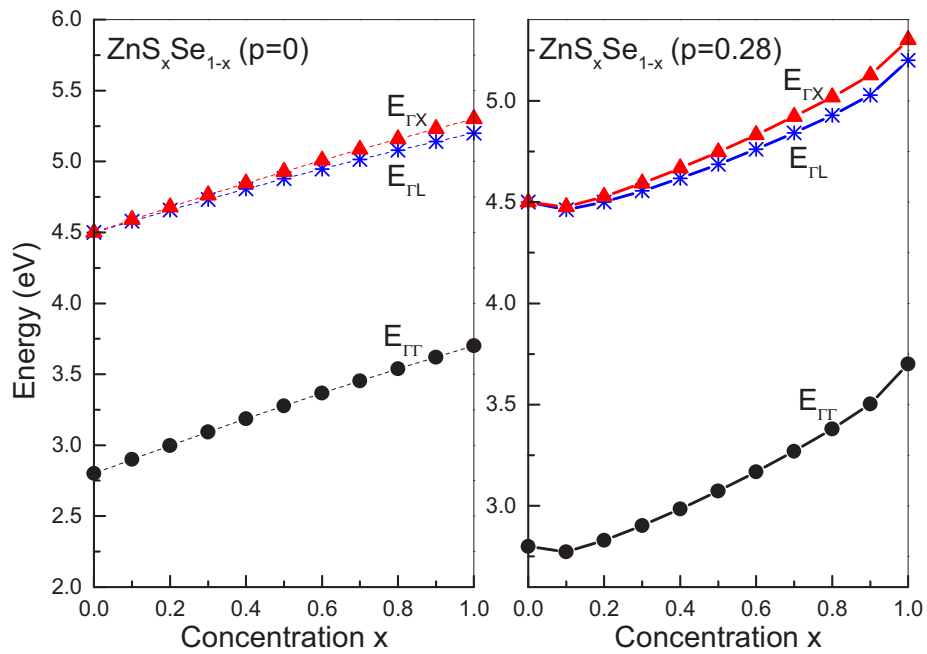


Figure 5.4 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=0.28$).

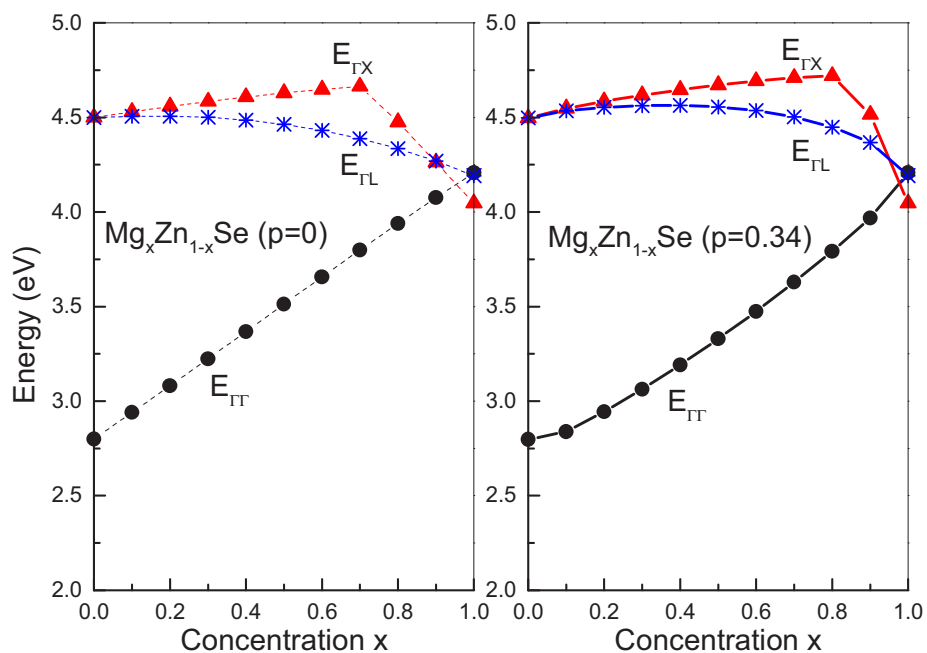


Figure 5.5 : Variation de l'énergie en fonction de la concentration x pour $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=0.34$).

V.4.3- Interpolation des courbes d'énergie (VCA) :

Les courbes illustrées en Fig.5.2 à Fig.5.5 et obtenues dans le cas de la VCA sans désordre ($p=0$), sont interpolées par des polynômes du second degré ($a+bx+cx^2$) pour les alliages ternaires pris en considération. Ceci a conduit, pour les gaps d'énergie $E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, $E_{\Gamma L}$, aux expressions suivantes :

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.695 - 7.147x + 7.964x^2 \\ E_{\Gamma X} = 6.007 - 3.969x + 3.197x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.671 - 5.928x + 5.539x^2 \end{cases} \quad VCA(p = 0) \quad (5.10)$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.016 - 4.957x + 5.628x^2 \\ E_{\Gamma X} = 5.414 - 3.415x + 2.500x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.745 - 4.326x + 4.056x^2 \end{cases} \quad VCA(p = 0) \quad (5.11)$$

$$ZnSxSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.799 + 1.010x - 0.107x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.499 + 0.816x - 0.115x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.498 - 0.917x - 0.115x^2 \end{cases} \quad VCA(p = 0) \quad (5.12)$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.793 + 1.456x - 0.035x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.403 + 1.286x - 1.556x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.493 + 0.175x - 0.470x^2 \end{cases} \quad VCA(p = 0) \quad (5.13)$$

les termes quadratiques c des polynômes représentent les bowing.

Les paramètres des bowing observés C_{exp} peuvent être exprimés par la somme de deux termes C_i et C_e où C_i est le paramètre des bowing intrinsèque du aux effets d'ordre qui existe déjà dans un alliage périodique et C_e est le paramètre des bowing extrinsèque du aux effets de désordre.

$$C_{exp} = C_i + C_e \quad (5.14)$$

V.4.4- Interpolation des courbes d'énergie (VCAA) :

Dans notre travail nous avons utilisé la VCA améliorée (VCAA) qui tient compte des effets du désordre compositionnel en variant le paramètre p .

Ainsi les courbes en Fig.5.2 à Fig.5.5 obtenues dans le cas de la VCA avec désordre (VCAA, $p \neq 0$), sont interpolées par des polynômes du second degré ($a+bx+cx^2$) pour les alliages ternaires pris en considération. Ceci a conduit, pour les gaps d'énergie $E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, $E_{\Gamma L}$, aux expressions suivantes :

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.879 - 3.698x + 0.848x^2 \\ E_{\Gamma X} = 6.257 - 2.464x + 0.077x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.996 - 2.342x + 0.725x^2 \end{cases} \quad VCAA \quad (5.15)$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.199 - 2.648x + 0.384x^2 \\ E_{\Gamma X} = 5.638 - 1.252x - 1.023x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.023 - 1.386x - 1.075x^2 \end{cases} \quad VCAA \quad (5.16)$$

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.767 + 0.292x + 0.595x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.469 + 0.137x + 0.548x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.470 + 0.274x + 0.516x^2 \end{cases} \quad VCAA \quad (5.17)$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.773 + 0.794x + 0.600x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.473 + 0.781x - 0.718x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.493 + 0.443x - 0.634x^2 \end{cases} \quad VCAA \quad (5.18)$$

Table 5.3 : Paramètres de bowing avec VCAA des alliages ternaires étudiés

	p	$E_{\Gamma\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma X}$ (eV)	$E_{\Gamma L}$ (eV)
$Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$	1.05 ^a	0.848 ^a , 0.827 ^b	0.077 ^a	0.725 ^a
$Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$	1.205 ^a	0.384 ^a , 0.387 ^b	-1.023 ^a	-1.075 ^a
$ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	0.28 ^a	0.595 ^a , 0.580 ^b , 0.46 ^d	0.548 ^a	0.516 ^a
$Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$	0.34 ^a , 0.72 ^c	0.600 ^a , 0.600 ^b , 0.4 ^c	-0.718 ^a	-0.634 ^a

^a Présent travail

^b [10]

^c [11]

^d [8]

L'effet du désordre compositionnel peut être expliqué à partir des équations (5.10) à (5.13) et des équations (5.15) à (5.18). Avec la VCA améliorée (VCAA), dans le cas de $E_{\Gamma\Gamma}$, nous résultats comparés à ceux obtenus seulement avec VCA ($p=0$), montrent que les paramètres de bowing diminuent pour $Zn_xCd_{1-x}S$ et $Zn_xCd_{1-x}Se$ d'une part et augmentent pour ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$ d'autre part. Donc la VCA améliorée (VCAA) reproduit les effets du désordre. A partir de la Table 5.3 nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

V.5 PROPRIETES OPTIQUES

V.5.1- Indice de réfraction :

L'indice de réfraction (n) est un paramètre très important associé aux interactions atomiques. Ainsi beaucoup de tentatives [12,13] ont été effectuées afin d'obtenir des relations simples entre l'indice de réfraction (n) et le gap d'énergie (E_{Γ}).

Dans ce travail nous présentons les résultats calculés pour la variation de n avec la concentration x en utilisant les trois modèles suivants : Modèle de Moss [14], modèle de Ravindra [15] et le modèle de Herve/Vandamme [16].

Le modèle de Moss est basé sur l'expression suivante :

$$n^4 E_g = k \quad (5.19)$$

où $k=108$ et E_g est le gap de la bande d'énergie E_{Γ}

Ravindra présenta la dépendance de (n) en fonction de E_g comme une forme linéaire

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (5.20)$$

Avec $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62 eV^{-1}$

Une fonction empirique de (n) a été proposée par Hervé et Vandamme comme suit :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (5.21)$$

avec $A=13.6$ eV et $B=3.4$ eV.

