

République Algérienne Démocratique et Populaire  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THESE**

Présentée à la Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT D'ETAT**

OPTION : CRISTALLOGRAPHIE

Par :

**Fella BENMAKHOUF**

**THEME**

**INVESTIGATION THEORIQUE DES PROPRIETES  
ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES  
ALLIAGES SEMICONDUCTEURS II-VI A  
PRESSION NORMALE ET SOUS PRESSION**

Soutenue le : 18 octobre 2006

Devant le jury:

Président :	R. HALIMI	Prof. Univ. Mentouri, Constantine.
Rapporteur :	N. BOUARISSA	Prof. Univ. d'Abha, Arabie Saoudite.
Examineurs :	K. GUERGOURI	Prof. Univ. Mentouri, Constantine.
	B. BENNECER	Prof. Univ. de Guelma.
	F. ALI SAHRAOUI	M. C. Univ. de Sétif.

# Remerciements

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Monsieur Nadir BOUARISSA, professeur à l'université d'Abha, Arabie Saoudite. Je le remercie très sincèrement, pour m'avoir aidé, conseillé et soutenu pendant ces années, ainsi que pour son calme et sa gentillesse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Rachid HALIMI, Professeur à l'université de Constantine, Laboratoire de Couches Minces et Interfaces, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie vivement Messieurs : Kamel GUERGOURI, Professeur à l'université de Constantine Laboratoire de Physico-Chimie des semi-conducteurs; Badis BENNECER, Professeur à l'université de Guelma, Laboratoire de Physique - Guelma (LPG) et Ferhat ALI SAHRAOUI, Maître de Conférence à l'université de Sétif, Laboratoire Optoélectroniques et Composants pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Tous les travaux de cette thèse ont été faits en collaboration avec Monsieur Abderrachid BECHIRI, Maître de Conférence à l'université de Tébessa, qui m'a souvent encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Il a été en quelques sortes un co-rapporteur de thèse grâce à qui j'ai de plus pu me détourner de mes préoccupations principales. Je lui dois une profonde reconnaissance pour sa contribution et à la réalisation de ce travail.

J'ai beaucoup apprécié la grande disponibilité de Monsieur Kamel KASSALI, toujours prêt à répondre à mes préoccupations théoriques, techniques sur la physique et l'informatique.

Je tiens à remercier Dr. Ahmed ROUILI, pour avoir relu la thèse.

Merci à ma famille et ma belle-famille pour son soutien et ses bons conseils.

# **SOMMAIRE**

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE I - Description de la structure cristalline</b> .....	5
I-1-Intoduction .....	5
I-2-Formes cristallographique .....	5
I-3-Structure cristalline .....	6
I-3-1- ZnS .....	8
I-3-2- ZnSe .....	9
I-4- Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI .....	9
I-5- Première zone de Brillouin .....	10
I-5-1- Les points de haute symétrie .....	10
I-5-2- Les lignes de haute symétrie .....	11
<b>CHAPITRE II - Méthodes de calcul des structures de bandes électroniques</b> .....	12
II-1- Introduction .....	12
II-2- La mise en œuvre de l'équation de Schrödinger .....	14
II-3- L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer .....	15
II-4- L'approximation de Hartree-Fock .....	16
II-5- Vue générale et classification des méthodes classiques .....	17
II-5-1- Le modèle de l'électron quasi-libre .....	17
II-5-2- Modèle de l'électron quasi-lié .....	18
II-5-3- L'approximation des liaisons fortes.....	21

II-5-4-Méthodes des ondes planes .....	21
II-5-5-Méthode des ondes planes orthogonalisées .....	22
II-6- Autres méthodes .....	23
II-6-1- Méthode cellulaire .....	23
II-6-2- Méthode des ondes planes augmentées .....	23
II-6-3- Méthode KOHN-KORRING-ROSTOKER (KKR).....	27
<b>CHAPITRE III - Méthode des pseudopotentiels</b> .....	<b>30</b>
III-1- Introduction .....	30
III-2- Concept du pseudopotentiel .....	31
III-3- La méthode du pseudo-potentiel local .....	32
III-4- Méthode du pseudopotentiel non-local .....	40
III-4-1- Modèle d'Aschcroft .....	40
III-4-2- Modèle de Heine-Abarenkov .....	40
III-4-3- Modèle Gaussien .....	41
<b>CHAPITRE IV - Théorie des alliages semi-conducteurs</b> .....	<b>42</b>
IV-1- Introduction .....	42
IV -2- Préparation des alliages semi-conducteurs .....	42
IV -3- Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs .....	43
IV-3-1- L'approximation du cristal virtuel (V.C.A).....	44
IV-3-2- Etude d'un cristal ternaire.....	45
<b>CHAPITRE V - Effet de la pression hydrostatique sur les alliages semi-conducteurs</b> .....	<b>48</b>
V-1-Introduction .....	48
V-2- La cellule à enclume de diamant .....	49



VI-C-1- Les gaps énergétiques de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ à la pression normale .....	88
VI-C-2- Les gaps énergétiques de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ sous pression .....	92
VI-C-3- L'effet du désordre sur les structures de bandes de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .....	99
VI-C-4- L'effet de la pression sur les structures de bandes de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .....	100
VI-C-5- L'effet de la composition stoechiométrique sur les structures de bandes de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .....	100
VI-C-6- Densité de charge électronique au point $\Gamma$ de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .....	105
VI-C-6-1- Effet du désordre .....	105
VI-C-6-2- Effet de la pression hydrostatique .....	105
VI-C-6-3- Effet de la composition stoechiométrique .....	108
VI-C-7- Densité de charge électronique de la première bande de conduction au point $\Gamma$ .....	111
VI-C-7-1- Effet du désordre .....	111
VI-C-7-2- Effet de la pression hydrostatique .....	111
VI-C-7-3- Effet de la composition stoechiométrique .....	114
VI-C-8- Densité de charge électronique de la première bande de conduction au point X .....	114
VI-C-8-1- Effet du désordre .....	114
VI-C-8-2- Effet de la pression hydrostatique .....	114

VI-C-8-3- Effet de la composition stoechiométrique .....	118
VI-C-9- Masse effective .....	120
VI-C-9-1- Effet du désordre et de la pression .....	120
VI-C-9-2- Effet de la composition stoechiométrique et de la pression .....	122
VI-C-10- Constante diélectrique optique .....	125
VI-C-10-1- Constante diélectrique optique à la pression normale .....	125
VI-C-10-2- Constante diélectrique optique sous pression hydrostatique .....	127
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	130
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	133

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [1]. En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques.

ZnS a un gap d'énergie de 3,6 eV [2], un indice de réfraction [3], et une transmittance élevés dans la gamme du visible [4, 5] lui permettant d'être un composé puissant pour l'utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. Cependant, ce qui rend ce matériau plus attractif sont ses propriétés luminescentes. ZnS exhibe non seulement la photoluminescence [6] mais également l'acousticluminescence [7], la triboluminescence [8], l'electroluminescence [9], et la thermoluminescence [10], permettant à ce matériau des applications prometteuses dans l'affichage sur les écrans plats, des sondes, et des lasers. CdTe et ZnSe ont des gaps directs de 1,4 eV [11] et de 2,8 eV [12] respectivement. CdTe a un coefficient d'absorption optique élevé, ce qu'il le rend idéal pour la recherche dans les piles solaires et d'autres dispositifs photoélectriques [13], alors que ZnSe pourrait potentiellement être employé dans des lasers de longueur d'onde courtes [14, 15].

Les nano-structures des semi-conducteurs II-VI possèdent quelques propriétés uniques. Duan et *al.* [16] ont prouvé que les nano-fils de CdS fonctionnent comme cavités optiques de Fabry-Perot et ils ont employé ces nano-fils en tant que lasers. Où CdSe est le matériau le plus étudié dans le domaine des nanostructures à cause de ces propriétés, et les possibilités de son utilisation dans les diodes laser [17], nano-détecteur [18], et les étiquettes biologiques [19]. Récemment Alivisatos et *al.* ont démontré que les nano-barres de CdSe peuvent avoir une polarité luminescente jusqu'à 100% et pourraient être employés comme nano-émetteurs ou détecteurs de haute résolution de la lumière polarisée [15].

Actuellement les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'état d'avancement des matériaux. La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté aux semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines applications : électronique, énergie solaire .... etc.

Le progrès technologique dans ces différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont, en général, basées sur des méthodes de calcul. La simulation numérique représente, aux côtés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physique.

Les implications de certains modèles ne peuvent pas être vérifiées, l'expérience étant impossible ou imprécise. La simulation devient alors un outil incontournable. Inversement, l'étude expérimentale de certains systèmes conduit à des modélisations complexes dont l'analyse devient impossible. La simulation permet alors de calculer des quantités mesurables expérimentalement et de valider ou non le modèle.

L'étude théorique et expérimentale des matériaux bénéficie, depuis peu, de l'apport précieux de la physique numérique, qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes.

En général, ces simulations sont basées sur des méthodes de calcul pouvant être divisés en trois grandes catégories :

1. Les méthodes **empiriques**, utilisant des données expérimentales en vue de trouver les valeurs des différents paramètres caractérisant le matériau semi-conducteur.
2. Les méthodes **semi-empiriques**, qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales en vue de prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
3. Les méthodes **Ab-Initio** (méthodes du premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Parmi les méthodes empiriques, il existe la méthode E.P.M (empirical pseudopotential méthode) qu'on utilise pour étudier le comportement électronique des semi-conducteurs et l'effet de pression dans ces matériaux par couplage de cette méthode avec celle du cristal virtuel (V. C. A).

Les méthodes **Ab-initio** [20] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante.

Parmi ces méthodes Ab-initio, la méthode la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaire (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre une centaine de milliers d'atomes dans les prochaines années.

Notre étude est basée sur l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel empirique local et inclut l'effet du désordre par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA. Ces méthodes sont simples et donnent des résultats rapides et en général fiables.

Pour pouvoir expliquer les propriétés des alliages, nous avons, après avoir résolu l'équation de Schrödinger, déterminé les énergies et les fonctions d'ondes.

Les valeurs des énergies ont été utilisées pour la détermination de la structure de bandes des composés semi-conducteurs, tandis que les coefficients des fonctions d'ondes ont été pour le calcul de la densité de charge.

La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison cristalline.

Le but de cette thèse est l'étude du bowing (paramètre de courbure) et l'effet de désordre et de pression sur les propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs II-VI.

L'introduction de cette thèse a été consacrée à faire apparaître l'importance technologique des composés II-VI et l'intérêt de la simulation numérique.

Dans le premier chapitre, on a introduit la présentation des matériaux utilisés et leurs propriétés.

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

Le troisième chapitre traite les méthodes utilisées dans nos calculs.

Dans le quatrième chapitre, on a présenté la théorie des alliages semi-conducteurs II-VI.

Le cinquième chapitre présente l'effet de pression sur les propriétés électronique.

Le sixième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats et les discussions obtenues dans notre travail de recherche, cette thèse est terminée par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I**

## **Description de la structure cristalline**

### I-1-Introduction :

Les composés II-VI à larges gaps ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour leur approprié pour les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes luminescentes (*LED*) et les diodes de laser (*LDs*) fonctionnant dans la gamme spectrale bleue. Un obstacle important de répondre à l'exigence industrielle à présent, ceux sont les durées de vies limitées de dispositif. Des efforts ont été faits pour prolonger le temps de fonctionnement à la température ambiante dans les divers aspects tels que l'introduction de la croissance de séparé les structures d'emprisonnements, [21] conceptions améliorées de contact, [22] et l'utilisation du durcissement de la maille. Pendant que les composés semi-conducteurs II-VI de grands gaps d'énergies sont proportionnés aux demandes d'affichages et de lasers, les semi-conducteurs II-VI de gaps d'énergies plus petits sont les matériaux importants pour la fabrication des détecteurs infrarouges [23].

Les cristaux II-VI sont des composés formés des éléments des groupes II et VI du tableau périodiques, ils ont des propriétés très semblables à ceux du III-V et de groupe IV. En raison du transfert de la charge électronique de l'atome du groupe II à l'atome du groupe VI, la liaison devient en partie ionique en allant des éléments du groupe IV par III-V aux composés II-VI. En conséquence, l'interaction de coulomb entre les ions augmente ainsi que l'énergie du gap fondamental dans la structure électronique de bande.

### I-2-Formes cristallographique

La combinaison du groupe II et du groupe VI vérifie la règle  $A^N B^{8-N}$  et donnent 4 électrons de valence par atome formant ainsi des sites à réseau tétraédrique et conduisant à un partage relatif au lieu de transfert d'électrons entre les atomes. Chaque atome du groupe II est entouré par 4 atomes du groupe VI ; situation qui conduit nécessairement à ce que l'atome du groupe II occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes du groupe VI et vice versa (figure I-1). Nous avons deux manières d'arranger les atomes; soit que les triangles formant le tétraèdre sont parallèles et l'axe est perpendiculaire, soit que les triangles formant le tétraèdre sont toujours parallèles mais inclinés d'un angle de  $30^\circ$  par rapport à la normale.

### I-3-Structure cristalline

Les composés binaires semi-conducteurs II-VI cristallisent soit dans un arrangement zinc-blende (figure I-2) avec un environnement tétraédrique et une même hybridation  $sp^3$ , soit en wurtzite (H.C) (figure I-3). La structure zinc-blende est une structure d'origine cubique appartenant au groupe spatial  $F\bar{4}3m (T_d)$ . La maille élémentaire de cette structure est presque identique à celle du diamant à la seule différence, que chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique, par quatre atomes de l'espèce opposée. De ce fait, ces composés sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie et, ainsi, sont capables de donner naissance à des effets piézo-électriques ainsi qu'à d'autres effets dépendants de la symétrie polaire. On note que la structure zinc-blende présente un taux de compacité de l'ordre de 0.34: c'est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte : d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers.

L'étude des propriétés des composés II-VI se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-4). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

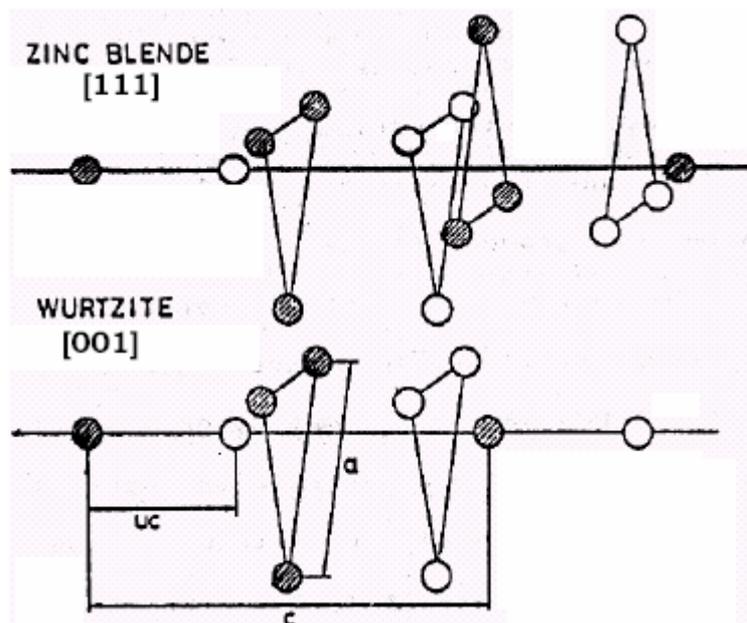


Figure I-1 : Comparaison de la configuration atomique dans la wurtzite et dans la zinc blende .