Dans le présent travail, en utilisant ces trois modèles, nous avons calculé la variation de l'indice de réfraction (n) avec la concentration x de l'alliage aussi bien pour la VCA ($p=0$) que pour la VCA améliorée (VCAA). Les courbes obtenues sont présentées respectivement en Fig.5.6 à Fig.5.9.

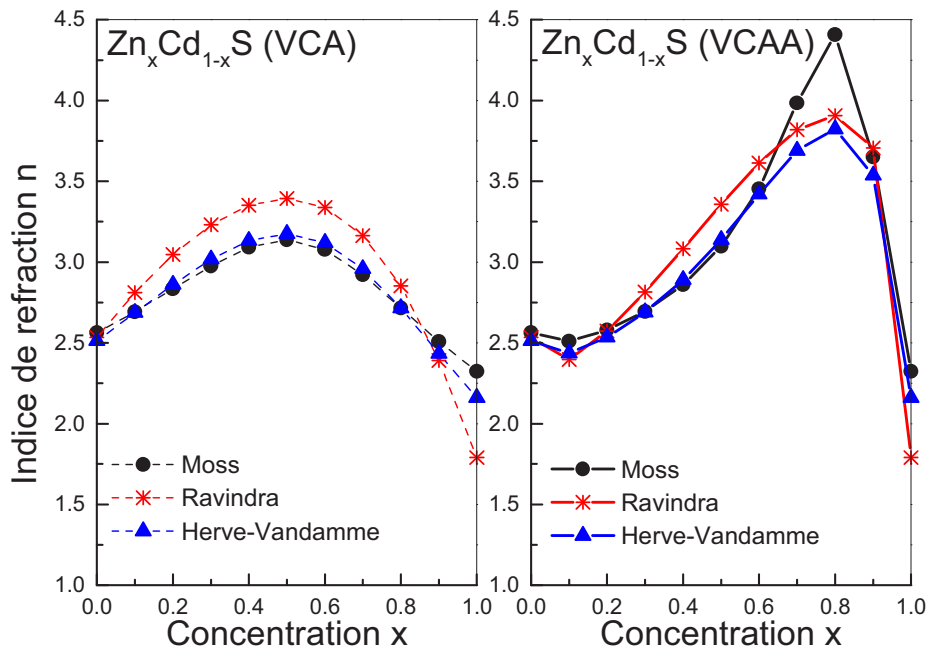


Figure 5.6 : Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration (x) pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.05$).

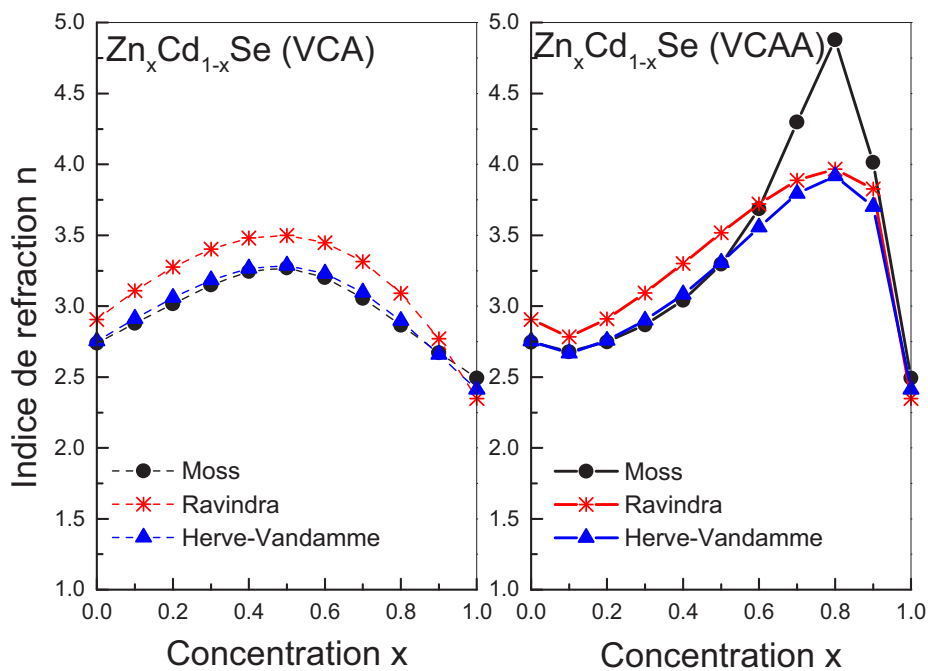


Figure 5.7 : Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration (x) pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.205$).

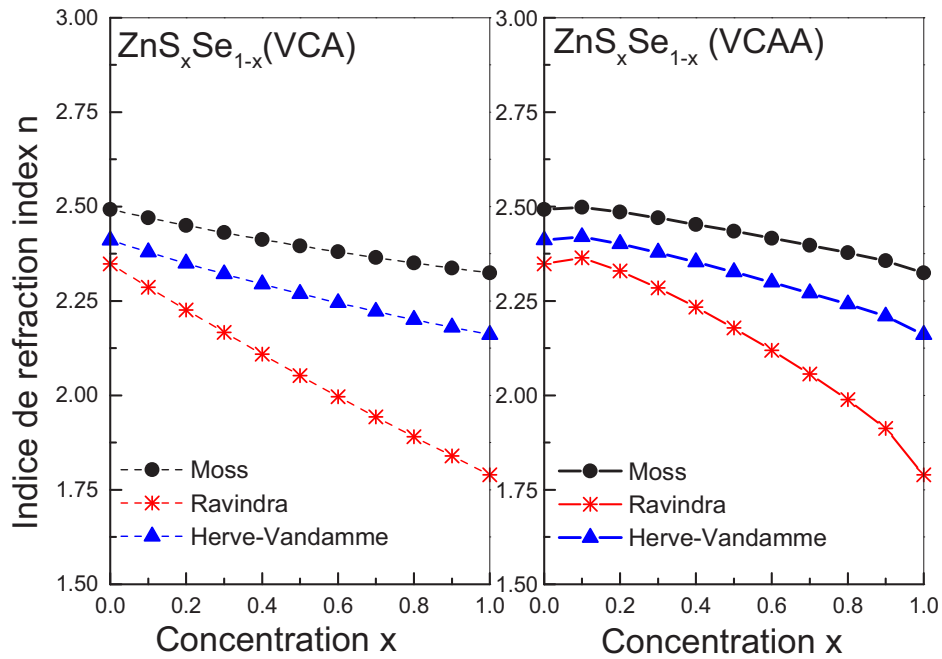


Figure 5.8 : Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration (x) pour ZnS_xSe_{1-x} (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA; p=0.28).

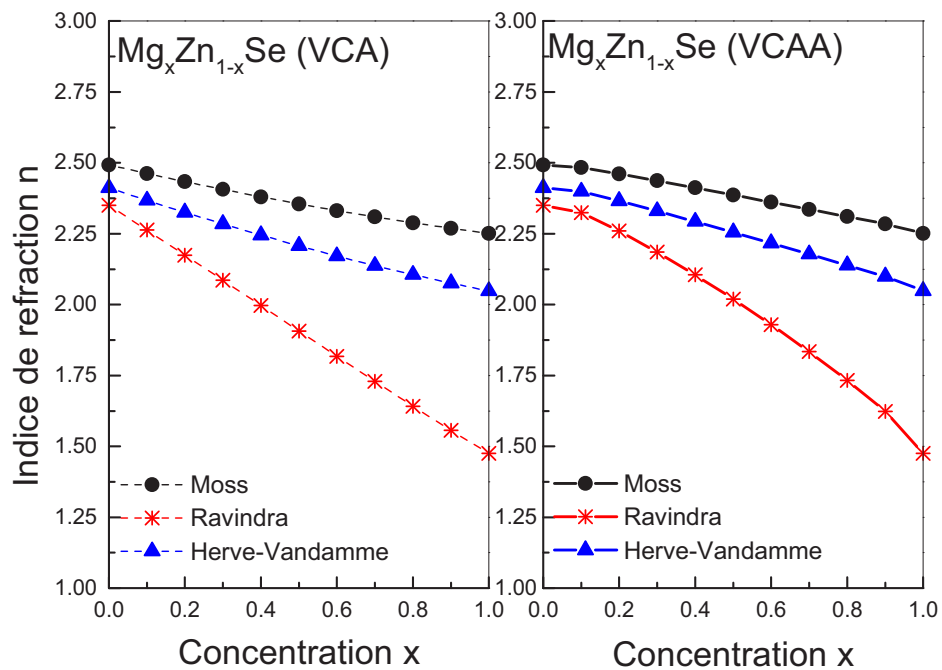


Figure 5.9 : Variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration (x) pour Mg_xZn_{1-x}Se (zb) avec VCA(p=0) et VCA Améliorée (VCAA; p=0.34).

La variation de (n) a été déterminée par interpolation des polynômes du second degré ($a+bx+cx^2$) pour les alliages ternaires pris en considération. Dans notre travail la meilleure interpolation a conduit aux expressions suivantes pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$:

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} n(x) = 2.126 + 3.960x - 2.867x^2 \text{ Moss} \\ n(x) = 2.012 + 5.237x - 4.505x^2 \text{ Ravindra} \\ n(x) = 2.104 + 3.954x - 3.132x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.22)$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} n(x) = 2.261 + 4.232x - 2.961x^2 \text{ Moss} \\ n(x) = 2.496 + 3.938x - 3.342x^2 \text{ Ravindra} \\ n(x) = 2.377 + 3.536x - 2.794x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.23)$$

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} n(x) = 2.499 - 0.073x - 0.099x^2 \text{ Moss} \\ n(x) = 2.364 - 0.144x - 0.418x^2 \text{ Ravindra} \\ n(x) = 2.421 - 0.103x - 0.155x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.24)$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} n(x) = 2.498 - 0.192x - 0.054x^2 \text{ Moss} \\ n(x) = 2.361 - 0.461x - 0.414x^2 \text{ Ravindra} \\ n(x) = 2.419 - 0.277x - 0.093x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.25)$$

La VCA améliorée (VCAA) reproduit très bien l'indice de réfraction qui présente une variation non-linéaire en fonction de la concentration x comme illustré dans les Fig.5.6 à Fig.5.9. Aussi le comportement de (n) est opposé à celui de $E_{\Gamma\Gamma}$ pour les trois modèles et pour les quatre ternaires. Ce comportement a été observé dans la majorité des composés II-VI.