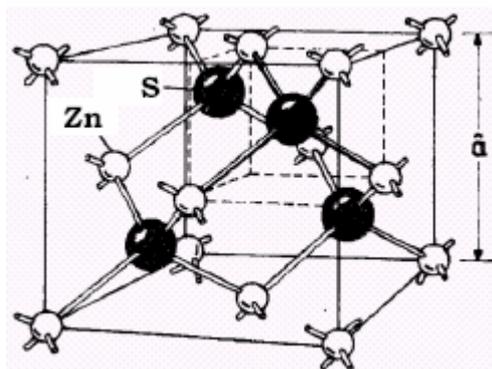


Figure I-2 : Maille zinc-blende.

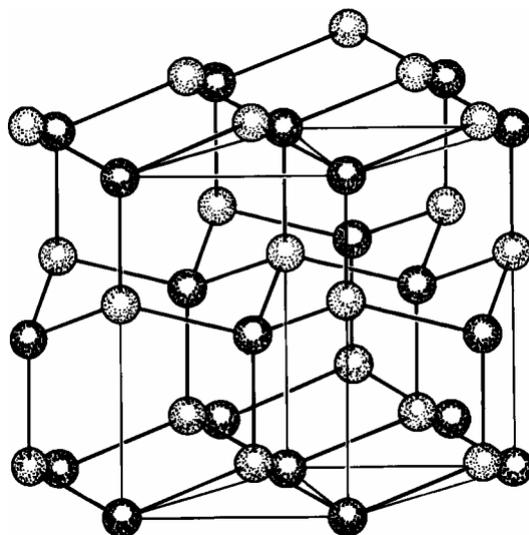


Figure I-3 : Réseau de wurtzite, se composant de deux réseaux hexagonal-compact

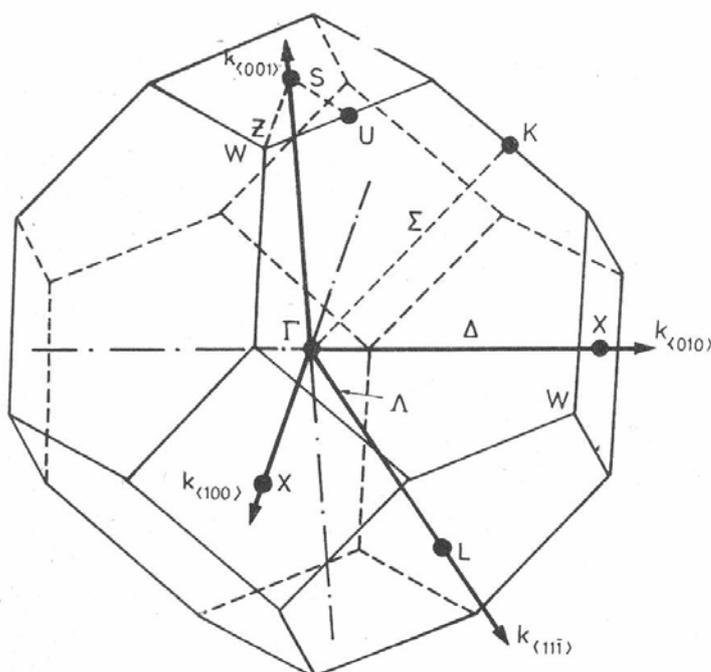


Figure I-4 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl.

### I-3-1- ZnS

La phase métastable de wurtzite est commune aux conditions ambiantes, et beaucoup de polytypes intermédiaires ont été également observés. Pendant que de la pression est appliquée aux zb-ZnS elle transforme en phase de NaCl. Smith et Martin [24] ont rapporté une pression de transition de 11.7 GPa, bien que les études postérieures aient placé à une pression légèrement plus élevée [14.5 GPa selon Nelmes et McMahon [25]; 15.5 GPa selon Uchino *et al.* [26]]. La phase de NaCl s'avère un semi-conducteur de gap-indirect [27,28], qui a été confirmé par des calculs de premier-principes [29]. On a rapporté que la phase wur-ZnS transforme à la structure zb avant une transition à des pressions plus élevées à NaCl [30]. L'effet de la diminution de la taille de grain en augmentation du début de la transition a été étudié par Jiang *et al.* [31] et Qadri *et al.* [32]. Aux pressions d'environ 65 GPa; on a rapporté que la phase de NaCl subit la déformation Cmcm-structure sans le changement crucial du volume [25,30].

Le comportement à haute pression de ZnS a été le sujet de plusieurs études théoriques récentes qui soutiennent la stabilité de la phase de NaCl, avec des pressions d'équilibre de zb/NaCl en bon accord avec les observations expérimentales [33,34]. Cependant, les calculs self-interaction-corrigés-PWPP par Qteish [35] rapportent une valeur beaucoup plus grande (21.1 GPa) pour la pression d'équilibre, une situation déjà trouvée pour ZnO. Lôpez-Solano *et al.* [34] ont constaté qu'aux pressions d'environ 65 GPa, la phase de NaCl distord dans la phase Cmcm. Nazzal et Qteish [36] ont calculé l'existence d'un champ de la stabilité pendant la phase cinnabar, intermédiaire entre le zb et les phases de NaCl, mais ceci n'est pas soutenu par des expériences [30] ou par des calculs postérieurs [33]. Une phase sc16 hypothétique a été étudiée par Qteish et Parrinello [37], qui la trouvent dans l'enthalpie inférieure que les phases zb et NaCl entre 12.8 et 16.2 GPa. Par analogie avec le comportement observé dans la GaAs, la validation de cette possibilité exigerait une combinaison des hautes pressions et des températures, qui jusqu'ici n'a pas été essayée en ce matériel.

### I-3-2- ZnSe

De même à ZnS, ZnSe transforme de la phase de zinc-blende à basse pression en phase site-ordered de NaCl autour de 13 GPa [24,38]. Les expériences récentes de Raman ont rapporté l'existence des anomalies au-dessous de cette pression [39,40], mais à part les expériences de Raman [41,42] et les études par ADX [43] n'ont pas pu localiser aucune discontinuité structurale apparente dans cette région. McMahan et Nelmes [43] ont observé cependant une transition continue très lente de NaCl  $\rightarrow$  Cmcm à 30.0 GPa, qui rapportent également la possibilité d'une autre déformation au-dessus de 48 GPa.

Les calculs théoriques indiquent une situation semblable à celle dans ZnS, avec des valeurs pour la transition zb  $\rightarrow$  NaCl en bon accord avec les observations expérimentales [environ 15 GPa des calculs par LAPW de Smelyansky et Tse [44] ; 11 GPa des calculs par PWPP de Côté *et al.* [45]]. La phase de NaCl est calculée pour être stables jusqu'à  $\sim$  36 GPa, où selon Côté *et al.* [45] elles deviennent instables contre une déformation Cmcm. Ces auteurs rapportent également l'existence d'un champ étroit de stabilité (10.2 -13.4 GPa) pour la phase de type-cinnabar coordonnée quadruple, intermédiaire entre les phases de zb et de NaCl, qui est, cependant, près de la résolution des calculs. Qteish et Munoz [46] trouvent également la phase cinnabar de zb/NaCl pour être étroites dans l'enthalpie à la pression de coexistence et pour prévoir l'intervalle de stabilité pour la phase sc16 (9.2 - 16.4 GPa). Motivé par ces résultats théoriques, une expérience très récente par EDX de Pellicer-Porres *et al.* [47] a pu obtenir une phase cinnabar dans ZnSe semblable à celle trouvé dans ZnTe. La phase de cinnabar a été observée dans l'intervalle très petit de pression 10.1-10.9 GPa tout en réduisant lentement la pression de la phase de NaCl.

### I-4- Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI

Les atomes du groupe II possèdent 2 électrons de valence alors que ceux du groupe VI en possèdent 6. Quatre configurations de type  $sp^3$  sont formées. D'une manière qualitative les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II ; de ce fait il y'aura un transfert relatif de charge (les électrons  $4s^2$  du Zn passent au niveau  $3p$  du S), d'où l'apparition d'un caractère ionique. Le tableau I-1 donne quelques propriétés des composés II-VI. Dans chaque groupe ayant le même cation, nous observons une forte dépendance des propriétés du numéro atomique de l'anion. Quand le numéro atomique augmente, le paramètre du réseau augmente et la force de liaison diminue comme le montre les grandeurs thermodynamiques du tableau I-1. Dans chaque groupe nous observons une diminution de la chaleur d'atomisation, du gap d'énergie, et du point de fusion. Ces changements sont directement liés à la nature de la liaison.

Tableau I-1 : Certaines grandeurs physiques des principaux composés II-VI (structure zinc-blende).

Composé	Paramètre du réseau (Å) [48]	Chaleur d'atomisation (kcal/g.atom)	Gap d'énergie (eV) [48]	point de fusion (°C)	Différence des électronégativités	Polarité [49]	Métallicité [49]
ZnS	5.409	73.0	3.68	1830	0.9	0.73	0.47
ZnSe	5.668	66.0	2.69	1515	0.8	0.72	0.53
ZnTe	6.103	63.0	2.26	1295	0.5	0.72	0.53
CdS	5.832	57.0	2.42	1750	0.8	0.77	0.48
CdSe	6.050	52.0	1.70	1258	0.7	0.77	0.64
CdTe	6.479	48.0	1.56	1098	0.4	0.76	0.49

### I-5- Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-4).

#### I-5-1- Les points de haute symétrie

$\Gamma$  : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées  $k_{\Gamma}(0, 0, 0)$ .

$X$  : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes  $k_x$ ,  $k_y$  ou  $k_z$  avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

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

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

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

$L$  : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont

les coordonnées sont :  $k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$

**W** : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont :  $k_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$

**Z** : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée

à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :  $k_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$

### I-5-2- Les lignes de haute symétrie

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

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

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

## **CHAPITRE II**

# **METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES**

**II-1- Introduction :**

La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche dans la science des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore conçus.

En plus la technologie des semi-conducteurs a donnée la possibilité de mettre en oeuvre des matériaux artificiels, tels que les super réseaux, puits quantiques, couches et molécules et les microamas fabriqué par plusieurs techniques de la croissance des couches cristallines. Actuellement, on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [50-61], le calcul de la structure de bandes d'énergie, d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est du à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Dans le but de concevoir des matériaux par ordinateur, plusieurs méthodes de calcul ont été développées pour déterminer la structure de bandes d'énergie et l'énergie totale qui sont deux facteurs importants. D'autres techniques de calcul telle que la dynamique moléculaire, les méthodes de Monté Carlo et celle de la variation des amas ont été utilisées pour l'étude de la théorie électronique et la prédiction des propriétés des matériaux à haute température.

Les méthodes de calcul numériques peuvent être classées comme suit :

- (1) Les méthodes de calcul statiques ou dynamiques.
- (2) les méthodes ab initio (non empiriques), semi-empiriques, et les méthodes empiriques.

Les méthodes statiques sont utilisées pour étudier l'énergie statique dans le système sans aucune contribution dynamique telle que la diffusion atomique, tandis que les méthodes de calcul dynamiques telle que la dynamique moléculaire peuvent traiter les mouvements atomiques en fonction du temps et de la température.

Suivant cette classification, on peut faire le calcul avec les méthodes dynamique ab initio utilisant un nombre réduit de paramètres, on peut aussi, simultanément, prédire plusieurs propriétés telles que les propriétés thermodynamiques et électroniques en fonction du temps et de la température. Par exemple Car et Parrinello [62], ont établi une méthode de la dynamique moléculaire ab initio qui incorpore un traitement non empirique. Cette méthode a donné des résultats satisfaisants. Plusieurs travaux ont simulé la dynamique réelle de la diffusion des atomes H dans le Si. Par contre la méthode ab initio dynamique moléculaire demande beaucoup de temps de calcul numérique.

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en des matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Le problème fondamental de la théorie de bandes d'énergie est la détermination de la relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde ( $E_n(k)$ ), ainsi que les fonctions et les vecteurs d'ondes électroniques ( $\psi_n(k)$ ) correspondants à partir de la solution de l'équation de Schrödinger. La connaissance de la dépendance en  $k$  de la relation de dispersion  $E_n(k)$  de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'onde associées aux transitions inter-bandes ne peut se réaliser que par :

- Une analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline.
- Un bon choix du potentiel cristallin.
- Une méthode adéquate de résolution de l'équation séculaire.

Les équations générales sont impossibles à résoudre, mais on peut toujours adapter un modèle simplifié pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Ce chapitre traite d'une manière générale des méthodes de calcul des structures de bandes électroniques.

**II-2- La mise en œuvre de l'équation de Schrödinger :**

La principale caractéristique des cristaux, celle qui les distingue des liquides et des corps amorphes, est que les atomes, les molécules ou les ions qui les composent y sont rangés de façon périodique.

Un système cristallin est constitué de deux types de particules : les noyaux et les électrons. Si on désigne par  $r_1, r_2, \dots, r_K$ , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par  $R_1, R_2, \dots, R_K$ , celles des noyaux, on peut représenter l'état d'un système par l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{II-1}$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin,  $\psi$  sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde  $\psi$  dépend de toutes les particules de cristal. Ainsi,  $\psi$  peut être donnée par :

$$\psi = \psi(r_n, R_n) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_k; R_1, R_2, \dots, R_K) \tag{II-2}$$

Avec  $r_n$ ,  $R_n$  représentant, respectivement, les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux. L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = E_e + E_n + V_e + V_n + E_{en} + E_{ex} \tag{II-3}$$

$E_e$  et  $E_n$  sont, respectivement, l'énergie cinétique de l'électron et du noyau tandis que  $V_e$  et  $V_n$  sont, respectivement, l'énergie potentielle de l'électron et du noyau.  $E_{en}$  caractérise l'énergie d'interaction électron-noyau et  $E_{ex}$  représente l'énergie due au champ externe appliqué. Ainsi, l'hamiltonien H peut s'écrire, de façon explicite, comme suite :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_n - R_m|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_n|} + V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \tag{II-4}$$

On ne saurait obtenir une solution générale à cette équation car ceci représente un problème à n-corps. A l'heure actuelle, on ne dispose d'aucune méthode facile pouvant résoudre des problèmes concernant

un système formé par un grand nombre de particules. Alors, il est indispensable d'assimiler ce système a celui formé de particules indépendantes.