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction aux points extrêmes des composés sont listés dans la Table 5.4. Un meilleur accord est observé avec les résultats obtenus par d'autres auteurs pour ZnS et ZnSe en utilisant ces trois modèles.

Table 5.4 : Indice de réfraction des binaires utilisés

	ZnS	CdS	ZnSe	CdSe	MgSe
n (Moss)	2.32 ^a , 2.32 ^b	2.12 ^a	2.49 ^a , 2.51 ^b	2.26 ^a	2.25 ^a
n (Ravindra)	1.80 ^a , 1.79 ^b	2.01 ^a	2.36 ^a , 2.42 ^b , 2.27 ^c	2.49 ^a	1.48 ^a
n (Herve-Vandamme)	2.16 ^a , 2.15 ^b	2.10 ^a	2.42 ^a , 2.48 ^b , 2.38 ^c	2.37 ^a	2.05 ^a

^a Présent travail

^b[17]

^c[7]

V.5.2- Constante diélectrique

La fonction diélectrique complexe [6] peut être utilisée pour décrire les propriétés optiques du milieu à toutes les énergies de photon $E=\hbar\omega$:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) \quad (5.26)$$

L'indice de réfraction complexe peut être aussi donné par [6] :

$$n^*(E) = n(E) + ik(E) = \varepsilon(E)^{1/2} \quad (5.27)$$

où $n(E)$ est l'indice de réfraction réel et $k(E)$ est le coefficient d'extinction.

$$\varepsilon_1(E) = n(E)^2 - k(E)^2 \quad (5.28)$$

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) \quad (5.29)$$

Les détails de données expérimentales sur la constante diélectrique statique et haute fréquence, ε_s et ε_∞ des alliages semi-conducteurs, n'ont pas été mentionnés dans la littérature.

Pour $\omega \ll \omega_0$ la constante diélectrique optique en haute fréquence est donc estimée par la relation :

$$\varepsilon_\infty = n^2 \quad (5.30)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance en ultraviolet.

Nos résultats concernant la variation de ε_∞ en fonction de la concentration x , pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} $Mg_xZn_{1-x}Se$, sont présentés dans la Table 5.5

Afin de comparer nos résultats les données fournies par la littérature sont aussi mentionnées. Un accord est observé avec les références [18,23].

Table 5.5 : Constante diélectrique pour les alliages utilisés

	ZnS	CdS	ZnSe	CdSe	MgSe
ϵ_{∞} (Moss)	11.23 ^a	3.81 ^a	6.25 ^a	4.24 ^a	5.06 ^a
ϵ_{∞} (Ravindra)	8.73 ^a	3.40 ^a	5.60 ^a	5.84 ^a	2.19 ^a
ϵ_{∞} (Hervé-Vand.)	9.25 ^a ,4.72 ^b ,5.1 ^c	3.91 ^a	5.86 ^a ,5.84 ^b ,5.4 ^c	5.24 ^a	4.2 ^a
Others	/-	/-	/-	4.11 ^d ,5.05 ^e ,4.89 ^f	1.98 ^d ,3.8 ^g

^a Présent travail; ^b[18]; ^c[19] ^d[20] ; ^e[21] ; ^f[22]; ^g[23]

La variation de la constante diélectrique optique haute fréquence pour les alliages concernés est illustrée respectivement en Fig.5.10 à Fig.5.13.

La variation de ϵ_{∞} a été déterminée par interpolation des polynômes du second degré ($a+bx+cx^2$) pour les alliages ternaires pris en considération. Dans notre travail la meilleure interpolation a conduit aux expressions suivantes pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$:

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\infty}(x) = 3.814 + 24.270x - 16.855x^2 \text{ Moss} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 3.40 + 29.982x - 24.647x^2 \text{ Ravindra} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 3.914 + 22.791x - 17.450x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.31)$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\infty}(x) = 4.246 + 27.960x - 18.622x^2 \text{ Moss} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.845 + 24.838x - 20.406x^2 \text{ Ravindra} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.246 + 21.703x - 16.628x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.32)$$

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\infty}(x) = 6.249 - 0.385x - 0.455x^2 \text{ Moss} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.608 - 0.913x - 1.467x^2 \text{ Ravindra} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.865 - 0.537x - 0.652x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.33)$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_{\infty}(x) = 6.242 - 0.973x - 0.201x^2 \text{ Moss} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.600 - 2.555x - 0.865x^2 \text{ Ravindra} \\ \epsilon_{\infty}(x) = 5.857 - 1.375x - 0.285x^2 \text{ Hervé - Vand.} \end{cases} \quad (5.34)$$

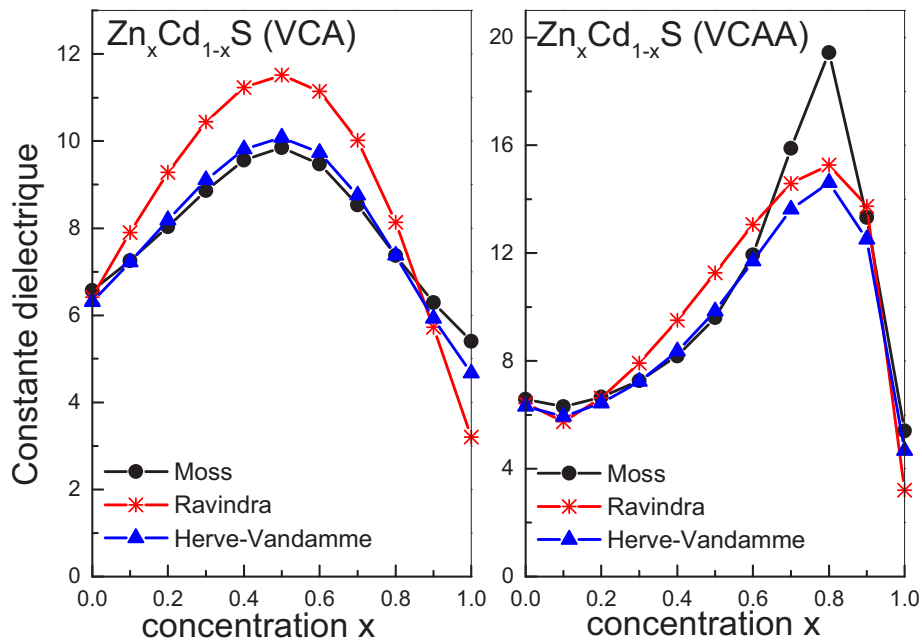


Figure 5.10 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la concentration (x) pour $Zn_xCd_{1-x}S$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.05$).

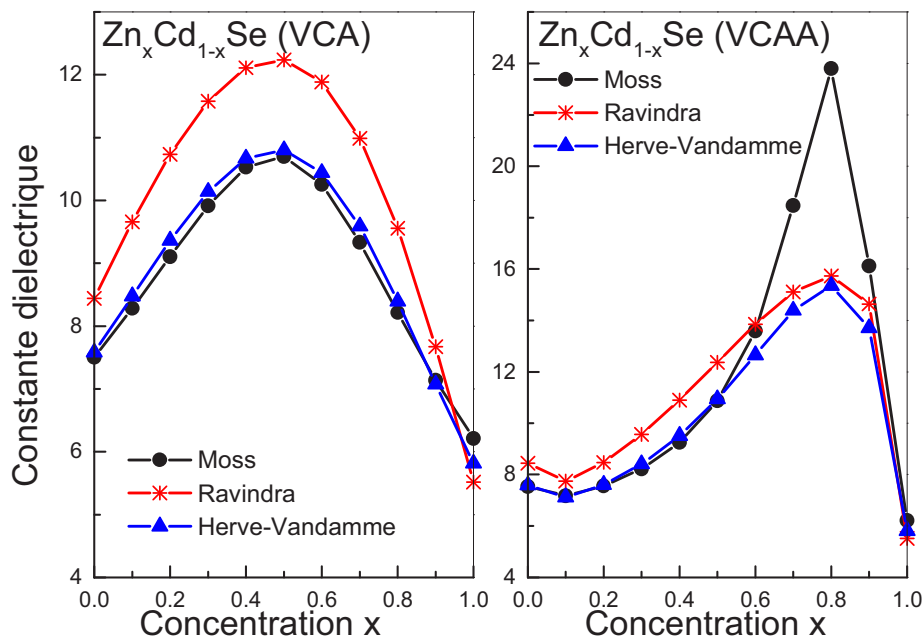


Figure 5.11 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la concentration (x) pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=1.205$).

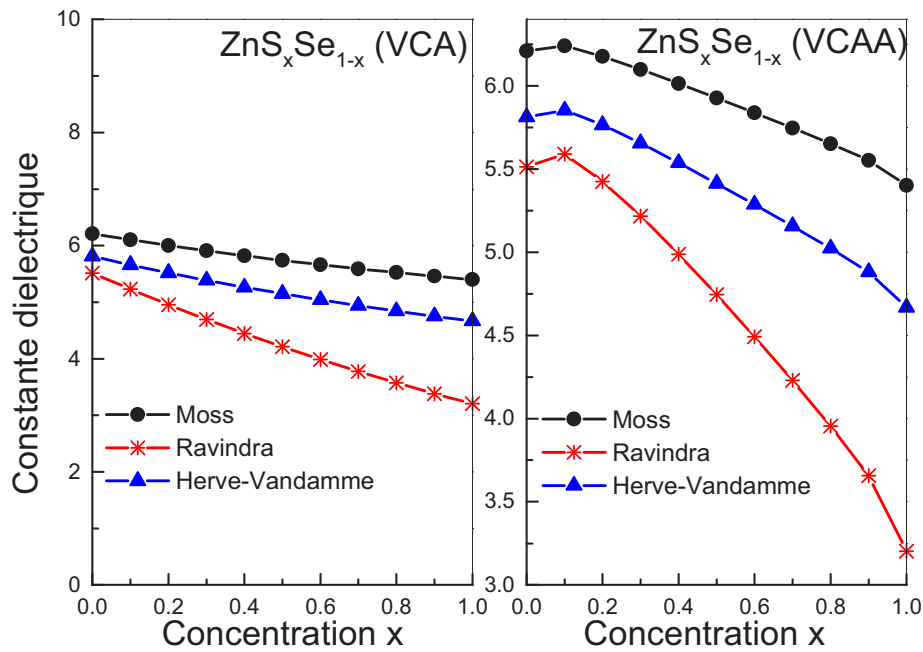


Figure 5.12 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la concentration (x) pour ZnS_xSe_{1-x} (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=0.28$).

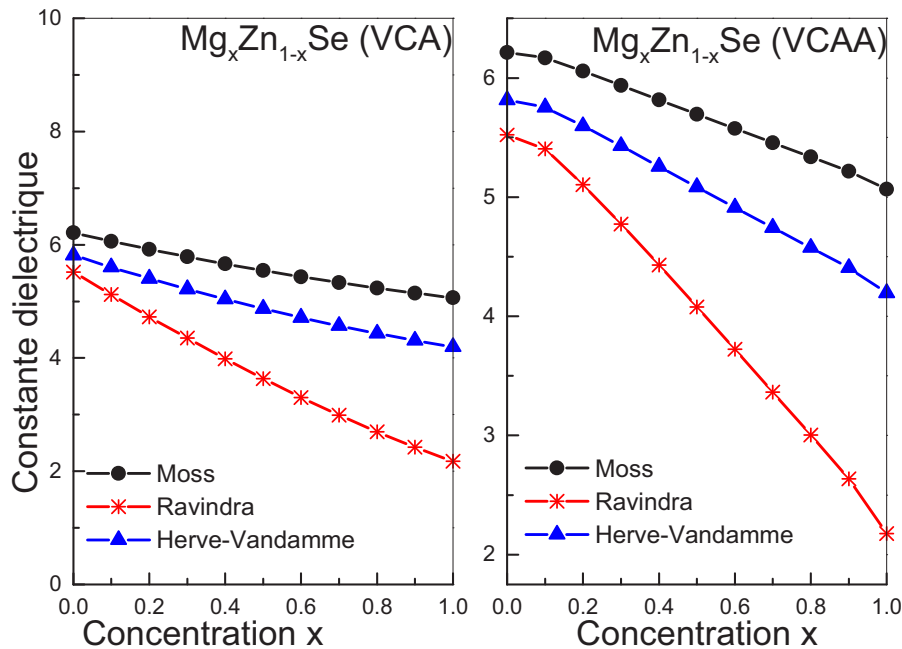


Figure 5.13 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la concentration (x) pour $Mg_xZn_{1-x}Se$ (zb) avec VCA($p=0$) et VCA Améliorée (VCAA; $p=0.34$).

CONCLUSION

Dans notre travail la méthode (EPM) avec l'approximation virtuelle du cristal (VCA) est employée pour calculer les propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$. Les structures de bande et les gaps d'énergies sont calculés en utilisant la VCA qui incorpore le désordre compositionnel comme potentiel effectif.

Les structures de bande pour les alliages $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et ZnS_xSe_{1-x} montrent un gap direct pour toutes les concentrations excepté l'alliage $Mg_xZn_{1-x}Se$ qui présente un croisement gap direct, gap indirect.

Egalement la variation de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique en fonction de la concentration a été calculée pour chaque alliage ternaire. Ces paramètres se sont avérés dépendre non-linéairement avec la concentration de l'alliage. Une comparaison détaillée de nos résultats avec les données expérimentales et les travaux d'autres auteurs a mené à une bonne concordance.

REFERENCES

- [1] M.L. Cohen and J.R. Chelikowski, "Electronic structure and optical properties of semiconductors", Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [2] A.F. Wright, J.S. Nelson, Appl. Phys. Lett. 66, 3465 (1995).
- [3] N. Dai, F. Brown, R.E. Doezema, S.J. Chung, K.J. Goldammer, M.B. Santos, Appl. Phys. Lett. 73, 3132 (1998).
- [4] M. Wada, S. Araki, T. Kudou, T. Umezawa, S. Nakajima, T. Ueda, Appl. Phys. Lett. 76, 2722 (2000).
- [5] S.J. Lee, T.S. Kown, K. Nahm and C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2, 3253 (1990)
- [6] S., Adachi *Properties of semiconductor alloys*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [7] A. Boukortt, B. Abbar, H. Abid, M. Sehil, Z. Bensaad, B. Soudini, *Materials chemistry and physics*, 82 (2003), 911.
- [8] Z. Charifi, Z. Baaziz, N. Bouarissa, *Materials chemistry and physics*, 84 (2004), 273.
- [9] K. Teo, Y. Feng, M. LI, T. Chong, J. Xia, *Semiconductor Science and Technology*, 9 (1994) 349.
- [10] T. Bergstresser, M. L. Cohen, *Physical Review*, 164 (1967), 1069.

- [11] M. Caid, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, S. Bin Omran, D. Vashney, B. Abidri, N. Benkhattou, A. Chahed, O. Benhellal, *Materials Science-Poland*, 34 (2016), 115.
- [12] Ruoff A., *Mater Res Soc Symp Proc*, (1984), 287.
- [13] R. Reddy, S. Anjaneyulu, C. Sarma, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54 (1993), 635.
- [14] Moss T., *Proceedings of the Physical Society B*, 63 (1950), 167.
- [15] Ravindra N., Srivastava V., *Infrared Physics*, 19 (1979), 603.
- [16] P. Herve, L. Vandamme, *Infrared physics & technology*, 35 (1994), 609.
- [17] K. Benkabou, F. Aoumeur., H. Abid, N. Amrane, *physica b: Condensed Matter*, 337 (2003), 147.
- [18] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa, *Solid State-Electr.* 47, 1335 (2003).
- [19] S. Ozaki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7470
- [20] D. Bensaid, M. Ameri, M. EL Hanani, Y. Azaz, M. Bendouma, Y. AL-Douri, I. Ameri, *Materials Science-Poland*, 32 (2014), 719.
- [21] T. M. Bieniewski, S. J. Czyzak, *J. Opt. Am.*, 53 (1963), 496.
- [22] M. Z. Huang, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 47 (1993), 9449.
- [23] F. Kootstra, P. L. DE Boeij, J. G. Snijders, *Phys. Rev. B*, 62 (2000), 7071.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Durant ces dernières années les alliages semi-conducteurs à grand gap ont suscité beaucoup d'intérêts pour leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques. Une importance particulière a été consacrée dans la littérature aux composés semiconducteurs II-VI grâce à leur utilisation dans la fabrication des circuits optoélectroniques.

Les propriétés électroniques de quelques alliages semiconducteurs ont été calculées afin de fournir plus d'informations pour la connaissance de futurs concepts et applications des dispositifs. Théoriquement, différentes méthodes ont été utilisées pour le calcul des propriétés de ces alliages.

Plusieurs auteurs ont utilisé le principe du pseudopotentiel. Ainsi en se basant sur ce principe, les propriétés électroniques de l'alliage zinc-blende ZnMgZe ont été prédites et avec le même modèle les structures de bandes électroniques des quaternaires CdZnSSe et ZnMgSSe ont été calculées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces matériaux.

Il s'est avéré que la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) est parmi les méthodes les plus fiables pour le calcul des structures de bandes. Ce mérite nous a permis d'appliquer le principe du pseudopotentiel pour modéliser les paramètres physiques de quelques alliages II-VI.

L'objectif de notre travail est l'utilisation de la méthode (EPM) avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) pour calculer les propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$. Les structures de bande et les gaps d'énergies sont calculés en utilisant la VCA qui incorpore le désordre compositionnel comme potentiel effectif. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par les études théoriques et travaux expérimentaux existants sur ces alliages.

Les courbes présentées dans nos résultats montrent un gap direct pour les alliages ternaires étudiés $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$ puisque l'ensemble des binaires ZnS, ZnSe, CdS, CdSe et MgSe sont des composés à gap direct. Nous avons trouvé pour les différents alliages ternaires les valeurs des gaps d'énergies suivantes : 1.14eV, 1.20eV, 3.27eV et 3.39eV respectivement pour $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ et $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$. Nos résultats comparés avec les données théoriques et expérimentales disponibles ont montré un bon accord.

D'après les courbes illustrant les différents gaps d'énergie E_0 , E_g^X et E_g^L nous observons qu'il n'existe pas de transition entre gaps direct et indirect pour les alliages $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et ZnS_xSe_{1-x} dans l'intervalle ($0 \leq x \leq 1$).

Les différents gaps d'énergie E_0 , E_g^X et E_g^L augmentent en fonction de la concentration pour les alliages $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et ZnS_xSe_{1-x} dans l'intervalle ($0 \leq x \leq 1$).