Dans ce cas, on peut représenter chaque particule par :

$$H_k \psi_k = E_k \psi_k \tag{II-5}$$

avec :

$$H_k = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_k + V(r_k) \tag{II-6}$$

H et E total du système sont tels que :

$$H = \sum_k H_k \tag{II-7}$$

et

$$E = \sum_k E_k \tag{II-8}$$

**II-3- L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:**

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer considère que les noyaux sont immobiles car la position instantanée des noyaux ne peut être influencée par le mouvement des électrons. Dans cette hypothèse, l'équation de Schrödinger se simplifie, compte tenu du fait que  $E_n$  et  $V_n$  deviennent nulles.

Ainsi, l'hamiltonien peut se mettre sous la forme suivante :

$$H = E_e + V_e + E_{en} \tag{II-9}$$

Dans cette approximation adiabatique, étant donné que les coordonnées ( $R_i$ ) des noyaux figurent comme des constantes et non plus comme des variables, l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_i - r_j} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,n} \frac{Ze^2}{|r_i - R_n|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \tag{II-10}$$

avec:

$$E_e = \int \psi_e^* H_e \psi_e dr = E_e(R_1^0, R_2^0) \quad (\text{II-11})$$

Cette approximation étant trop grossière, on tiendra, alors, compte du mouvement des noyaux. Ainsi, la fonction d'onde du cristal représente, en séparant les coordonnées des électrons et des noyaux, sous forme d'un produit de fonctions d'onde de noyaux  $\psi_n$  et de celles des électrons  $\psi_e$  :

$$\Psi = \psi_e \cdot \psi_n \quad (\text{II-12})$$

$\psi_e$  et  $\psi_n$  étant déterminées par le système d'équations suivant :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-13})$$

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{II-14})$$

#### II-4- L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-15})$$

En remplaçant l'hamiltonien  $H_e$  par son expression, la relation (II -15) devient :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i, \alpha} U_{i\alpha} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II -16})$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ( $U_{ij} = 0$ ), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II-16) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II -17})$$

où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II -18})$$

$\Omega_i(r_i)$  représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et  $V(r_i)$  représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i^n \psi_i(r_i) \quad (\text{II -19})$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \quad (\text{II -20})$$

## II-5- Vue générale et classification des méthodes classiques :

Les méthodes de calcul des structures de bandes les plus utilisées sont comme suit :

### II-5-1- Le modèle de l'électron quasi-libre

Dans ce modèle, le potentiel est considéré comme périodique :

$$H = T + U(r) \quad (\text{II -21})$$

$T = H_0$  étant l'hamiltonien d'un système libre (non perturbé) et  $U(r)$  la perturbation.

La théorie des perturbations se fixe pour but de corriger l'énergie  $E^0$  et la fonction d'onde  $\psi^0$  d'un système non perturbé lorsqu'on lui impose une perturbation.

L'équation de Schrödinger d'une particule libre est donnée par :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi^0(\mathbf{r}) = E^0 \psi^0(\mathbf{r}) \quad (\text{II -22})$$

Cette équation admet comme solution l'expression suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{II -23})$$

possédant un spectre d'énergie continu donné par :

$$E_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \left( \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right) \quad (\text{II -24})$$

La constante de normalisation A (amplitude de l'onde) a pour valeur :  $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}$

La fonction d'onde normée est, alors, donnée par l'expression suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{II -25})$$

Dans le cas où U(r) est considérée comme une perturbation [U(r) ≠ 0], les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent être mises sous la forme d'ondes de Bloch et les énergies peuvent être représentées par:

$$E^{\pm} = E_{\mathbf{k}}^0 \pm |u_{\mathbf{G}}| \quad (\text{II -26})$$

k étant la valeur du réseau réciproque (k = G/2).

Les surfaces d'égales énergies aux frontières des zones de Brillouin subissent des ruptures de continuités. Par conséquent, il y aura apparition d'une bande interdite caractérisée par la quantité suivante  $E^+ - E^- = \Delta E_{G_i} = 2|U_{G_i}|$  où E<sup>+</sup> et E<sup>-</sup> sont deux branches d'énergie à proximité d'une frontière de la zone de Brillouin.

### II-5-2- Modèle de l'électron quasi-lié:

Dans ce modèle, on prend l'état d'un électron dans un atome isolé comme approximation d'ordre zéro. Soit H<sub>0</sub> l'harniltonien d'un atome isolée :

$$H_{\alpha} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\alpha}(r) \quad (\text{II-27})$$

$V_{\alpha}(r)$  étant l'énergie potentielle de l'électron d'un atome isolé.

L'équation de Schrödinger correspondante sera donnée par :

$$H_{\alpha} \psi_{\alpha} = E_{\alpha} \psi_{\alpha} \quad (\text{II-28})$$

$\psi_{\alpha}$  étant la fonction d'onde (propre) correspondant à un niveau d'énergie (propre)  $E_{\alpha}$ .

Dans cette approche, la fonction d'onde du cristal s'écrit :

$$\psi^0(r) = \sum_l C_l \psi_{\alpha}(r-l) \quad (\text{II-29})$$

où  $\psi^0(r)$  doit satisfaire aux conditions de translation :

$$\psi^0(r+n) = e^{ikr} \psi^0(r) \quad (\text{II-30})$$

L'équation (II-29) pourrait être satisfaite si  $C_l$  était de la forme

$$C_l = e^{ikl} \quad (\text{II-31})$$

Ceci permet d'écrire l'expression suivante :

$$\psi^0(r) = \sum_l e^{ikm} \psi_{\alpha}(r-m) \quad (\text{II-32})$$

Donc, la fonction d'onde de l'électron peut se présenter sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques satisfaisant à la condition de translation. On peut déterminer l'opérateur de la perturbation en supposant que le cristal est distendu, c'est-à-dire que l'on peut négliger les interactions entre les atomes.

Etant périodique, le champ perturbateur peut être représenté comme une répétition du champ potentiel d'un atome isolé :

$$U(r) = \sum_{\alpha} e^{ikm} \psi_{\alpha}(r-m) \quad (\text{II-33})$$

Pour rendre cette énergie  $U(r)$  auto-consistante, il faut introduire un potentiel  $W$ . L'équation (II-33) devient alors :

$$U(r) = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(r - m) + W(r) \quad (\text{II-34})$$

Notons que  $W(r)$  est une fonction périodique puisque  $U(r)$  et  $\sum_{\alpha} V_{\alpha}(r - m)$  sont aussi périodiques. On peut déterminer la forme analytique de  $W(r)$  dès que l'on connaît celle de  $U(r)$  et de  $V_{\alpha}(r - m)$ .

$W(r)$  est donnée par l'expression suivante :

$$W(r) = U(r) - \sum_{\alpha} V_{\alpha}(r - m) \quad (\text{II-35})$$

$W(r)$  est négative s'il existe une attraction mutuelle des atomes et devient positive quand une répulsion se manifeste entre les atomes (c'est le cas d'une compression importante du cristal).

Pour déterminer l'énergie, on utilise l'approximation d'ordre zéro  $E^0$  et l'on arrive à la valeur de l'énergie d'ordre un c'est-à-dire  $E^1$ . L'équation de Schrödinger, dans ce cas, peut être donnée par l'expression suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{\alpha} V_{\alpha}(r - m) + W(r) \right] \psi^0(r) = E^1 \psi^0(r) \quad (\text{II-36})$$

La solution de l'équation (II-36) est donnée par la relation suivante :

$$E^1 = E^0 + C + \sum_p e^{ikj} A(p) \quad (\text{II-37})$$

où  $A(p)$  représente l'énergie d'échange qui apparaît du fait que tout électron peut se trouver au voisinage de n'importe quel noyau avec une certaine probabilité. Le paramètre "p" représente la distance entre deux atomes voisins immédiats et le paramètre "C" caractérise la valeur moyenne de l'énergie potentielle de l'électron d'un certain atome sous l'influence de tous les autres atomes du cristal.

**II-5-3- L'approximation des liaisons fortes :**

La méthode LCAO (Linéaire Combinaison of Atomic Orbitals), appelée aussi méthode de la liaison forte, consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal. La fonction d'onde est écrite sous la forme d'une somme de Bloch d'orbitales atomique.

Cette méthode donne de bons résultats lorsque les orbitales atomiques sont localisées autour des noyaux et changent peu lorsque les mornes sont rapprochés pour constituer le cristal. Ceci est vrai pour les états du cœur de l'atome mais l'est beaucoup moins pour les électrons de valence. En outre, en ce qui concerne les états de valence la méthode est mieux adaptée au calcul des états associées aux combinaisons liantes, c'est-à-dire à la bande de valence, qu'aux états résultant des combinaisons antiliantes, c'est-à-dire à la bande de conduction.

En résumé, cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée au calcul de la bande de valence et peu recommandé au calcul de la bande de conduction.

**II-5-4-Méthodes des ondes planes:**

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger  $H \Psi = E \Psi$ , en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$  on fait appel à l'équation séculaire où la connaissance de l'expression décrivant le potentiel cristallin est nécessaire.

D'autre part, ce calcul exige que le nombre d'ondes planes utilisées soit suffisamment grand ce qui rend la tâche difficile, d'où on obtient une faible convergence [63].

### II-5-5-Méthode des ondes planes orthogonalisées

La méthode LCAO procède de l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement des états atomiques, plus au moins perturbés par la nature périodique du cristal.

La méthode OPW (Orthogonalized Plane Waves) procède de l'idée diamétralement opposée, que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement les états dans l'électron libre, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal les fonctions d'onde des électrons  $\psi$  dans le cristal sont alors développées sur la base des fonctions d'ondes des électrons libre, c'est à dire d'ondes planes. Il en résulte que le domaine de validité de cette méthode est complémentaire du domaine de validité que celle de LCAO. Cette méthode est adaptée à l'étude de la bande de conduction, un peu moins à celle de la bande de valence et pas du tout à celles des états du cœur.

La méthode des ondes planes orthogonalisées a été proposée par Herring en 1940 [64]. Depuis sa formulation, elle est devenue une des méthodes les plus utilisées pour le calcul des structures de bandes. La figure (II-1) montre la synthèse d'une onde plane orthogonalisée

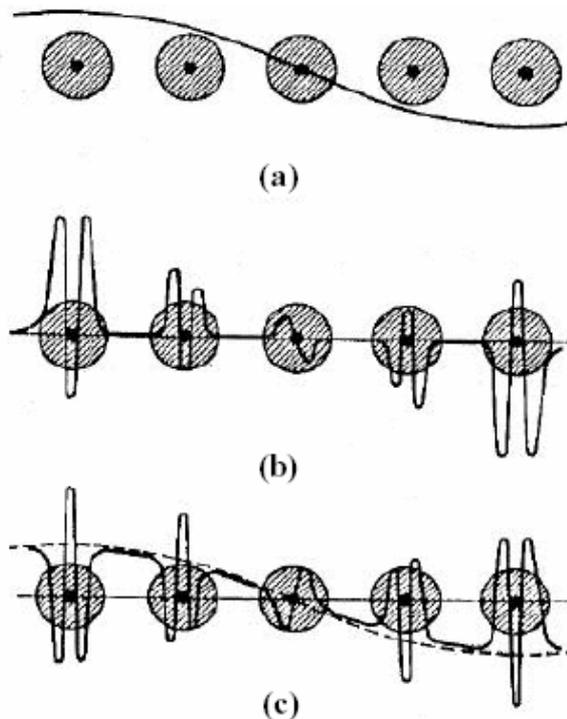


Figure II-1 : *synthèse d'une onde plane orthogonalisée :*

(a) *Onde plane.*

(b) *Fonction d'onde du cœur atomique.*

(c) *Onde plane orthogonalisée.*

## II-6- Autres méthodes

Les méthodes précédentes consistent à développer les fonctions d'onde du cristal sur une base complète de fonction de type fonctions de Bloch et à calculer les coefficients du développement en écrivant que la fonction d'onde doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

Un autre type de méthode consiste à développer les états du cristal sur une base complète de fonctions solutions de l'équation de Schrödinger dans la cellule unité du cristal. On calcule alors les coefficients du développement en écrivant que la fonction d'onde du cristal satisfait à des conditions aux limites appropriées Parmi ces méthodes on cite la méthode cellulaire et la méthode des ondes planes augmentées.

### II-6-1- Méthode cellulaire

Dans le modèle de l'électron presque libre, la détermination de l'état fondamental est d'une grande importance. Pour ce faire Wigner et Seitz [65], les premiers qui ont développés cette méthode en 1933, cette méthode consiste à diviser la maille élémentaire en cellules contenant un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule a alors une symétrie sphérique ce qui permet de calculer simplement les fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques. La difficulté de la méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites.

### II-6-2- Méthode des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented Plane Waves) a été imaginée pour palier au problème des conditions aux limites inhérentes de la méthode cellulaire. Le potentiel cristallin est supposée sphérique à l'intérieur de sphères de rayons  $r_b$  entourant les atomes, et constant à l'extérieur de ces sphères, on le représente sous une forme appelée "muffin tin" (nid d'abeille) (voir figure II-2). Les fonctions d'ondes sont développées 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. Ces fonctions d'ondes sont appelées des ondes augmentées. Elles sont continues en  $r = r_b$ , et ne présentent de ce fait aucun problème aux limites contrairement aux méthodes LCAO et OPW qui font appel à des techniques relativement simples, la diagonalisation de matrices à coefficients constants. La méthode APW nécessite des techniques numériques sophistiquées et par suite des machines plus performantes, une variante de cette méthode consiste à utiliser le formalisme de Green et aussi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

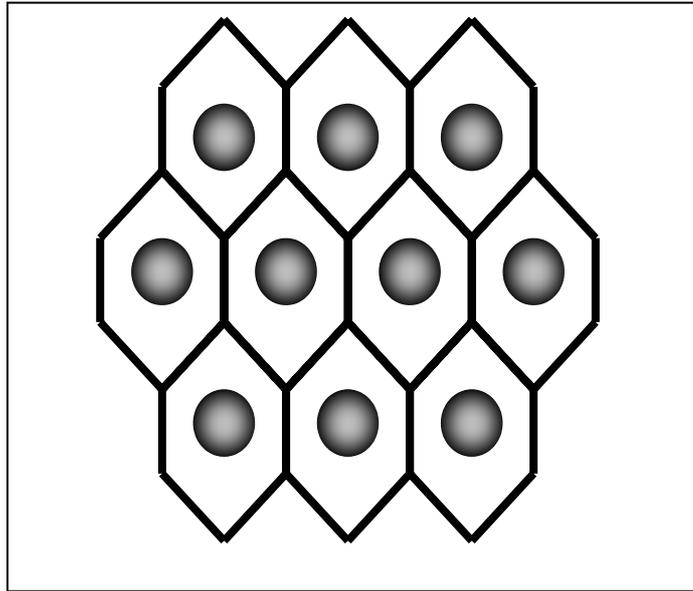


Figure II-2 : Le potentiel « muffin tin ».

Cette approche qui a été formulée par Slater en 1937 [63] présente le potentiel comme suit:

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & \text{pour } r \leq r_b \\ 0 & \text{pour } r > r_b \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Où :

$r_b$  est le rayon de la sphère de la maille de Wigner seitz.

Dans cette méthode le problème repose sur le choix des fonctions d'essais. Ainsi la solution de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon  $r_b$  peut être écrite sous la forme des séries comme suit :

$$\phi^{(1)}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} R_l(\varepsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{II-39})$$

Où :

$Y_{lm}(\theta, \Phi)$  : sont les fonctions sphériques normalisées à l'unité.

$R_l(\epsilon, r)$  : sont les fonctions radiales. Elles sont les solutions de l'équation de Schrödinger qui sont donnés par l'expression suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + \left\{ \epsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right\} R_l = 0 \quad (\text{II-40})$$

Les solutions  $R_l$ , de l'équation (II-40) dépendent de l'énergie  $E$  de l'état en question. Malgré qu'il y ait seulement une condition concernant la solution qui doit être régulière l'origine des coordonnées. Il y a deux solutions linéaires indépendantes pour chaque valeur de  $E$  de l'énergie. On note qu'il n'existe aucune condition imposée sur l'état  $E$  et les coefficients  $a_{lm}$  qui sont choisis arbitrairement.

Jusqu'à cette étape les deux méthodes APW et KKR sont identiques. La différence apparaît dans l'étape suivante. Dans la méthode APW, la solution à l'extérieur de la sphère est exprimée en termes d'un ensemble d'ondes plane :

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^{(2)}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}] \quad (\text{II-41})$$

L'onde plane (II-4) est normalisée sur tout le volume de la cellule unité.

Puisque le potentiel subit une discontinuité à la limite de la sphère, on introduit une condition aux limites qui est celle de la continuité de la fonction d'onde de l'électron.

Ceci se traduit en combinant la fonction  $\Phi^{(1)}(r)$  avec l'onde plane de l'équation (II-41). Dans ce but on favorise les exponentielles en harmoniques sphériques comme suit :

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|r) Y_{lm}(\theta + \phi) Y_{lm}^*(\theta_g, \phi_g) \quad (\text{II-42})$$

Où :

$|\mathbf{k} + \mathbf{g}|, \theta_g, \phi_g$  : sont des coordonnées sphériques du vecteur  $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ ,

$j_1(x)$  : est la fonction de Bessel qui est donnée par :

$$j_1(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{1+\frac{1}{2}}(x) \quad (\text{II-43})$$

On néglige les coefficients des harmoniques correspondants dans les équations (II-39) et (II-42) pour  $r = r_b$ , on peut calculer les coefficients  $a_{lm}$

On remplace les coefficients  $a_{lm}$  par leur valeurs dans l'équation (II-41) et on peut trouver les expressions de  $a_{lm}$ . Si on substitue ces valeurs dans l'équation (II-39), on trouve

$$\phi_g^{(1)}(r) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{lm} i^l \frac{j_1(|k + g|r_b)}{R_1(\epsilon, r_b)} R_1(\epsilon, r) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta_g, \phi_g) \quad (\text{II-44})$$

Pour les fonctions  $\phi_g(r)$ , on choisi les fonctions qui coïncident avec l'onde plane  $\phi_g^2(r)$  dans la région entre les sphères atomiques et avec  $\phi_g^1(r)$  à l'intérieur de la sphère.

$$\phi_g(r) = \begin{cases} \phi_g^{(1)}(r) & \text{pour } r \leq r_b \\ \phi_g^{(2)}(r) & \text{pour } r > r_b \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

Ces fonctions sont appelées les ondes planes augmentées. Elles ne sont pas les solutions de l'équation de Schrödinger pour le cristal.

Les fonctions  $\phi_g(r)$  satisfont la condition de Bloch d'où on peut écrire

$$\phi_k(r + n) = e^{ikn} \phi_k(r) \quad (\text{II-46})$$

Pour résoudre le problème, on garde la fonction d'onde électronique comme une combinaison linéaire des ondes planes augmentées  $\phi_g(r)$

$$\phi_k(r) = \sum_g b_g \phi_g(r) \quad (\text{II-47})$$

$b_g$  : sont des coefficients.

Pour le calcul de  $E$ , on peut utiliser la méthode variationnelle en utilisant les fonctions (II-46). Suivant Slater [63], on choisit une fonctionnelle  $A$  et à partir des conditions de sa minimisation, on peut trouver les valeurs propres  $E$ .

### II-6-3- Méthode KOHN-KORRING-ROSTOKER (KKR):

Cette méthode a été établie par Kohn Korring et Rostoker [66, 67]. Elle utilise aussi le potentiel muffin tin. Elle a donné des résultats remarquablement bons pour la structure de bande de plusieurs cristaux de type (II-VI). Dans cette méthode on suit la même démarche que celle de la méthode (APW) jusqu'à une étape où ils ont pris une autre voie pour aboutir au but. Ainsi pour le commencement, on utilise les mêmes séries sphériques que la méthode (APW) pour procéder jusqu'au moment où la différence apparaît entre les deux méthodes. Cette différence réside dans le fait que dans la méthode (KKR), les fonctions d'essais à l'extérieur de la sphère de rayons  $r_b$  dans la maille de Wigner-Seitz, sont aussi les solutions de l'équation correspondante, mais ce n'est pas le cas dans la méthode (APW). C'est à dire que les fonctions d'essais sont continues à la limite de la sphère atomique dans la méthode (APW), tandis que dans la méthode (KKR), elles sont discontinues à cette limite. Donc à partir de ce moment, la méthode (KKR) prend un autre chemin, qui est celui de la fonction de Green, qui devra satisfaire l'équation suivante en utilisant le modèle du réseau vide (Empty Lattice modèle).

$$(\nabla^2 + \varepsilon)G(r, r') = \delta(r-r') \quad (\text{II-48})$$

Avec les conditions aux limites qui sont

$$G(r_\sigma, r) = e^{ikn} G(r, r') \quad (\text{II-49})$$

et

$$\frac{\partial G(r_\sigma, r')}{\partial \tau_n} = e^{-ikn} \frac{\partial G(r, r')}{\partial \tau_n} \quad (\text{II-50})$$

On suit la pratique standard pour construire les fonctions de Green, on obtient :

$$G(r, r') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{g}} \frac{\exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g})(r - r')]}{E - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2} \quad (\text{II-51})$$

Dans le but de calculer  $E$  pour quelques valeurs de  $k$ , on remplace l'équation de Schrödinger différentielle par son équivalent en intégral. En unité atomique, l'équation peut être définie comme suit :

$$(\nabla^2 + E)\psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II-52})$$

L'équation (II-52) peut être considérée comme étant une équation différentielle non homogène où le terme à droite est connu, sa solution s'écrit sous la forme:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\Omega_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{II-53})$$

Ces fonctions  $\psi(\mathbf{r})$  doivent satisfaire les conditions aux limites c'est à dire.

$$\psi_k(\mathbf{r}_n) = e^{ikn} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (\text{II-54})$$

et

$$\frac{\partial \psi_k(\mathbf{r}_\sigma)}{\partial \tau_n} = -e^{ikn} \frac{\partial \psi_k(\mathbf{r})}{\partial r_n} \quad (\text{II-55})$$

L'intégrale (II-53) peut être obtenue en posant  $\delta A = 0$ , avec :

$$A = \int_{\Omega_0} \psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (\text{II-56})$$

et on choisit les fonctions d'essais sous la forme suivante :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-57})$$

Après plusieurs simplifications et approximations, on trouve les éléments matriciels  $A_{lm,l'm'}$

$$A_{lm,l'm'} = A_{lm,l'm'}(k, E) + k \delta_{ll'} \delta_{mm'} \cdot \frac{n_1(kr_b) L_1(E, r_b) - n'_1(kr_b)}{j_1(kr_b) L_1(E, r_b) - j'_1(kr_b)} \quad (\text{II-58})$$

$A_{lm,l'm'}$  : sont des constantes

$L_1$ : sont des dérivée logarithmiques déterminées soit par intégration numérique ou directement à partir du spectre atomique.

Pour la détermination de  $E(k)$  on pose :

$$\det|A_{lm,l'm}| = 0 \quad (\text{II-59})$$

$$\det \left| A_{lm,l'm}(k, E) + k \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_1(kr_b) L_1(E, r_b) - n'_1(kr_b)}{j_1(kr_b) L_1(E, r_b) - j'_1(kr_b)} \right| = 0 \quad (\text{II-60})$$

#### II-6-4- Méthode k.p

La méthode k.p est utilisée pour étudier les structures de bandes et les fonctions d'ondes à proximité des points de haute symétrie. Seitz [68] fut le premier à appliquer cette méthode pour trouver les masse effectives. Par la suite, elle a été développée par Schockley [69] pour le calcul des bandes dégénérées. Dresselhauss, Kip et Kittel [70] et Kane [71] ont tenu compte de l'effet de l'interaction spin orbite et ils ont montré que la méthode k.p peut être considérée comme une méthode empirique.

## **CHAPITRE III**

### **METHODE DES PSEUDOPOTENTIELS**

**III-1- Introduction :**

La technique du pseudo-potentiel [23,64,72-85] s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

Le pseudo-potentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés.

Dans les années qui succédèrent, Hellman [86] a proposé une approximation du pseudo-potentiel qui a pu être utilisée dans la détermination du pseudo-potentiel énergétique dans les métaux alcalins.

Plusieurs autres suggestions [68,87-89] ont vu l'apparition dans la littérature, des états solides. Cependant, c'est à partir des années cinquante, que les activités commencèrent à s'accélérer, et la théorie de la matière condensée continua à se développer, à une évaluation rapide jusqu'à présent. Mais ce n'est que vers 1958 que le pseudo-potentiel a été utilisé pour le calcul de la relation de dispersion  $E(k)$  et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques.

Ainsi, le théorème d'annulation de Phillips-Kleinman [90, 91] dérivé de la méthode OPW, a fait preuve que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils sont électrons de valence en dehors du cœur ; ou en d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons de valence sont contraintes à être orthogonalisées aux états du cœur.

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudo-potentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique,
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique.

### III-2- Le concept du pseudo-potentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telle que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [92]. Elle ne tient compte de la dépendance énergétique du pseudopotentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [93]. La plus importante amélioration qui a été fait dans cette dernière décennie, consiste à utiliser les pseudopotentiels a-b initio [94] où cette méthode ne demande que le nombre atomique et le paramètre de maille pour générer sa pseudopotentiel.

La méthode du pseudo-potentiel est une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). Cette dernière approche permet de présenter la fonction d'onde d'un électron de valence par la fonction suivante :

$$\psi_k^v(\mathbf{r}) = \sum_k C_k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_k^c(\mathbf{r}) \quad (\text{III-1})$$

avec:

$$\Phi_k^v(\mathbf{r}) = \sum_k C_k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad (\text{III-2})$$

$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  est une onde plane et  $\psi_k^c(\mathbf{r})$  la fonction d'onde du coeur , qui satisfait aux conditions de Bloch avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ .

Pour déterminer la constante ( $b_c$ ), on utilise la condition d'orthogonalité :

$$\text{D'où} \quad : \quad \int \Psi_k^c(\mathbf{r}) \Phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{III-3})$$

$$b_c = - \int \psi_k^{c*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{III-4})$$

Ainsi on peut réécrire (III-1) en remplaçant  $b_c$  par l'expression ci-dessus sous la forme suivante :

$$\psi_k^v(\mathbf{r}) = \Phi_k^v(\mathbf{r}) - \sum_c \left[ \int \psi_k^{c*}(\mathbf{r}) \Phi_k^v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \psi_k^c(\mathbf{r}) \quad (\text{III-5})$$

$\psi_k^v(r)$  étant la fonction d'onde de valence (exacte), cette dernière satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k^v(r) = \varepsilon_k^v \psi_k^v(r) \quad (\text{III-6})$$

En substituant (III-4) dans (III-6) on trouve l'expression suivante :

$$H\psi_k^v(r) = H[\Phi_k^v(r) - \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr] \psi_k^c(r) = \varepsilon_k^v \{ \Phi_k^v(r) - \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr \} \psi_k^c(r) \quad (\text{III-7})$$

Si on considère l'équation  $H\psi_k^v(r) = \varepsilon_k^v \psi_k^v(r)$  comme étant l'équation de Schrödinger exacte relative au niveau du coeur, on peut représenter (III-5) sous la forme suivante :

$$\psi_k^v(r) = \Phi_k^v(r) - \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr \psi_k^c(r) = \{ \Phi_k^v(r) - \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr \} \psi_k^c(r) \quad (\text{III-8})$$

Ce qui donnera :

$$H\Phi_k^v(r) + (\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c) \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr \psi_k^c(r) = \varepsilon_k^v \Phi_k^v(r) \quad (\text{III-9})$$

$$\text{On pose : } V^R \psi_k^v = [\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c] \sum_c \int \psi_k^{c*}(r) \Phi_k^v(r) dr \psi_k^c(r) \quad (\text{III-10})$$

L'équation (III-7) peut se mettre sous la forme simple :

$$(H + V^R) \Phi_k^v = \varepsilon_k^v \Phi_k^v \quad (\text{III-11})$$

Le potentiel  $V^R$  est appelé pseudo-potentiel.

### III-3- La méthode du pseudo-potentiel local :

La méthode du pseudo-potentiel local [95] est basée sur deux types de données : les pseudo-potentiels atomiques et les facteurs de structures qui donnent aux potentiels atomiques les positions appropriées dans le cristal.

L'équation de Schrödinger pour une seule onde est donnée par :

$$(T + V_{\text{pseudo}})\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{nk}}\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-12})$$

Une seule onde plane on peut se mettre sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = C e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (\text{III-13})$$

Où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde de la zone de Brillouin et  $\mathbf{G}$  est le vecteur de translation dans l'autre zone de Brillouin.

La fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r})$  peut être développée en série de Fourier :

$$\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{nk}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

$$\text{Alors :} \quad \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{nk}}(\mathbf{G}) \Phi_{\mathbf{G}} \quad (\text{III-14})$$

$$\text{Ou :} \quad \Phi_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$$

La fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r})$  satisfait à l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{nk}}\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-15})$$

C'est-à-dire :

$$\langle \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) | T | \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) | V_{\text{PS}} | \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \rangle - E \langle \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) \rangle = 0 \quad (\text{III-16})$$

Si on remplace la fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r})$  par son expression donnée dans l'équation (III-13), alors on aura :

$$\sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{G}) \left[ \langle \Phi_{\mathbf{G}} | T | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle + \langle \Phi_{\mathbf{G}} | V_{\text{PS}} | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle - E \langle \Phi_{\mathbf{G}} | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle \right] = 0 \quad (\text{III-17})$$

$$\text{Avec :} \quad \langle \Psi_{\mathbf{G}} | T | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{V} \int \Phi_{\mathbf{G}} T \Phi_{\mathbf{G}'} d^3\mathbf{r} \quad (\text{III-18})$$

$$\text{Alors:} \quad \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{i(k+G)r} \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \right] e^{i(k+G')r} d^3r \quad (\text{III-19})$$

$$\text{D'où:} \quad \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \delta_{GG'} \quad (\text{III-20})$$

En utilisant la même démarche, on trouve :

$$E \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = E \delta_{GG'} \quad (\text{III-21})$$

$$\text{Si on pose:} \quad E \langle \Phi_G | V^L(r) | \Phi_{G'} \rangle = V(G-G') \quad (\text{III-22})$$

$V(G-G')$  représente le potentiel cristallin.

Par ailleurs, on connaît la relation entre les potentiels cristallin et atomique :

$$V^L(r) = \sum_n \sum_i V_i(r - R_n - T_i) \quad (\text{III-23})$$

Où:

- $n$  : Nombre de cellules primitives unités
- $i$  : Nombre d'atomes par cellule unité
- $R_n$  : vecteur du réseau de Bravais
- $T$  : vecteur de translation

Si on pose que:  $G-G'=q$ , alors:

$$\langle \Phi_G | V(r) | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{V} \int \sum_n \sum_i V(r - R_n - T_i) e^{-iqr} d^3r \quad (\text{III-24})$$

$$= \frac{1}{V} \int \sum_n e^{-iqR_n} \sum_i e^{-iqT_i} V_i(r') e^{-iqr'} d^3r' \quad (\text{III-25})$$

$$\langle \Phi | V(\mathbf{r}') | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_n e^{-iqR_n} \frac{1}{2} \sum_i e^{-iqT_i} \frac{1}{V_n} \int V_t(\mathbf{r}') e^{-iq\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{III-26})$$

$$\langle \Phi_G | V(\mathbf{r}) | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{2} \left[ e^{-iqT_1} V_1(\mathbf{q}) + e^{iqT_2} V_2(\mathbf{q}) \right] \quad (\text{III-27})$$

$T_1 = -T_2$  où  $T_1$  et  $T_2$  sont les positions des deux atomes présent dans la maille primitive. Dans le cas de la structure zinc-blende,  $T_1 = -T_2 = (a/8)(1,1,1)$ .

Alors, on posera que :

$$V^S(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [V_1(\mathbf{G}) + V_2(\mathbf{G})] \quad (\text{III-28})$$

$$V^A(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [V_1(\mathbf{G}) - V_2(\mathbf{G})] \quad (\text{III-29})$$

Par conséquent on obtient :

$$V_1(\mathbf{G}) = V^S(\mathbf{G}) + V^A(\mathbf{G}) \quad (\text{III-30})$$

$$V_2(\mathbf{G}) = V^S(\mathbf{G}) - V^A(\mathbf{G}) \quad (\text{III-31})$$

$V^S(\mathbf{G})$  et  $V^A(\mathbf{G})$  étant, respectivement, les potentiels symétriques et antisymétriques. Donc, on aura :

$$V(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} \left[ (V^S + V^A) e^{i\mathbf{G}\mathbf{T}} + (V^S - V^A) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{T}} \right] \quad (\text{III-32})$$

$$V(\mathbf{G}) = V^S \cos(\mathbf{G}\mathbf{T}) + iV^A \sin(\mathbf{G}\mathbf{T}) \quad (\text{III-33})$$

Aux laquelle :

$$\cos(\mathbf{G}\mathbf{T}) = S^S(\mathbf{G})$$

$$\sin(\mathbf{G}\mathbf{T}) = S^A(\mathbf{G})$$

Puisque le réseau cristallin est périodique, la connaissance du pseudo-potential est nécessaire en certains points spécifiques dans le réseau réciproque [75] (voir figure III-1 et III-2).

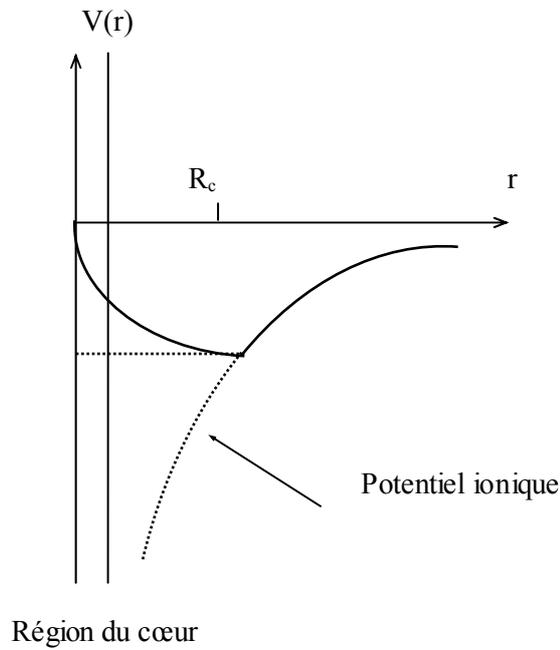


Figure III-1 : Représentation du pseudo-potential dans l'espace réel

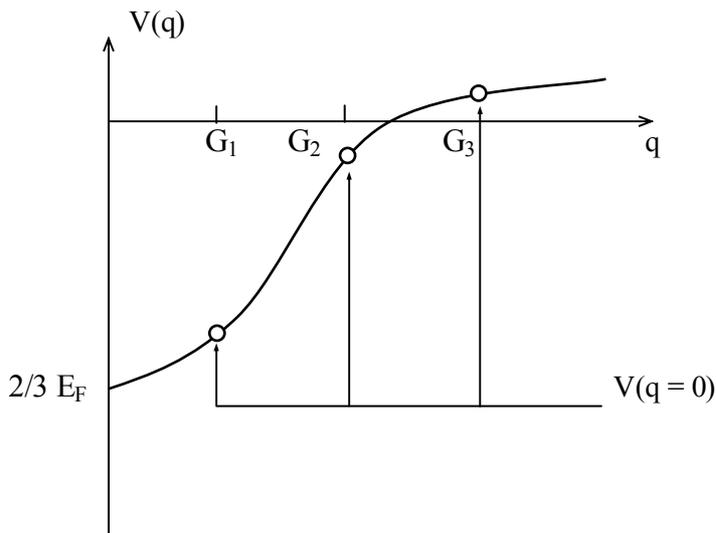


Figure III-2 : Représentation du pseudo-potential dans l'espace réciproque.

L'équation séculaire sera donnée par :

$$\left\| \frac{\hbar^2}{2m} (K + G)^2 \delta_{GG'} + V^S (G - G') \cos(G - G')T + iV^A \sin(G - G')T - E_k \delta_{GG'} \right\| = 0 \quad \text{(III-34)}$$

Cette équation possède une solution si et seulement si le déterminant est nul.

$$\text{Det} \| H_{GG'} - E_k \delta_{GG'} \| = 0 \quad \text{(III-35)}$$

$$H_G = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V(G - G') \quad \text{(III-36)}$$

Il est clair que les facteurs de forme anti-symétriques  $V^A$  s'annulent dans la structure diamant. Le facteur  $\cos(G \cdot T)$  est le facteur de structure du diamant défini dans l'équation (III-33).

Dans la structure diamant et zinc-blende, les vecteurs du réseau réciproque, sont dans l'ordre croissant du module ( en unité  $\frac{2\pi}{a}$  ) :

$$G_0 = (0,0,0)$$

$$G_3 = (1,1,1), (1,-1,1), \dots, (-1,-1,-1)$$

$$G_4 = (2,0,0), (-2,0,0), \dots, (0,0,-2)$$

$$G_8 = (2,2,0), (2,-2,0), \dots, (0,-2,-2)$$

$$G_{11} = (3,1,1), (-3,1,1), \dots, (-3,-1,-1)$$

On peut négliger les facteurs de forme avec  $G^2 > 11 \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2$  car  $V_G$  diminue en  $\frac{1}{G^2}$  pour les larges G.

Le facteur de forme  $V_0$  correspondant à  $G_0$  est constant, et par un choix convenable de l'origine, peut être pris comme nul. Les facteurs de forme pour les vecteurs équivalents du réseau réciproque  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ , avec le module  $3 \left( \frac{2\pi}{a} \right)$  sont égaux par symétrie et seront notés par  $V_3$ . Le facteur de

structure correspondant à  $G_4$  est nul car  $\cos(G \cdot T) = 0$ , pour  $G = \left( \frac{2\pi}{a} \right) (2,0,0)$ .

Il y a seulement trois importants facteurs de forme pour la structure diamant [96]:

$V_S(3)$ ,  $V_S(8)$ ,  $V_S(11)$ . Dans le cas de la structure zinc-blende,  $V_A(8)$  est nul car  $\sin(G.T) = 0$ , donc il y a seulement six facteurs de forme :  $V_S(3)$ ,  $V_S(8)$ ,  $V_S(11)$  et  $V_A(3)$ ,  $V_A(4)$ ,  $V_A(11)$ . Notons que le signe du facteur de forme anti-symétrique dépend du choix du cation ou de l'anion. Notons aussi que le module de  $V_S(3)$  est le plus important.

La procédure de calcul de la méthode E.P.M est montrée dans le diagramme (figure III-3).

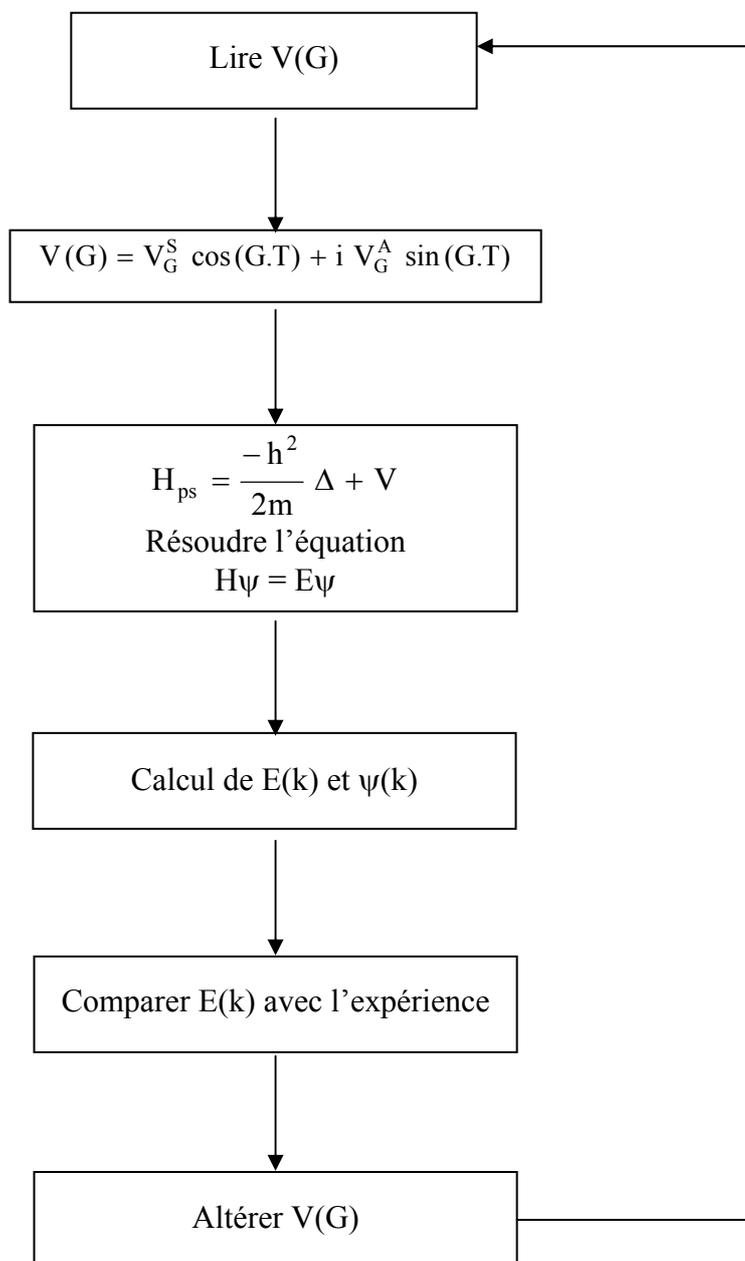


Figure III-3 : Diagramme bloc de la méthode E. P.M local.

On utilise les facteurs de forme  $V(G)$  comme point de départ. La structure de la composé est exprimée par  $S(G)$ , et l'équation de Schrödinger est résolue pour les énergies propres et les fonctions propres. En utilisant les valeurs propres et les fonctions propres, il est possible de calculer les fonctions de réponse "reponse function" comme les gaps où la densité de charge. Ces fonctions seront comparées avec l'expérience et les  $V(G)$  peuvent être changés si le désaccord avec l'expérience est important. Le processus est répété jusqu'à la convergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Généralement, un nombre réduit de cycles est nécessaire, pour obtenir un bon accord entre la théorie et l'expérience pour les propriétés optiques, la densité de charge et la structure de bandes. Aussi un nombre réduit de facteur de forme est suffisant pour déterminer chaque potentiel atomique. Pour nos calculs, la procédure d'ajustement des facteurs de forme se base sur la méthode non-linéaire des moindres carrés. Elle suppose que la déviation (rms) des énergies calculées par rapport aux énergies observées soit minimale [97].

$$\delta = \left[ \sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (\text{VI-37})$$

$$\text{Où :} \quad \Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij} \quad (\text{VI-38})$$

$E_{\text{exp}}^{ij}$  et  $E_{\text{cal}}^{ij}$  sont, respectivement, les énergies mesurées et calculées 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 ( $i, j$ ).

$n$  étant le nombre des paramètres du pseudo-potentiel empirique.

Les valeurs de départ des facteurs de formes sont améliorées étape par étape par itérations jusqu'à minimiser le  $\delta$ .

### III-4- La méthode du pseudo-potentiel non local :

Le but de l'approche non-locale est de combler les insuffisances de l'approche précédente. Des expériences utilisant les rayons X ont prouvé que la technique du pseudopotentiel local ne donne pas de bons résultats concernant la densité de charge de quelques composés [98,99]. Cette approche a fait son apparition à partir des années 1976 [100,101] pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif.

Chaque matériau possède une correction qui dépend de la configuration des électrons par rapport au coeur ionique. Cette correction non locale est introduite pour évaluer l'influence du coeur ionique sur les électrons. Elle est déterminée pour chaque moment angulaire ( $l=0, 1, 2, \dots$ ) et, par conséquent, est donnée par la relation suivante :

$$V_{nl}(r, E) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{III-39})$$

- $A_l(E)$  est la profondeur du puits de potentiel
- $f_l(r)$  est une fonction simulant l'effet du coeur
- $P_l$  est la projection de la  $l$ -ième composante du moment angulaire.