Concernant les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$ et $Zn_xCd_{1-x}Se$ la variation des gaps en fonction de la concentration x diminue pour ($0 \leq x \leq 0.5$) puis augmente pour ($0 \leq x \leq 1$). Pour l'alliage ternaire ZnS_xSe_{1-x} la variation des gaps augmente en fonction de la concentration x . Concernant les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$ et $Zn_xCd_{1-x}Se$ la variation des gaps en fonction de la concentration x diminue pour ($0 \leq x \leq 0.5$) puis augmente pour ($0 \leq x \leq 1$).

Dans le cas de l'alliage ternaire $Mg_xZn_{1-x}Se$ nous observons qu'il existe une transition entre gaps direct et indirect. Ainsi nous remarquons que le gap fondamental direct E_0 est localisé dans l'intervalle $0,00 \leq x < 0,95$ puis se modifie en gap indirect E_g^X dans l'intervalle $0,95 \leq x \leq 1,0$. La valeur du gap d'énergie correspondant à cette transition est de 4.14 eV.

Dans notre travail nous avons utilisé la VCA améliorée (VCAA) qui tient compte des effets du désordre compositionnel en variant le paramètre p . Nous avons interpolé les courbes obtenues pour les ternaires pris en considération.

Avec la VCA améliorée (VCAA), dans le cas de E_{IT} , nous résultats comparés à ceux obtenus seulement avec VCA ($p=0$), montrent que les paramètres de bowing diminuent pour $Zn_xCd_{1-x}S$ et $Zn_xCd_{1-x}Se$ d'une part et augmentent pour ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$ d'autre part. Donc la VCA améliorée (VCAA) reproduit les effets du désordre. A partir de nos calculs nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles.

La fonction diélectrique complexe étant utilisée pour décrire les propriétés optiques, ainsi nous étudié la variation de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique en fonction de la concentration pour chaque alliage ternaire.

Dans le présent travail, en utilisant respectivement les modèles de Moss, de Ravindra et celui de Herve/Vandamme, nous avons calculé la variation de l'indice de réfraction (n) avec la concentration x de l'alliage aussi bien pour la VCA ($p=0$) que pour la VCA améliorée (VCAA).

D'après les courbes obtenues nous concluons que la VCA améliorée (VCAA) reproduit très bien l'indice de réfraction qui présente une variation non-linéaire en fonction de la concentration x . Aussi le comportement de (n) est opposé à celui de E_{IT} dans le cas des trois modèles et pour les quatre ternaires. Ce

comportement a été observé dans la majorité des composés II-VI. Les valeurs calculées de l'indice de réfraction aux points extrêmes des composés montrent un meilleur accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs pour ZnS et ZnSe en utilisant ces trois modèles.

La variation de la constante diélectrique optique haute fréquence (ϵ_{∞}) en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} $Mg_xZn_{1-x}Se$, a été étudiée. Nos résultats ont été comparés avec les données fournies par la littérature et un accord a été observé.

Les paramètres optiques étudiés se sont avérés dépendre non-linéairement avec la concentration de l'alliage. Les comparaisons détaillées de nos résultats avec les données expérimentales et les travaux d'autres auteurs a mené à une bonne concordance.

PUBLICATION

Electronic and optical properties of ternary alloys $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$

K. BENCHIKH*, H. ABID, M. BENCHEHIMA

Applied Materials Laboratory, Djillali Liabes University, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

The empirical pseudopotential method (EPM) within the virtual crystal approximation (VCA) is used to calculate the electronic and optical properties of ternary alloys $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$. The alloy band structures and energy gaps are calculated using VCA which incorporates the compositional disorder as an effective potential. The calculated band structures for the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ alloys show a direct band gap in the whole range of the concentration except for the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ alloy which presents a crossover from the direct gap to the indirect one. Also the dependence of the refractive index on the concentration is calculated for each ternary alloy. This parameter is found to depend nonlinearly on the alloy concentration. A detailed comparison of our results with experimental data and works of other authors has led to a good agreement.

Keywords: *electronic properties; pseudopotential; alloys; zinc-blende; VCA*

© Wrocław University of Science and Technology.

1. Introduction

A particular attention has been devoted in the literature to the wide-gap semiconductor alloys for applications in the fields of optical devices technology [1, 2]. Several authors have investigated different kinds of materials in order to search for the desired parameters, such as band-gap, lattice constant, dielectric constant and carrier mobility [3–6]. In recent years, the wide gap II-VI semiconductor compounds have attracted much interest for their applications in optoelectronic devices.

Various methods for fabricating chemical compound semiconductor nanostructures have been used. For II-VI compounds, especially of ZnSe, ZnS and their alloys, the epitaxial layers were grown on substrates by the metalorganic chemical vapor deposition method (MOCVD). The surface morphology and crystalline quality of these materials can be improved by a suitable choice of source compounds and by matching the lattice parameters of the epitaxial layer to the substrate [2, 7].

Electronic properties of some ternary semiconductor alloys have been computed in order to provide more information and knowledge about future device concepts and applications. Different theoretical methods have been used for the calculation of the properties of these alloys. The full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT) has been used to study the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of ZnSSe ternary alloys [8]. Ab initio pseudopotential calculations have been performed to study the structural properties of compounds based on elements such as Mg and Zn and the stability of MgSe–ZnSe ordered superlattices [9]. A study of the structural, electronic and optical properties of (BeTe/ZnSe) superlattices has been performed using the full potential linear muffin-tin orbital method (FP-LMTO) [10]. This method has also been used in order to investigate optoelectronic nature of MgCdSe alloys [11]. The electronic and optical properties of ZnS, ZnSe, CdS, CdSe and their alloy ZnCdSSe have been investigated using the empirical pseudopotential method (EPM) [12]. Also, with this method, the form factors and band structures for CdSe, CdS

*E-mail: k_benchikh2002@yahoo.fr

and ZnS have been determined [13]. Based on the pseudopotential scheme, the electronic properties of zinc-blende ZnMgSe alloys have been predicted [14]. Within the same empirical pseudopotential model, the electronic band structures of quaternary alloys CdZnSSe [15] and ZnMgSSe [16] have been calculated to study the structural, electronic and optical properties of these materials.

The empirical pseudopotential method (EPM) has been proven to be one of the most reliable methods for calculation of the band structures of semiconductors. In the EPM, the actual atomic potential is replaced by a pseudopotential and a group of atomic form factors are adjusted so that the calculations produced the energy bands as accurately as possible in the whole composition range in accordance with the existing experimental data.

The aim of this work is the study of electronic and optical properties of ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$ using the EPM method within the virtual crystal approximation (VCA) in order to complete the existing experimental and theoretical works on these alloys.

2. Computational method

In the EPM the empirical pseudopotential parameters (EPP) are considered as a superposition of pseudo-atomic potentials in the form:

$$V(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (1)$$

where V_L and V_{NL} are local and non-local parts, respectively. In these calculations the non-local parts are not taken into account. We consider the Fourier components of $V_L(r)$ as the local EPPs. The used pseudopotential Hamiltonian is described by the following expression:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_L(r) \quad (2)$$

where $V_L(r)$ is the pseudopotential which can be expanded in the reciprocal lattice vectors G . For a binary compound the expansion is written in two elements, which are symmetrical and asymmetrical

with respect to an interchange of two atoms about their mid-point [9]:

$$V_L(r) = \sum_G [S^S(G)V^S(G) + iS^A(G)V^A(G)] \exp(iGr) \quad (3)$$

where $S(G)$ and $V(G)$ represent the structure and form factors, respectively.

The EPPs are determined by the nonlinear method of the least-squares where all parameters are simultaneously calculated under a defined criterion of minimizing the RMS deviation. The normal conditions are used for the experimental electronic band structure data. The nonlinear least-squares method requires that the RMS variation of the calculated level spacing (LSs) from the experimental ones, defined by:

$$\delta = \left(\frac{\sum_{(i,j)}^m (\Delta E^{(i,j)})^2}{m - N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

was a minimum where:

$$\Delta E^{(i,j)} = E_{\text{exp}}^{(i,j)} - E_{\text{calc}}^{(i,j)}$$

Here, $E_{\text{exp}}^{(i,j)}$ and $E_{\text{calc}}^{(i,j)}$ are the observed and calculated LSs concerning the i -th state at the wave vector $k = k_i$ and the j -th at $k = k_j$, respectively, in the m cosen pairs (i,j) , while N is the number of EPPs. The energies obtained by solving the EPP secular equation are nonlinear functions of EPPs. The parameters starting values are improved step by step by iteration until δ is minimized. Let us denote the parameters by P_u ($u = 1, 2, \dots, N$) and write $P_u(n+1) = P_u(n) + \Delta P_u$, where $P_u(n)$ defines the value at the n -th iteration. The corrections ΔP_u are calculated at once by solving a system of linear equations:

$$\begin{aligned} \sum_{u=1}^N \left[\sum_{(i,j)}^m (Q_u^i - Q_u^j)(Q_{u'}^i - Q_{u'}^j) \right] \Delta P_u & \quad (5) \\ = \sum_{(i,j)}^m \left[E_{\text{exp}}^{(i,j)} - E_{\text{calc}}^{(i,j)}(n) \right] (Q_{u'}^i - Q_{u'}^j) & \\ u' = (1, 2, \dots, N) & \end{aligned}$$

where $E_{\text{calc}}^{(i,j)}(n)$ is the value at the n -th iteration. Q_u is given by:

$$Q_u^j = \sum_{q,q'} [C_q^j(k_i)]^* \left(\frac{\partial H(k_i)}{\partial P_u} \right)_{q,q'} C_{q'}^j(k_i) \quad (6)$$

Here, $H(k_i)$ is the pseudohamiltonian matrix at $k = k_i$ in the plane wave representation and the i -th pseudowavefunction at $k = k_i$ is expanded as:

$$\psi_{k_i}^i(r) = \sum_q C_q^i(k_i) \exp[i(k_i + k_q)r] \quad (7)$$

where k_q is the reciprocal lattice vector. In equation 5 we can see that all of the parameters are computed automatically in an interdependent way. The lattice constant parameter of the ternary alloy $A_{1-x}B_xC$ is calculated via the Vegard's rule as:

$$a(x) = (1-x)a_{BC} + xa_{AC} \quad (8)$$

where a_{AC} and a_{BC} are the lattice constants of the parent binaries AC and BC, respectively. The alloy potential is calculated using the VCA, with the compositional disorder incorporated as an effective periodic potential:

$$V_{alloy}(r) = (1-x)V_{BC}(r) + xV_{AC}(r) - p[x(1-x)]^{1/2}[V_{AC}(r) - V_{BC}(r)] \quad (9)$$

where p is a parameter to be adjusted. We have used this potential for our alloy system over various compositions by changing p until an agreement with experiments was obtained.