**Remarque :** il existe plusieurs modèles selon le choix de  $f_l(r)$

#### III-4-1- Modèle d'Aschcroft [74, 83]

$$\text{Dans ce modèle :} \quad F(r) = 0 \quad (\text{III-40})$$

voir (figure III-4-a).

L'indice zéro se réfère au paramètre non masqué. Cette dernière équation montre que le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'ondes des électrons de conduction sur les états du cœur, annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique.

#### III-4-2- 1e modèle de Heine-Abarenkov [102-104]

Dans ce modèle, on doit ajuster la profondeur du puits carré jusqu'à ce que l'énergie de l'électron de valence soit égale à la valeur expérimentale. Cependant, le pseudo-potentiel peut se mettre sous la forme suivante (voir figure III-4-b):

$$V^I(r) = A^I \Theta(R^I - r) \tag{III-41}$$

Où:  $R^I$  représente le rayon du coeur ionique,

$A^I$  caractérise la profondeur du puits de potentiel carré.

$\Theta(R^I - r)$  est une fonction stimulant l'effet du cœur.

**III-4-3- Le modèle Gaussien [88, 105-107]**

Dans ce modèle, la forme du pseudo-potentiel non local est donnée par l'expression suivante (voir figure III-4-c) :

$$V_{NL} = (r)A^I \exp\left[\frac{-r^2}{(R^I)^2}\right]P_1 \tag{III-42}$$

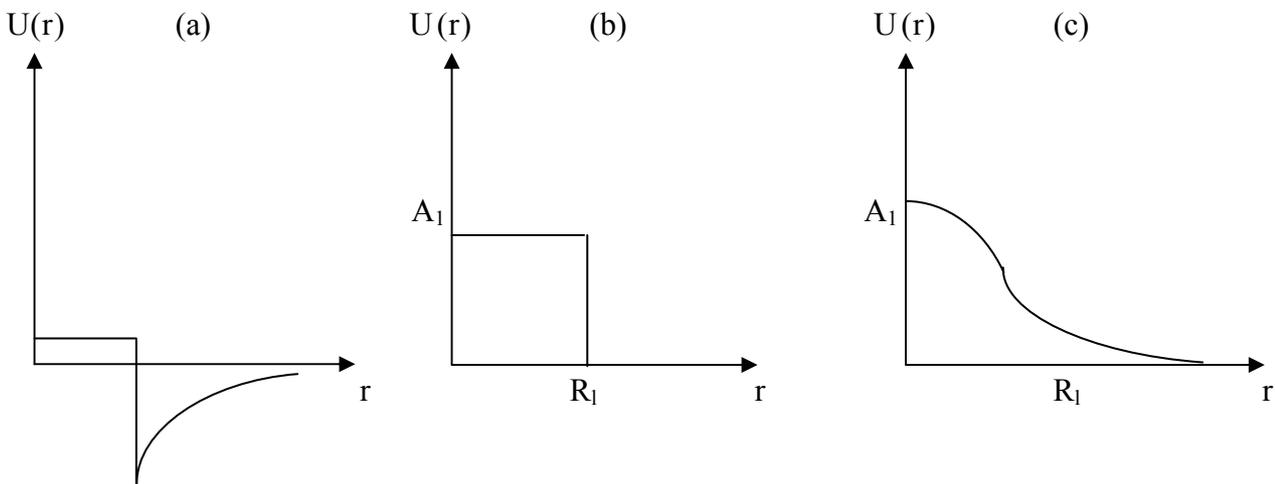


Figure III-4: Les modèles du pseudo-potentiel non local.

## **CHAPITRE IV**

# **THEORIE DES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS**

**IV-1- Introduction :**

Dans la science des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires sont fréquemment utilisés pour leurs structures de bandes et spécialement la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de composition. Récemment, les alliages ternaires II-VI de la forme  $A_xB_{1-x}C$  ont eu un intérêt important en technologie à cause de leurs multiples applications [108,109].

**IV -2- Préparation des alliages semi-conducteurs :**

Les alliages semi-conducteurs ont fait l'objet de très nombreuses études pendant trois décennies, faisant appel à toutes les méthodes de croissance cristalline épitaxie à partir des phases vapeur ou liquide, technique de Bridgman de la zone flottante et de Czochralski,...etc.

Les techniques d'épitaxie telles que la MBE (Epitaxie par Jet Moléculaire) et EPVOM (Epitaxie en phase vapeur organométallique) permettant la réalisation de couches très fines ( $\approx 20$  à  $30 \text{ \AA}$ ), rendent possible la fabrication et l'étude de super-réseaux à partir de ces mêmes alliages.

Dans ces matériaux, il a été trouvé qu'il est impossible d'obtenir suffisamment un grand dopage de type n ou p les techniques modernes de l'épitaxie par les techniques MBE et MOVPE peuvent traiter le problème de la self compensation.

En 1990, pour la première fois le ZnSe a été dopé fortement en utilisant la source de plasma RF pour le doper par l'azote durant la croissance par la technique MBE [110].

Une année après, la première diode laser basée sur le ZnSe émettant en vert et fonctionnant à la température  $77^\circ\text{K}$  a été réalisé sous l'excitation pulsée [111].

La structure  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  utilisée comme couche de revêtement entourant le guide d'onde ZnSe avec un ternaire  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  avec un seul puit quantique.

Avec 7% de Soufre (S), un accord de maille entre la couche de revêtement et le substrat GaAs a été obtenu. Le problème fondamental avec ces structures est le faible confinement optique dû à la différence d'indice de réfraction entre la couche de revêtement et la couche active et l'insuffisance de confinement électronique pour les trous à hautes températures. Ceux ci causent des problèmes sérieux.

Le progrès important a été observé en utilisant un quaternaire II-VI  $Mg_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y}$  comme couche de revêtement ajustée sur un substrat GaAs [112] qui a donné de bon confinement optique et électronique et une réduction significative dans la densité de dislocations.

D'autre part, la transition des couches ternaires vers les quaternaires ajoute des problèmes significatifs pour le dopant de type p [113], l'homogénéité de composition et la qualité structurale [114,115].

Toujours dans le domaine de la recherche sur les matériaux II-VI, de nouvelles techniques ont été élaborées, elles utilisent le système 2300 RIBER MBE avec deux chambres de croissance. Une nouvelle chambre de croissance a été installée pour les composés basés sur le ZnSe, une année après une autre chambre pour le GaAs. La combinaison des chambres de croissances des matériaux II-VI et III-V est la solution pour la croissance hétéroépitaxiale. On note aussi qu'en 1992 les structures CdHgTe/CdTe et CdMnTe/CdTe ont été étudiées.

Il existe plusieurs techniques de croissance épitaxiales pour la réalisation de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$ , on cite quelques unes :

- L'épitaxie en phase liquide (Liquide Phase Epitaxy LPE) [113,114].
- L'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy MBE) [115- 119].
- L'épitaxie en phase vapeur (Vapor Phase Epitaxy VPE) [120-121].

La déposition chimique de la vapeur métallo organique (Métallo Organic Chemical Vapor Déposition MOCVD) [122-125].

#### **IV -3- Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs :**

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optique, électronique, structural, etc...) des alliages ternaires, tel que la C.P.A [126] et l'approche du cristal virtuel (V.C.A) [127]. Mais l'approche E.P.M combiné avec la V.C.A en tenant compte de l'effet du désordre reste le plus simple et offre des résultats compatibles avec les données expérimentales [128,129]. C'est cet approche que nous avons utilisés pour calculer la dépendance compositionnelle et en pression du gap fondamental de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

### IV-3-1- L'approximation du cristal virtuel (V.C.A):

Un semi-conducteur ternaire est supposé uniforme, cependant, l'effet des fluctuations dû à la composition  $x$  sont inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A [127] .

Le cristal ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est composé des molécules AC avec une fraction molaire  $x$  et des molécules BC avec une fraction  $(1-x)$ . Ainsi, la propriété physique  $F(x)$  peut être représenté comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [130].

La valeur moyenne de la propriété physique  $F$  étant :

$$\overline{F(x)} = x.F_{AC} + (1-x).F_{BC} \quad (IV-1)$$

Par exemple la constante du réseau  $a(x)$  de l'alliage ternaire sera donné par la loi de Vegard [131] :

$$a(x) \approx \overline{a(x)} = x.a_{AC} + (1-x).a_{BC} \quad (IV-2)$$

où :  $a_{AC}$  est la constante de réseau du composé AC.

$a_{BC}$  est la constante de réseau du composé BC.

Par contre, le gap énergétique  $E_g(x)$  de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = x.E_{AC} + (1-x). E_{BC} + b.x.(1-x) \quad (IV-3)$$

Avec :  $E_{AC}$  est le gap du composé AC

$E_{BC}$  est le gap du composé BC

$b$  étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire. Ils ont été observés pour les alliages II-VI en 1957 en matière poudre et en 1976 en masses de cristaux.

Le gap énergétique calculé par l'approche E.P.M couplé à la V.C.A donne un paramètre de courbure déviant d'une valeur importante de celle fournie par l'expérience, ceci est dû fait d'avoir

négliger l'effet du désordre. Pour remédier à cela, on ajoute un terme correctif au Hamiltonien appelé potentiel du désordre

### IV-3-2- Etude d'un cristal ternaire

L'Hamiltonien total du cristal par l'approche E.P.M combinée avec la V.C.A en tenant compte du désordre ( V.C.A.A) est donné par [127]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p(r) \quad (IV-4)$$

$$V_p(r) = V_{VCA}(r) + V_{dés}(r) \quad (IV-5)$$

où:  $V_p(r)$  est le pseudopotentiel du cristal

$V_{VCA}(r)$  est le potentiel périodique du cristal

$V_{dés}(r)$  est un potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules AC et BC dans le cristal,  $V_{dés}$  s'écrit :

$$V_{dés}(r) = (1-x) \sum_{jA} \Delta(r-R_j) + x \sum_{jB} \Delta(r-R_j) \quad (IV-6)$$

où  $\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad (IV-7)$

$j_A$  et  $j_B$  indiquent que la sommation est sur les sites des molécules AC et BC respectivement.

La V.C.A considère les approximations suivantes [127]:

$$\sum_{jA} \Delta(r-R_j) = x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-8)$$

$$\sum_{jB} \Delta(r-R_j) = (1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-9)$$

Ainsi on obtient  $V_{dés} = 0$ . En négligeant l'effet du désordre, on aboutit donc a une mauvaise concordance entre les valeurs calculées et celles fournies par l'expérience. Et pour palier à cette discordance, l'effet du désordre sera introduit par le potentiel  $V_{dés}$  c'est ce qu'on appelle la V.C.A améliorée qui considérant les approximations suivantes [127]:

$$\sum_{jA} \Delta(r-R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-10)$$

et

$$\sum_{jB} \Delta(r-R_j) = \beta(1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-11)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations  $x$  et de l'énergie potentielle. Dans ce cas, le potentiel du désordre devient :

$$V_{dés} = (\alpha - \beta) x(1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-12)$$

Dans le cas où toutes les sites du réseau sont supposées occupées par des molécules virtuelles AC ou AB qui ont l'énergie potentielle  $V_{VCA}$  [127]:

$$\alpha - \beta = \pm \frac{1}{N[x(1-x)]^{1/2}} \left( \frac{N^2(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} \cdot [n^2 - 2n \cdot N(1-x)] \right)^{1/2} \quad (IV-13)$$

où :  $C_n^N$  représente la combinaison avec laquelle les  $n$  plus proches sites sont occupés aléatoirement par un composé binaire AC ou AB sur les  $N$  plus proches sites étudiés.

Après simplification on trouve que [127]:

$$V_{dés}(r) = - \left( \frac{x(1-x)}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-14)$$

En considérant tous les sites du cristal étudié, l'expression de  $V_{dés}$  devient :

$$V_{dés}(r) = - p [x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (IV-15)$$

$$p = \frac{\left[ \sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad (IV-16)$$

et

$d$  : distance entre deux plus proches sites.

$i$  indique le  $i^{\text{ème}}$  site

$P$  est un paramètre ajustable

En additionnant le potentiel du désordre au potentiel périodique du cristal, le pseudo-potentiel devient :

$$V_p(r) = V_{VCA}(r) - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{IV-17})$$

Le potentiel de l'alliage est calculé par la V.C.A auquel on ajoute le potentiel non-périodique du désordre est donné par [127]:

$$V_p(r) = x.V_{AC}(r) + (1-x)V_{BC}(r) - P[x.(1-x)]^{1/2} (V_{AC}(r) - V_{BC}(r)) \quad (\text{IV-18})$$

Sous une forme plus condensée, en termes de séries de Fourier  $V_p(r)$  devient :

$$V_p(r) = \sum_G V(G). \exp(iG.r) \quad (\text{IV-19})$$

Avec  $V(G)$  est le facteur de forme de l'alliage ternaire donné par :

$$V(G) = x.V_{AC}(G) + (1-x).V_{BC}(G) - P.[x(1-x)]^{1/2} (V_{AC}(G) - V_{BC}(G)) \quad (\text{IV-20})$$

Ce sont ces facteurs de formes qui ont été utilisés pour le calcul du gap fondamental de l'alliage ternaire semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$ , en variant la valeur de  $p$  jusqu'à avoir un bon accord avec les valeurs expérimentales.

## **CHAPITRE V**

### **Effet de la pression hydrostatique sur les alliages semi-conducteurs**

**V-1-Introduction :**

Lorsqu'un matériau, tel que les alliages binaires, ternaires et quaternaires, est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet de perturbation extérieure telles que la pression, la température, le champ électrique et le champ magnétique etc. Dans notre étude nous avons choisi la pression comme perturbation extérieure, ce chapitre est organisé pour traiter l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs.

Les cellules à haute pression intéressaient déjà les géophysiciens au début du 20<sup>e</sup> siècle. Leur but était de soumettre des matériaux, en laboratoire, à de très fortes pressions, comme ils le sont dans les entrailles de la terre [132]. Actuellement les effets de pression sur les matériaux constituent une branche de la physique du solide: la pression peut aller jusqu'à modifier la structure d'un cristal, provoquer des transitions de phase, transformer un isolant en conducteur. C'est seulement depuis une trentaine d'années que ces cellules de haute pression sont formées avec des enclumes de diamant. L'avantage du diamant est double: tout d'abord c'est le plus dur des matériaux connus et les cellules ainsi constituées permettent d'atteindre des pressions énormes de l'ordre de quelques centaines de gigapascals ( $1 \text{ GPa} = 10 \text{ kbar} \approx 10^4$  atmosphères).