3. Results and discussion

3.1. Electronic properties

In order to derive an accurate alloy band structure, we must begin from a realistic band structure of the ternaries under study. The adjusted pseudopotential form factors for binary parent compounds ZnS, ZnSe, CdS, CdSe and MgSe used in our calculation are listed in Table 1. In addition, the calculated and experimental energy gaps for the mentioned binary compounds are collected in Table 2 and show a reasonable agreement.

For MgSe we have adjusted the form factors reported in the literature [14] and taken the experimental energy values given in the literature [16]. The reason of this choice is the lack of experimental data in the literature. The energy band structures computed within EPM for the following ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$ are, respectively, shown in Fig. 1.

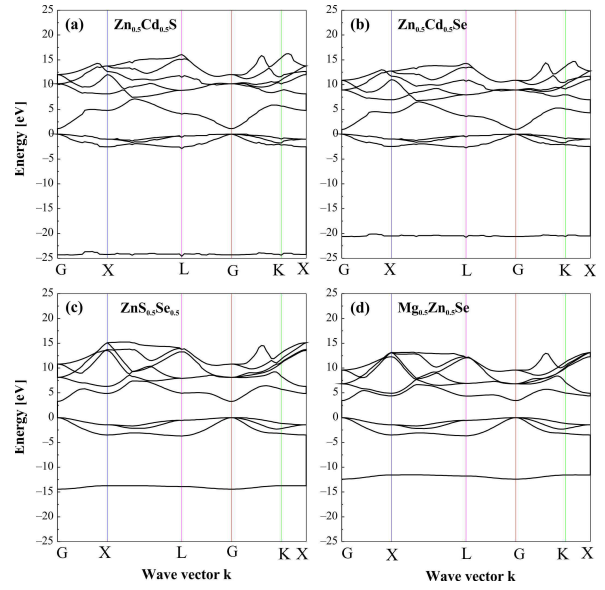


Fig. 1. Electronic band structure in zinc-blende (zb) phase for: (a) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, (b) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, (c) $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$, (d) $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$.

In the present work the concentration $x = 0.5$ is chosen for all ternary alloys. The reference energy level is the top of the valence band assumed as zero energy and situated at the Γ symmetry direction of the first Brillouin zone. The curves in Fig. 1 exhibit a direct gap for the studied ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$ since the binaries ZnS, ZnSe, CdS, CdSe and MgSe are both direct gap compounds. We have found for the different ternary alloys the following energy gap values of 1.14 eV, 1.20 eV, 3.27 eV and 3.39 eV for $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ and $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Se$, respectively. Our results have been compared with the available experimental and theoretical data and have shown a good agreement [2].

The variation of the energy gaps ($E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, $E_{\Gamma L}$) versus the concentration x calculated within VCA only ($p = 0$) for the ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$ is presented in Fig. 2 to Fig. 5, respectively.

Referring to Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4, we observe that the ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ and ZnS_xSe_{1-x} have a direct band gap for all concentrations x ($0 \leq x \leq 1$).

Table 1. Adjusted form factors (in Ry) for the studied binaries.

Material	V_S (3)	V_S (8)	V_S (11)	V_A (3)	V_A (4)	V_A (11)
ZnS	-0.273609	0.041552	0.057521	0.207435	0.14000	0.04000
CdS	-0.381411	0.068308	-0.238828	0.311320	0.13000	0.223786
ZnSe	-0.283115	0.056426	0.033312	0.178871	0.12300	0.053152
CdSe	-0.293661	0.017887	-0.156928	0.260615	0.12000	0.152888
MgSe	-0.241454	0.026	0.05	0.15	0.089	-0.03

Table 2. Calculated and experimental energy gaps for the binary compounds.

Material	a [a.u.]	$E_{\Gamma\Gamma}$ [eV]		$E_{\Gamma X}$ [eV]		$E_{\Gamma L}$ [eV]	
		Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
ZnS	10.224 ^d	3.51 ^a	3.70 ^b	5.23 ^a	5.20 ^b	5.28 ^a	5.30 ^b
CdS	11.021 ^d	2.69 ^a	2.50 ^b	6.00 ^a	6.00 ^b	5.67 ^a	5.60 ^b
ZnSe	10.711 ^d	2.68 ^a	2.80 ^b	4.49 ^a	4.50 ^b	4.47 ^a	4.50 ^b
CdSe	11.484 ^d	2.01 ^a	1.90 ^b	5.41 ^a	5.40 ^b	4.74 ^a	4.70 ^b
MgSe	11.130 ^d	4.21 ^a	4.21 ^c	4.13 ^a	4.05 ^c	4.19 ^a	4.19 ^c

^athis work, ^b[12], ^c[16], ^d[2]

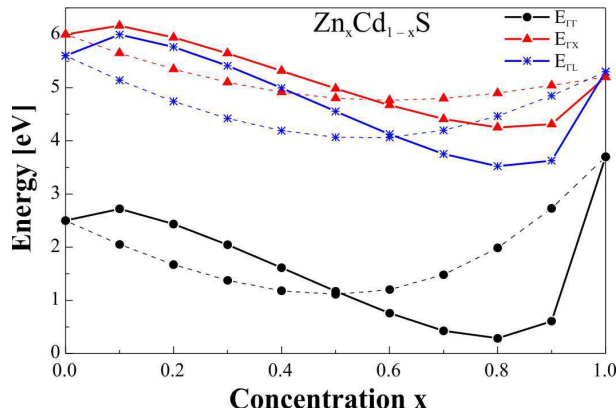


Fig. 2. Variation of energy gap with concentration for $Zn_xCd_{1-x}S$ in zb phase, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

For ternary alloy ZnS_xSe_{1-x} the variation of the gaps increases with the x concentration. In the case of ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$ and $Zn_xCd_{1-x}Se$, the variation of the gaps decreases with the x concentration for ($0 \leq x \leq 0.5$) and increases for ($0.5 < x \leq 1.0$) showing a bowing. For ternary alloy $Mg_xZn_{1-x}Se$, Fig. 5 shows a crossover from the direct gap to the indirect one. The energy gap

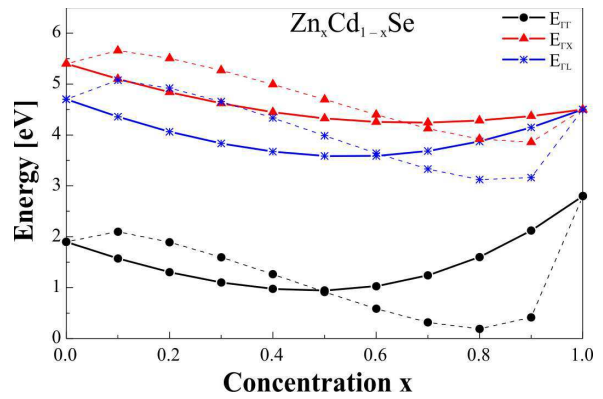


Fig. 3. Variation of energy gap with concentration for $Zn_xCd_{1-x}Se$ in zb phase, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

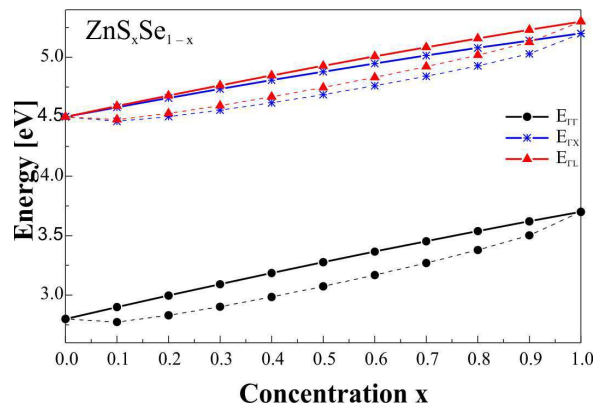


Fig. 4. Variation of energy gap with concentration for ZnS_xSe_{1-x} in zb phase, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

of this crossover is 4.14 eV which corresponds to the concentration $x = 0.95$.

A quadratic fit of the obtained curves within VCA ($p = 0$), yields the following polynomial expressions of the three energy gaps $E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, $E_{\Gamma L}$ for the ternary alloys of interest:

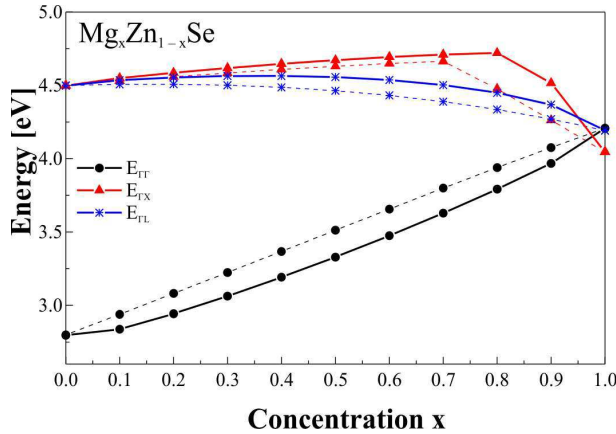


Fig. 5. Variation of the energy gap with concentration for $Mg_xZn_{1-x}Se$ in zb phase, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \quad (10)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.695 - 7.147x + 7.964x^2 \\ E_{\Gamma X} = 6.007 - 3.969x + 3.197x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.671 - 5.928x + 5.539x^2 \end{cases} \text{VCA (p = 0)}$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \quad (11)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.016 - 4.957x + 5.628x^2 \\ E_{\Gamma X} = 5.414 - 3.415x + 2.500x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.745 - 4.326x + 4.056x^2 \end{cases} \text{VCA (p = 0)}$$

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \quad (12)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.799 + 1.010x - 0.107x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.499 + 0.816x - 0.115x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.498 - 0.917x - 0.115x^2 \end{cases} \text{VCA (p = 0)}$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \quad (13)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.793 + 1.456x - 0.035x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.403 + 1.286x - 1.556x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.493 + 0.175x - 0.470x^2 \end{cases} \text{VCA (p = 0)}$$

The results for the energy gap curves presented in Fig. 2 to Fig. 5 show clearly that without the disorder potential ($p = 0$) the EPP approach within the VCA does not produce the true band gap bowing.

The observed bowing parameters C_{exp} can be estimated by the sum of two terms C_i and C_e where C_i is the intrinsic bowing parameter due to order effects which exist already in a fictitiously periodic alloy, and C_e is the extrinsic bowing parameter due to disorder effects:

$$C_{exp} = C_i + C_e \quad (14)$$

Our treatment is extended through the use of the improved VCA which takes into account the effects of the compositional disorder by tuning the p parameter. The computed curves within the improved VCA are shown in Fig. 2 to Fig. 5 for ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$, respectively.

After a least-squares fit the resulted curves show sublinearity, yielding the quadratic terms presented as the bowing parameters in Table 3 and the following relations of the energy gaps:

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \quad (15)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.879 - 3.698x + 0.848x^2 \\ E_{\Gamma X} = 6.257 - 2.464x + 0.077x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.996 - 2.342x + 0.725x^2 \end{cases} \text{improved VCA}$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \quad (16)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.199 - 2.648x + 0.384x^2 \\ E_{\Gamma X} = 5.638 - 1.252x - 1.023x^2 \\ E_{\Gamma L} = 5.023 - 1.386x - 1.075x^2 \end{cases} \text{improved VCA}$$

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \quad (17)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.767 + 0.292x + 0.595x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.469 + 0.137x + 0.548x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.470 + 0.274x + 0.516x^2 \end{cases} \text{improved VCA}$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \quad (18)$$

$$\begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.773 + 0.794x + 0.600x^2 \\ E_{\Gamma X} = 4.473 + 0.781x - 0.718x^2 \\ E_{\Gamma L} = 4.493 + 0.443x - 0.634x^2 \end{cases} \text{improved VCA}$$

The compositional disorder effect can be explained from equation 10 to equation 13, and equation 15 to equation 18. With improved VCA in

Table 3. Bowing parameters for the energy gaps $E_{\Gamma\Gamma}$, $E_{\Gamma X}$, $E_{\Gamma L}$ within improved VCA.

	p	$E_{\Gamma\Gamma}$ [eV]	$E_{\Gamma X}$ [eV]	$E_{\Gamma L}$ [eV]
$Zn_xCd_{1-x}S$	1.05 ^a	0.848 ^a , 0.827 ^b	0.077 ^a	0.725 ^a
$Zn_xCd_{1-x}Se$	1.205 ^a	0.384 ^a , 0.387 ^b	-1.023 ^a	-1.075 ^a
ZnS_xSe_{1-x}	0.28 ^a	0.595 ^a , 0.580 ^b , 0.46 ^d	0.548 ^a	0.516 ^a
$Mg_xZn_{1-x}Se$	0.34 ^a , 0.72 ^c	0.600 ^a , 0.600 ^b , 0.4 ^c	-0.718 ^a	-0.634 ^a

^athis work, ^b[2], ^c[14], ^d[17]

the case of $E_{\Gamma\Gamma}$, our results compared to those obtained with VCA, show that the bowing parameters decrease for $Zn_xCd_{1-x}S$ and $Zn_xCd_{1-x}Se$ on one hand and increase for ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$ on the other hand. Thus, the improved VCA reproduces the disorder effect. From Table 3 our results are seen to be in good agreement with the available experimental data.

3.2. Optical properties

The refractive index (n) is a very important parameter associated to the atomic interactions. Thus, many attempts have been performed in order to obtain simple relationships between the refractive index (n) and the energy gap ($E_{\Gamma\Gamma}$) [18, 19]. In this work, we present the calculated variation of n with alloy concentration using the following three models: Moss model [20], Ravindra model [21], and Herve and Vandamme model [22].

The Moss model is based on the following expression:

$$n^4 E_g = k \quad (19)$$

where $k = 108$ and E_g is the energy band gap $E_{\Gamma\Gamma}$.

Ravindra presented a linear form of n as a function of E_g :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (20)$$

with $\alpha = 4.084 \text{ eV}^{-1}$ and $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$.

An empirical function of n has been proposed by Hervé and Vandamme as follows:

$$n = \sqrt[2]{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (21)$$

with $A = 13.6 \text{ eV}$ and $B = 3.4 \text{ eV}$.

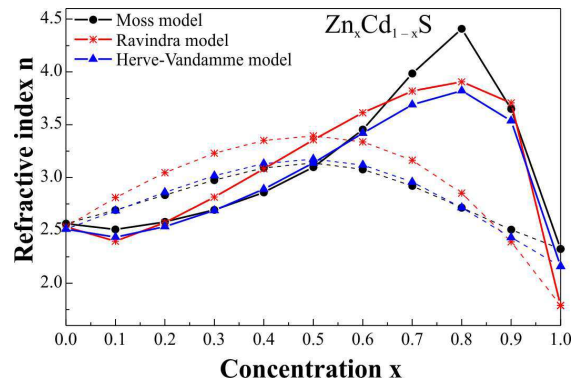


Fig. 6. Variation of refractive index as a function of concentration x for $Zn_xCd_{1-x}S$, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

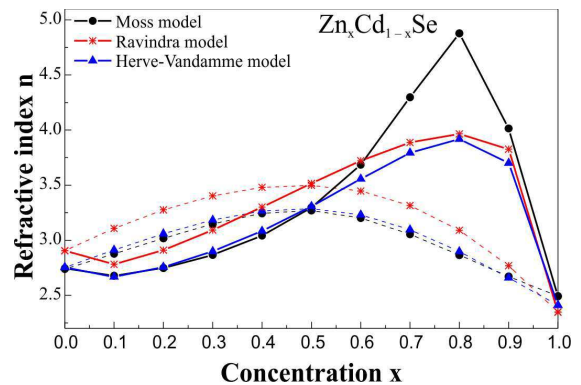


Fig. 7. Variation of refractive index as a function of concentration x for $Zn_xCd_{1-x}Se$, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

In the present work, we have calculated the variation of the refractive index n with alloy concentration x as well with VCA ($p = 0$) then with improved VCA, by using these three models. The resulting curves are presented in Fig. 6 to Fig. 9, respectively.

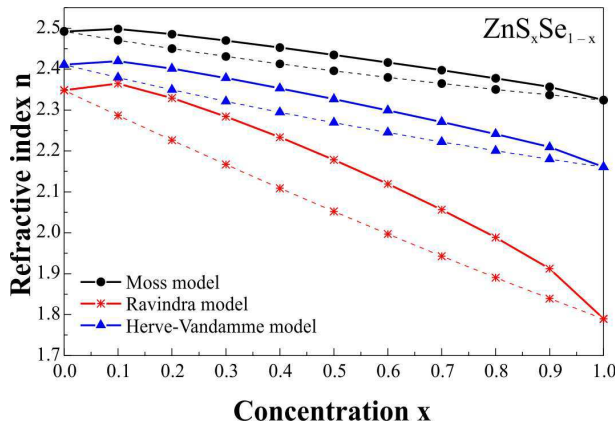


Fig. 8. Variation of refractive index as a function of concentration x for ZnS_xSe_{1-x} , obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

The variation of n was determined by polynomial fitting. In our work the best fit yields the following expressions for the ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$, respectively:

$$Zn_xCd_{1-x}S \Rightarrow \quad (22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(x) = 2.126 + 3.960x - 2.867x^2 \\ \quad \text{Moss model} \\ n(x) = 2.012 + 5.237x - 4.505x^2 \\ \quad \text{Ravindra model} \\ n(x) = 2.104 + 3.954x - 3.132x^2 \\ \quad \text{Hervé-Vandamme model} \end{array} \right.$$

$$Zn_xCd_{1-x}Se \Rightarrow \quad (23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(x) = 2.261 + 4.232x - 2.961x^2 \\ \quad \text{Moss model} \\ n(x) = 2.496 + 3.938x - 3.342x^2 \\ \quad \text{Ravindra model} \\ n(x) = 2.337 + 3.536x - 2.794x^2 \\ \quad \text{Hervé-Vandamme model} \end{array} \right.$$

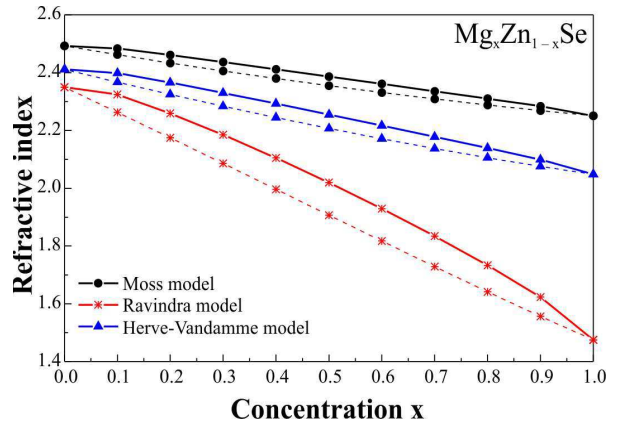


Fig. 9. Variation of refractive index as a function of concentration x for $Mg_xZn_{1-x}Se$, obtained with VCA (dashed lines) and improved VCA (solid lines).