Lorsqu'on comprime un cristal la structure atomique est modifiée. Ce phénomène est connu depuis longtemps mais seulement dans les dernières années que les chercheurs ont commencé à comprendre précisément comment les divers arrangements d'atomes sont modifiés quand le cristal est comprimé. En plus de la connaissance de l'arrangement atomique des matériaux. Il est intéressant de connaître les propriétés électroniques de ces matériaux tels que les semi-conducteurs.

D'autres quantités plus importantes peuvent être observées sous pression. La bande interdite et les autres gaps d'énergie peuvent être obtenus en utilisant l'absorption optique, qui est utilisée fréquemment à haute pression. On note qu'il existe d'autres effets de la pression sur les matériaux tels que la conductivité des matériaux, le changement de phase structurale des matériaux.

Les progrès effectués résultent de l'utilisation conjointe de deux outils expérimentaux, la cellule à enclume de diamant et le diffractomètre à rayon X. La cellule à enclumes de diamant est un dispositif récent [133], mais le diffractomètre à rayon X est utilisé en laboratoire depuis plusieurs dizaines d'années. D'autre part, le diamant est transparent dans une large gamme de longueurs d'onde ; cela permet d'envisager diverses études sur un échantillon: diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, microscopie, et photoluminescence.

La cellule à enclume de diamant permet de produire facilement des pressions considérables. On obtient en effet, à l'aide de ce petit dispositif, des pressions supérieures à deux millions d'atmosphères.

#### **V-2- La cellule à enclume de diamant :**

Le principe de la cellule à enclumes de diamant est simple. Un dispositif mécanique semblable à casse-noisettes est formé d'un joint en acier inoxydable embouti entre deux diamants de très bonne qualité. Le joint est formé d'une plaquette d'aluminium de 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur percée d'un trou de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure V-1). C'est à l'intérieur de ce trou que sera placé l'échantillon à étudier. Lorsque l'on applique la pression, le métal se déforme et le volume de ce trou diminue. Il en résulte que les dimensions typiques d'un échantillon doivent être inférieures à 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour une surface de l'ordre de 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ .

En plus de l'échantillon à étudier, la cellule doit contenir un fluide qui transmet la pression de manière hydrostatique. Les milieux hydrostatiques couramment utilisés sont le xénon ou un mélange éthanol-méthanol (1/5 éthanol + 4/5 méthanol).

Comme les diamants sont transparents aux rayons X, on peut focaliser sur le cristal un étroit faisceau de rayon X et enregistrer les rayons diffractés par les techniques classiques de cette façon on détermine l'arrangement des atomes dans un cristal sous pression, exactement comme un cristal à pression normale.

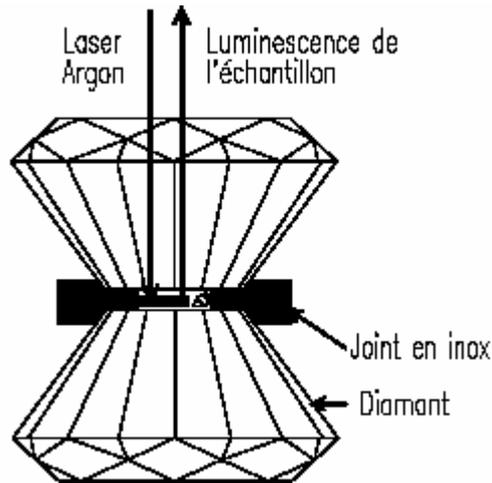


Figure V-1 : Représentation schématique de la cellule à enclumes de diamant. Au coeur de la cellule un fragment de rubis est représenté en hachuré et l'échantillon en noir.

Il est bien entendu inconcevable de connecter la cellule à un instrument de mesure de pression. Dans la pratique, on place un fragment de rubis à l'intérieur de la cellule et un à l'extérieur. L'écart de pression  $\Delta P$  entre ces deux rubis est relié à l'écart d'énergie entre leur luminescence  $\Delta\sigma$  grâce à une calibration réalisée en 1975 par G. J. Piermarini et *al.* [134]:

$$\Delta P(\text{GPa}) = \frac{\Delta\sigma(\text{cm}^{-1})}{7.53} = 1.071\Delta E(\text{meV}) \quad (\text{V-1})$$

### V-3-Dépendance du paramètre du réseau avec la pression :

Sous l'effet d'une pression la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [135]:

$$p = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{a_0}{a(P)} \right)^{3B'_0} - 1 \right] \quad (\text{V-2})$$

$a_0$  et  $a(P)$  sont respectivement les constantes du réseau à pression normale et sous l'effet d'une pression.

$B_0$  est le module de compression.

$B'_0 = \frac{dB}{dP}$  est la dérivée du module de compression.

La constante du réseau sous pression sera donc :

$$a(P) = \left( 1 + P \left( \frac{B'_0}{B_0} \right) \right)^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad (\text{V-3})$$

Le tableau (V-1), montre les paramètres  $a_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  de quelque matériaux semi-conducteurs. Les données sont prises des références [136-138].

Tableau V-1: Représentation des paramètres des réseaux et des valeurs expérimentales du module de compression  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$

Matériaux	$a_0$ (Å)	$B_0(\text{exp})$ (GPa)	$B'_0$
C	3.657	442	4.07
Si	5.431	97.82 (98)	4.09
Ge	5.65	77 (77.2)	4.56
$\alpha$ - Sn	6.491	53	4.64
AlP	5.451	86 (87)	4.18
AlAs	5.662	77 (79)	3.26
AlSb	6.135	58 (57)	4.01
GaP	5.451	89 (74.8) (87)	4.00
GaAs	5.654	75 (74.8) (77)	3.36
GaSb	6.118	57 (58)	3.83
InP	5.869	71 (67)	4.93
InAs	6.036	60 (61)	3.60
InSb	6.478	47 (48.3)	5.21
ZnS	5.409	76.9	4.90

#### V-4-Dépendance des bandes d'énergie avec la pression :

Il a été constaté que sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée sur un matériau semi-conducteur, il y a des variations remarquables dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Cette pression induite alors, une variation dans le gap d'énergie, qui entraîne une influence sur le type de transition optique [139-151].

Le résultat est identique en considérant l'effet de l'alliage [152-154]. D'autre part, l'application d'une contrainte uniaxiale change complètement la symétrie des cristaux [155]. La symétrie cubique se transforme en une symétrie tétragonale (si la contrainte est parallèle à l'axe  $\langle 110 \rangle$  du cube), ou vers une symétrie rhomboédrique (si la contrainte est parallèle à la diagonale principale  $\langle 111 \rangle$  du cube). Ces changements dans le type de symétrie peuvent produire l'éclatement des états qui sont dégénérées orbitalement avec la symétrie cubique. De nombreuses données expérimentales ont été trouvées concernant les dépendances de la pression avec les variations de bandes d'énergie. Cependant, les données expérimentales de l'effet des contraintes uniaxiales concernant l'éclatement des états sont moins complètes et moins précises. Ceci a été confirmé par les résultats obtenus en utilisant le modèle du pseudo-potentiel [156]. Les résultats de l'effet d'une pression hydrostatique les plus marquantes touche notamment :

- Le gap direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  au point  $\Gamma$  reliant le maximum de la bande de valence ( $\Gamma_{25}^V$  symétrie diamant), ( $\Gamma_{15}^V$  symétrie zinc blende) avec l'état  $\Gamma_1^C$  de la première bande de conduction.
- Les gap indirects  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  reliant respectivement le maximum de la bande de valence  $\Gamma_{15}^V$  avec les premières bandes de conduction au point L ( $L_1^C$ ) et au point X ( $X_1^C$ ) la notation conventionnelle pour les trois gap est :

$$E_{\Gamma}^{\Gamma} : \text{le gap direct est égal à } \Gamma_1^C - \Gamma_{15}^V$$

$$E_{\Gamma}^X : \text{le gap indirect est égale à } X_1^C - \Gamma_{15}^V$$

$$E_{\Gamma}^L : \text{le gap indirect est égale à } L_1^C - \Gamma_{15}^V$$

En général, les gaps d'énergie, en fonction de la pression, présentent une variation quadratique sous la forme classique suivante :

$$E_g(p) = E_g(0) + p \frac{dE_g}{dp} + p^2 \frac{d^2E_g}{dp^2} \quad (V-4)$$

$E_g(P)$  et  $E_g(0)$  représentent, respectivement, les gaps d'énergie à une pression  $p$  et sous pression normale.

$\frac{dE_g}{dp}$  : représente le coefficient de pression linéaire.

$\frac{d^2E_g}{dp^2}$  : caractérise le coefficient de pression quadratique.

Le tableau V-2 montre les coefficients de pression linéaires des gaps d'énergie  $E_0(E_\Gamma^\Gamma)$ ,  $E_1(E_L^L)$ ,  $E_2(E_X^X)$ ,  $E_\Gamma^L$  et  $E_\Gamma^X$  de quelque matériaux semi-conducteurs.

Généralement les données expérimentales [157-161] montrent que le coefficient  $dE_\Gamma^\Gamma/dp$  est environ 2 à 4 fois plus grand que  $dE_\Gamma^L/dp$ . Les deux coefficient étant positifs, avec  $dE_\Gamma^\Gamma/dp$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  eV/bar, par contre le coefficient  $dE_\Gamma^X/dp$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  eV/bar environ est négatif. Ces différences quantitatives sont facilement expliquées par la variation de la distribution de charge dans la cellule unité pour les états de bandes de conduction seul l'état de bande de conduction au point  $\Gamma$  est véritablement un état antilient, de symétrie « s ».

La charge électronique relative à l'état X de la bande de conduction est généralement presque uniformément distribuée à travers la cellule unité.

Cependant, l'état de la bande de conduction au point L, a un comportement intermédiaire entre les deux précédents, cette variation de la distribution de charge d'un état à un autre est qualitativement comparable à la variation de l'ordre des coefficients de pression observée expérimentalement.

Tableau V-2: Représentation des coefficients de pression linaires des principaux gaps d'énergies  $E_0(E_{\Gamma}^L)$ ,  $E_1(E_{\Gamma}^L)$ ,  $E_2(E_{\Gamma}^X)$ ,  $E_{\Gamma}^L$  et  $E_{\Gamma}^X$  mesuré en ( $10^{-6} eV bar^{-1}$ ) les données expérimentales et calculées sont prises des références [157-161].

Matériaux	$\frac{dE_0}{dp}$		$\frac{dE_1}{dp}$		$\frac{dE_2}{dp}$		$\frac{dE_{\Gamma}^L}{dp}$		$\frac{dE_{\Gamma}^X}{dp}$	
	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp
Si	1.3	1±1	6.6	6.2±0.4	3.6	3	5.5	...	0.5 -0.1	-1.5
Ge	16.2	14.2	8.8	7.8±0.4	5.4	5.5	6.6	5	2.7	-1.5
GaAs	13.3	10.7-11	7.4	5	4.6	...	6.2	...	1.5	-2.7
GaSb	16.1	14.7	10	5.5	6.5	6	8.5	5	3.1	...
Gap	8.6	10.5 ±1.6	3.5	5.8	1.8	3	2.1	...	-1.7	-1.1
InAs	11.1	9.6-10.8	6.3	7	3.5	...	4.8	...	-0.02	...
Inp	3.4	8.5	7.5	7	4.6	...	6.8	...	1.8	...
InSb	15.2	15.5+17.6	9.5	8.5	5.9	6	8.3	5	2.7	....
AlSb	14.7	10±2	7.5	...	4.0	...	6.4	...	0.5	-1.5
ZnTe	8.1	7	4.0	6	1.3	...	3.0	...	-1.6	...
ZnSe	5.8	7	2.5	...	-0.3	...	1.4	...	-3.7	-2
ZnS	3.6	6.5±1	0.86	...	-1.9	...	-0.1	...	-5.2	-2
CdTe	2.8	8	1.5	6	-1.0	...	0.5	...	-4.3	...

Pour décrire les coefficients quantitativement on peut utiliser les propriétés des échelles universelles (Phillips) de la diélectrique des gaps d'énergie, mais l'idée générale de cette théorie est que chaque gap ( $E_h$  ou  $E_g$ ) varie graduellement en dépendance avec la longueur de liaison, soit sous l'effet de la pression, soit sous l'effet du changement de la composition chimique. L'approche des échelles permet ainsi d'établir une relation entre l'effet de l'alliage et les expériences des pression lesquelles, peuvent donner des résultats consistants et satisfaisants.

#### V-5-Transition de phase structurale des matériaux sous l'effet de la pression :

L'aspect le plus remarquable que présente les semi-conducteurs covalents  $A^N B^{8-N}$  ayant une structure tétraédrique est leur faible densité atomique (le taux de remplissage est de 0.34) par conséquent, il n'est pas surprenant que sous l'effet de la pression, ces semi-conducteurs puissent se transformer en structure à densité élevée.

Il y a deux possibilités pour la transformation vers des structure à haute densité: une vers une structure isolante du type NaCl est l'autre métallique du type  $\beta$ -Sn les deux structures sont approximativement de coordinence  $N_c = 6$  et elles sont de 20% plus denses que les structures tétraédriques [162].

#### V-6-Dépendance de l'ionicté avec la pression :

La théorie diélectrique microscopique de Phillips et de Van Vechten [163] constitue une base solide pour l'exploration des propriétés structurales, élastiques, optiques, thermochimiques, ainsi que les bandes d'énergie des matériaux semi-conducteurs l'un des succès de cette théorie réside dans son application dans la classification des structures cristalline.

Si on considère la famille des cristaux  $A^N B^{8-N}$  dont les couches externes sont bien saturées, ou A et B sont des métaux ou des métalloïdes simples, il existe deux type de structure : structure à coordinence  $N_c = 4$ , et, structure à coordinence  $N_c = 6$ .

Les forces liantes qui décrivent la structure la plus stable, pour une composition chimique donnée, créent des distinctions d'énergies très petites, souvent moindres que  $kT$ . Pour cela, il a été présumé pour plusieurs années qu'il est impossible pour n'importe qu'elle théorie de prédire une relation entre la nature de liaison chimique et de la stabilité des structures cristallines. Cependant, avec la théorie diélectrique, il est devenu possible d'établir un critère basé sur l'échelle d'ionicté qui divise les structures tétraédriques et les structures ayant une coordinence  $N_c = 6$ . Plusieurs calculs ont été élaborés à fin de décrire la transition de phase structurale avec l'augmentation de l'ionicté [49, 164-169].