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \quad (24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(x) = 2.499 - 0.073x - 0.099x^2 \\ \quad \text{Moss model} \\ n(x) = 2.364 - 0.144x - 0.418x^2 \\ \quad \text{Ravindra model} \\ n(x) = 2.421 - 0.103x - 0.155x^2 \\ \quad \text{Hervé-Vandamme model} \end{array} \right.$$

$$Mg_xZn_{1-x}Se \Rightarrow \quad (25)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n(x) = 2.498 - 0.192x - 0.054x^2 \\ \quad \text{Moss model} \\ n(x) = 2.361 - 0.461x - 0.414x^2 \\ \quad \text{Ravindra model} \\ n(x) = 2.419 - 0.277x - 0.093x^2 \\ \quad \text{Hervé-Vand. model} \end{array} \right.$$

The improved VCA reproduces very well the refractive index which presents a nonlinear variation on the x concentration as illustrated in the plotted graphs in Fig. 6 to Fig. 9. Also, the behavior of n is opposite to the one of $E_{\Gamma\Gamma}$ for the three models and the four ternary alloys. This behavior has been observed in the majority of II-VI compounds. The calculated refractive index values of the endpoint compounds are listed in Table 4. A good agreement is observed with results of other authors for ZnS and ZnSe when using the three models.

Table 4. Refractive indices for used binaries.

	ZnS	CdS	ZnSe	CdSe	MgSe
n (Moss)	2.32 ^a , 2.32 ^b	2.12 ^a	2.49 ^a , 2.51 ^b	2.26 ^a	2.25 ^a
n (Ravindra)	1.80 ^a , 1.79 ^b	2.01 ^a	2.36 ^a , 2.42 ^b , 2.27 ^c	2.49 ^a	1.48 ^a
n (Hervé-Vandamme)	2.16 ^a , 2.15 ^b	2.10 ^a	2.42 ^a , 2.48 ^b , 2.38 ^c	2.37 ^a	2.05 ^a

^athis work, ^b[17], ^c[12]

4. Conclusions

The empirical pseudopotential method within VCA and improved VCA has been used to calculate the electronic and optical properties of ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$. In the present work it is shown that the calculated band structures for all the alloys are characterized by a direct band gap except for the $Mg_xZn_{1-x}Se$ alloy which presents a crossover from the direct gap to the indirect one. An empirical bowing parameter has been introduced into the VCA expression. It is observed that the band gap bowing can be obtained with fairly good agreement with experiment. On the other hand, the refractive index of the considered ternary alloys has been calculated using three different models. The results of the analysis show the nonlinear dependence of the refractive index with concentration. In general, an overall agreement between the calculated and measured results has been obtained.

References

- [1] FUJITA S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54 (2015), 030101.
- [2] ADACHI S., *Properties of semiconductor alloys: Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- [3] VETCHEN VAN J., BERGSTRESSER T., *Phys. Rev. B*, 1 (1970), 3351.
- [4] HILL R., *J. Phys. C Solid State Phys.*, 7 (1974), 521.
- [5] JAROS M., *Rep. Prog. Phys.*, 48 (1985), 1091.
- [6] AYMERICH F., *Phys. Rev. B*, 26 (1982), 1968.
- [7] KUKIMOTO H., *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.*, 161 (1990).
- [8] BENDAIF S., BOUMAZA A., NEMIRI O., BOUBENDIRA K., MERADJI H., GHEMID S., EL HAJ HASSAN F., *B. Mater. Sci.*, 38 (2015), 365.
- [9] LEE S.G., CHANG K., *Phys. Rev. B*, 52 (1995), 1918.
- [10] CAID M., RACHED H., RACHED D., KHENATA R., BIN OMRAN S., VASHNEY D., ABIDRI B., BENKHETTOU N., CHAHED A., BENHELLAL O., *Mater. Sci.-Poland*, 34 (2016), 115.
- [11] BENSALD D., AMERI M., EL HANANI M., AZAZ Y., BENDOUMA M., AL-DOURI Y., AMERI I., *Mater. Sci.-Poland*, 32 (2014), 719.
- [12] BOUKORTT A., ABBAR B., ABID H., SEHIL M., BENSALD Z., SOUDINI B., *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003), 911.
- [13] BERGSTRESSER T., COHEN M.L., *Phys. Rev.*, 164 (1967), 1069.
- [14] CHARIFI Z., BAAZIZ Z., BOUARISSA N., *Mater. Chem. Phys.*, 84 (2004), 273.
- [15] KWON S.J., JEONG H.M., JUNG K., KO D.H., KO H., HAN I.K., KIM G.T., PARK J.G., *ACS Nano*, 9 (2015), 5486.
- [16] TEO K., FENG Y., LI M., CHONG T., XIA J., *Semicond. Sci. Tech.*, 9 (1994) 349.
- [17] BENKABOU K., AOUMEUR F., ABID H., AMRANE N., *Physica B*, 337 (2003), 147.
- [18] RUOFF A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 22 (1984), 287.
- [19] REDDY R., ANJANEYULU S., SARMA C., *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993), 635.
- [20] MOSS T., *Proc. Phys. Soc. B*, 63 (1950), 167.
- [21] RAVINDRA N., SRIVASTAVA V., *Infrared Phys. Techn.*, 19 (1979), 603.
- [22] HERVÉ P., VANDAMME L.K.J., *Infrared Phys. Techn.*, 35 (1994), 609.

Received 2016-05-01

Accepted 2016-11-23

ملخص

أهمية خاصة أعطيت للسبائك الشبه الناقلة ذات الفاصل الطاقى الكبير فى العشرىة الأخرىة نظرا لتطبيقاتها المتعددة خصوصا بالنسبة لميدان الالكترونىة البصرىة. هذا العمل يخص دراسة الخصائص الالكترونىة و الضوىة للسبائك

الثلاثىة الشبه الناقلة : $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} , $Mg_xZn_{1-x}Se$

دراسة الخصائص الالكترونىة تمت عن طريق المحاكاة للمعاملات الفىزىائىة خصوصا الفاصل الطاقى و ذلك باستعمال طرىقة الحقل المستعارو تقربىة البلورة الوهمىة. بالنسبة للخصائص الضوىة تم استعمال النماذج الخاصة لقرىنة الانكسار. النتائج المتحصل عليها جىدة و موافقة للتجربة و بعض النتائج النظرىة.

ABSTRACT

A particular significance has been indicated in the literature to the wide-gap semi-conductor alloys for applications in the fields of optical devices technology. In recent years the wide gap II-VI semiconductor compounds have attracted much interest for their applications in optoelectronic devices. Electronic properties of some ternary semiconductor alloys have been computed in order to provide more information for the knowledge of future device concepts and applications. Theoretically, different methods have been used for the calculation of the properties of these alloys. The empirical pseudopotential method (EPM) has been proven to be one of the most reliable methods for band structures calculation of semiconductors.

In our work the (EPM) method within the virtual crystal approximation (VCA) is used to calculate the electronic and optical properties of ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} and $Mg_xZn_{1-x}Se$. The alloy band structures and energy gaps are calculated using VCA which incorporates the compositional disorder as an effective potential.

The calculated band structures for the $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ and ZnS_xSe_{1-x} alloys show a direct band gap in the whole range of the concentration except for the $Mg_xZn_{1-x}Se$ alloy which presents a crossover from the direct gap to the indirect one. Also the dependence of the refractive index and the dielectric constant on the concentration is calculated for each ternary alloy. These parameters were found to depend non-linearly on the alloy concentration. A detailed comparison of our results with experimental data and works of other authors has led to a good agreement indeed.

RESUME

Une importance particulière a été consacrée dans la littérature aux alliages semiconducteur à grand gap pour les applications dans le domaine de la technologie des circuits optoélectroniques. Ces dernières années les composés semiconducteurs II-VI ont suscité beaucoup d'intérêt pour leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques. Les propriétés électroniques de quelques alliages ternaires de semiconducteurs ont été calculées afin de fournir plus d'informations pour la connaissance de futurs concepts et applications des dispositifs. Théoriquement, différentes méthodes ont été utilisées pour le calcul des propriétés de ces alliages. Il s'est avéré que la méthode empirique du pseudopotentiel (EPM) est l'une des méthodes les plus fiables pour le calcul des structures de bandes des semiconducteurs.

Dans notre travail la méthode (EPM) avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) est employée pour calculer les propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, ZnS_xSe_{1-x} et $Mg_xZn_{1-x}Se$. Les structures de bande et les gaps d'énergies sont calculés en utilisant la VCA qui incorpore le désordre compositionnel comme potentiel effectif.

Les structures de bande pour les alliages $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$ et ZnS_xSe_{1-x} montrent un gap direct pour toutes les concentrations excepté l'alliage $Mg_xZn_{1-x}Se$ qui présente un croisement gap direct, gap indirect. Egalement la variation de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique en fonction de la concentration a été calculée pour chaque alliage ternaire. Ces paramètres se sont avérés dépendre non-linéairement avec la concentration de l'alliage. Une comparaison détaillée de nos résultats avec les données expérimentales et les travaux d'autres auteurs a mené à une bonne concordance.