Les transitions de phases peuvent être schématisées selon un diagramme thermochimique (voir figure V-2), où la température a été fixée à une valeur au dessous du point de fusion des cristaux considérés (température ambiante). Dans ce diagramme, l'axe des abscisses désigne une variable chimique qui est l'ionicté spectroscopique ou le facteur d'ionicté, ce dernier est un facteur significatif dans les cristaux  $A^N B^{8-N}$  l'axe des ordonnées désigne une variable thermodynamique qui est la pression (généralement de l'ordre de 100 kbars à la pression de transition  $P_t$ ) cette pression est conventionnelle. La première caractéristique de la figure (V-2) note la présence de trois régions différentes :

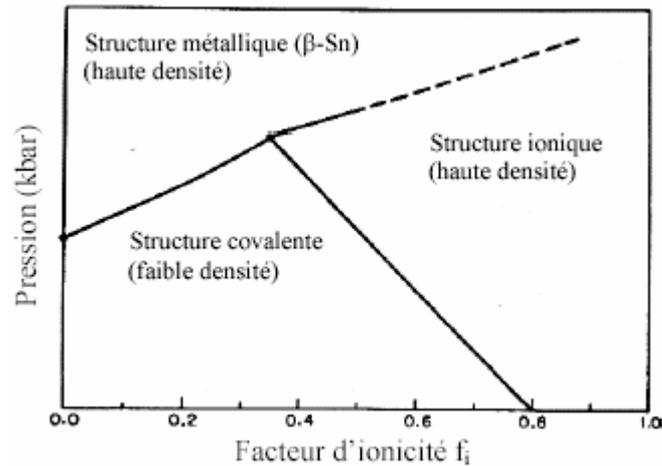


Figure V-2 : Représentation thermo-chimique (Pression en fonction de l'ionicté)[77].

**\* Pour  $f_i \leq 0.35$  :**

Pour les faibles pressions, la structure garde sa forme tétraédrique. En augmentant la pression le semi-conducteur se transforme directement en un structure soit  $\beta$ -Sn, soit orthorhombique.

**\* Pour  $0.35 \leq f_i \leq 0.785$  :**

Pour les faibles pressions, la phase structurale reste toujours tétraédrique. Mais sous l'effet d'une pression croissante, le semi-conducteur se transforme tout d'abord vers la structure isolante du type NaCl à une pression relativement faible, puis à plus haute pression il se transforme de nouveau en une structure métallique  $\beta$ -Sn (probablement orthorhombique) (la deuxième transition a été observée dans le cas du CdTe).

**\* Pour  $f_i > 0.785$  :**

La phase structurale correspondante relative à une pression faible a toujours une structure du type NaCl, puis, elle se transforme pour les hautes pression en une structure métallique. Cette transition a été étudiée moins intensivement.

Les caractéristiques qualitatives sont communes pour tous les composés  $A^N B^{8-N}$ . Seulement il existe quelques exceptions dans cette classification établie par le diagramme précédent. En effet, il a été constaté que dans le cas de l'InSb qui possède un  $f_i = 0.321$ , il se transforme en une structure  $\beta$ -Sn pour les faibles pressions et en une structure CsCl pour les hautes pressions.

Par ailleurs, il a été constaté que sous l'effet de pressions élevées pour le SiC qui possède  $f_i = 0.177$  se transforme vers une structure NaCl .

On note qu'il existe aussi un diagramme établis par J. R. Chelikowsky et J. K. Burdett [168] qui illustre les phases structurales de chaque configuration sous l'effet de la pression.

#### **V-7- Etude des effets des haute pressions sur les matériaux :**

L'étude des matériaux sous l'effet des hautes pressions est l'un des nouveaux domaine de recherche dans la physique de l'état solide pour cela, un dispositif qui est la cellule à enclumes de diamant vient révolutionner le monde de la physique des matériaux par sa capacité de produire de très hautes pressions [133].

Sous pression, les matériaux présentent de nouveaux comportements et de nouvelles phases structurales. Généralement, on doit s'attendre à un comportement métallique pour la plupart des semi-conducteurs à hautes pressions du fait que les transitions de phase structurales induites sous l'effet des pressions apparaît dès que les atomes deviennent fermement compacts.

Les calculs de l'énergie totale par les premiers principes de la méthode du pseudopotentiel sont capables de prédire les propriétés structurales des éléments du groupe IV ainsi que leur structures à hautes pressions [140, 170- 172].

## **CHAPITRE VI**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## Résultats et discussions

Les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux prometteurs pouvant avoir une activité optique dans la gamme de longueur d'onde courte. ZnSe et ZnS sont des composés semi-conducteurs II-VI et leur phase cubique s'est appelée la structure zinc-blende [173]. ZnSe a reçu une attention particulière comme matériau laser bleu, des efforts expérimentaux énormes ont été faits pour fabriquer un laser bleu de ZnSe [173]. ZnS est un matériau semi-conducteur idéal pour les dispositifs optoélectroniques dans la région spectrale visible-ultraviolet. D'autre part, le système ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  est un bon système pour développer les dispositifs optoélectroniques tels que les diodes luminescentes (LEDs) ou les lasers de semi-conducteur. Il est également employé comme guide d'ondes et couches de confinement dans les diodes laser (LDs).

L'étude des matériaux à hautes pressions éprouve la grande activité courante en raison des développements de la technique diamant-enclume et de la prolongation de la gamme pour des mesures optiques et des rayons X sous des pressions statiques [174,175]. L'intérêt expérimental et théorique pour la dépendance de la pression des propriétés électroniques des semi-conducteurs II-VI s'était développé récemment [176-177]. Cependant, ces investigations ont été beaucoup moins intenses pour les alliages ternaires de semi-conducteur II-VI. Par conséquent, d'autres études de ces matériaux sont exigées, les applications et le point de vue théorique afin de connaître leurs propriétés de base et les exploiter dans des applications de dispositif.

Plusieurs méthodes de simulation ont été appliquées dans l'étude des propriétés électroniques des alliages de semi-conducteur II-VI. Celles-ci incluent des méthodes basées sur le modèle diélectrique de deux-bande [180], la méthode des liaisons fortes semi-empirique [181,182], la méthode pseudo-potentielle semi-empirique [183-186] et la méthode cohérente en utilisant l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale (LDA) [130,187]. Traditionnellement, en raison de sa simplicité, l'approximation du cristal virtuelle (VCA) est préférable pour le traitement du désordre chimique des alliages de semi-conducteur [188,189]. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques de ZnSe, ZnS et  $ZnS_xSe_{1-x}$  en utilisant la méthode pseudo-potentielle modèle local associée à la VCA qui tient compte de l'effet du désordre compositionnel. Notre but est de présenter les propriétés électroniques des matériaux étudiés pour la structure zinc-blende, avec l'accentuation sur leur dépendance avec la pression hydrostatique.

On définit les paramètres du pseudo-potential empirique d'un semi-conducteur comme une superposition des potentiels pseudo-atomiques qu'on écrit sous la forme:

$$V_P(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (\text{VI-1})$$

Où:  $V_L$  et  $V_{NL}$ , sont, respectivement, les parties locales et non locales du pseudo-potential. Dans nos calculs on a omis les parties non locales et on a considéré les composants de Fourier de  $V_L(r)$  comme des paramètres du pseudo-potential.

$$V_P(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) \exp(iG.r) \quad (\text{VI-2})$$

Où :  $V(G)$  sont les facteurs de forme.

$G$  est le vecteur du réseau réciproque.

On détermine les paramètres du pseudo-potential empirique par la méthode des moindres carrés non linéaire, dans laquelle tous les paramètres sont optimisés simultanément sous un critère bien défini de la minimisation de la moyenne de la racine carrée de l'écart de (gap) qu'on note (rms).

La structure de bande expérimentale est utilisée afin d'ajuster les facteurs de forme du pseudo-potential  $V_P(r)$ .

### VI-A- Etude du composé ZnS :

Nous rapportons les effets de pression sur les propriétés électroniques du composé ZnS pour des pressions couvrant tout l'intervalle de stabilité de la structure zinc-blende [0-120 kbar]. Nos calculs sont basés sur la méthode pseudo-potentielle modèle local.

Le spectre d'énergie électronique de ZnS structure zinc-blende a été calculé en utilisant la méthode pseudo-potentielle empirique locale (EPM). Cette dernière consiste à ajuster les facteurs de forme pseudo-potentiels pour reproduire les énergies de transitions optiques d'interbandes mesurées aux points choisis de hautes symétries dans la zone de Brillouin. La méthode utilisée d'optimisation des pseudo paramètres empiriques est la méthode des moindres carrés non linéaires [190]. Les gaps d'énergie à la pression normale utilisée dans la procédure de fittage sont donnés dans le tableau VI-1. Les facteurs de forme pseudo-potentiels requis dans nos calculs aux diverses pressions sont obtenus par fittage des coefficients de pression calculés de certains points critiques des gaps expérimentaux, ou les valeurs théoriques assument un comportement linéaire des gaps d'énergie sous pression.

Tableau VI-1: Comparaison entre les gaps d'énergies calculés et mesurés du composé binaires ZnS.

Gap d'énergie (eV)	P = 0 kbar	P = 30 kbar	P = 60 kbar	P = 90 kbar	P = 120 kbar
$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	3.66 3.66 <sup>(a)</sup>	3.85	4.04	4.23	4.42
$E_{X}^X$	5.30	5.19	5.10	5.02	4.93
$E_{L}^L$	5.60 5.80 <sup>(b)</sup>	5.65	5.68	5.70	5.72
$E_{\Gamma}^X$	3.70 3.698 <sup>(c)</sup>	3.54	3.39	3.23	3.08
$E_{\Gamma}^L$	4.81	4.82	4.81	4.81	4.81

(a) Réf. [191].

(b) Réf. [192].

(c) Réf. [193].

Tableau VI-2 : Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) en (Ryd) ajustés du composé binaire semi-conducteur ZnS et les paramètres du réseaux pour les différentes pressions.

Composé	Pression (kbar)	a (unit.at.)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
ZnS	0	10.226843	-0.312939	0.021262	0.170554	0.030061	0.116	0.129269
	30	10.104302	-0.305678	0.021262	0.190662	0.030061	0.116	0.152209
	60	9.998469	-0.299587	0.021262	0.197611	0.030061	0.116	0.153446
	90	9.905451	-0.293584	0.021262	0.201874	0.030061	0.116	0.150224
	120	9.822560	-0.287615	0.021262	0.204859	0.030061	0.116	0.144711

Dans ce travail, le coefficient de pression du premier ordre du gap au point  $\Gamma$  a été fitté à celui de la référence [27], alors que ceux des points X et L ont été fitté à ceux de la référence [157]. L'équation d'état de Murnaghan (eq. V-3) [135] a été employée, pour calculer la constante du réseau à différentes pressions. Les valeurs du module de compression ( $B_0$ ) et sa première dérivée de pression ( $B'_0$ ) utilisé dans nos calculs sont de 77.1 GPa et de 4 [27], respectivement. Les facteurs de forme pseudo-potentiels locaux finaux ajustés obtenus de même que les constantes de réseaux à différentes pressions jusqu'à 120 kbar sont listés dans le tableau VI-2.

Nous constatons dans ce tableau que le paramètre du réseau diminue en fonction de la pression (figure VI-1). La variation des facteurs de forme en fonction de la pression est non linéaire (figure VI-2), les expressions suivantes sont les interpolations polynomiales quadratiques de ces facteurs de formes :

$$V_S(3) = -0.31281 + 2.34588 \cdot 10^{-4} p - 2.12063 \cdot 10^{-7} p^2 \quad (\text{VI-3})$$

$$V_S(11) = 0.17187 + 6.17807 \cdot 10^{-4} p - 2.93111 \cdot 10^{-6} p^2 \quad (\text{VI-4})$$

$$V_A(3) = 0.13143 + 6.80759 \cdot 10^{-4} p - 4.87024 \cdot 10^{-7} p^2 \quad (\text{VI-5})$$

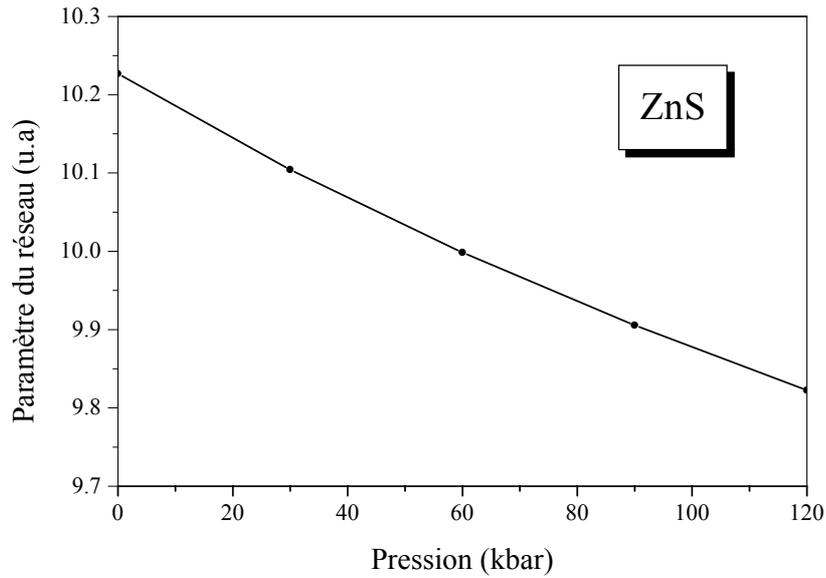


Figure VI-1 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la pression hydrostatique du composé ZnS.

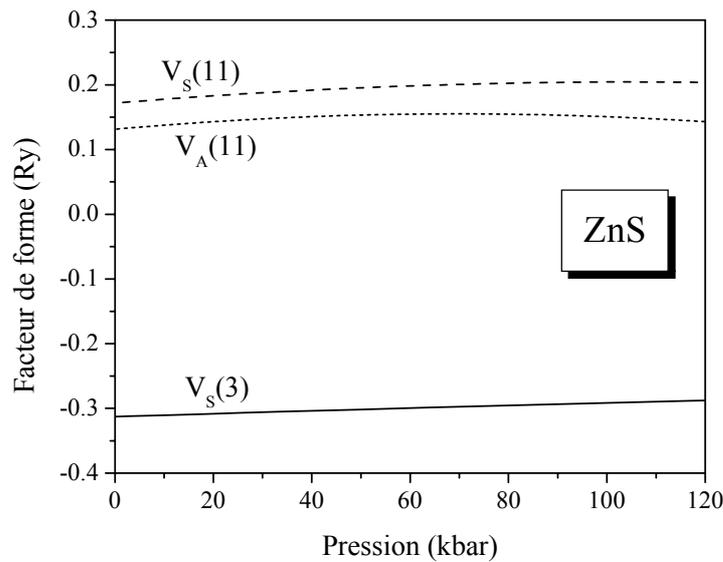


Figure VI-2 : Variation des facteurs de forme  $V_S(3)$ ,  $V_S(11)$  et  $V_A(11)$  en fonction de la pression hydrostatique du composé ZnS.

### VI-A-1- Structure de bande électronique et la pression:

Les structures de bande d'énergie électronique calculées  $E(k)$  de ZnS structure zinc-blende à la pression normale (lignes solides) et à la pression 120 kbar (lignes interrompues) le long de certaines directions de symétrie sont tracés dans la figure VI-3. Le dessus de la bande de valence est pris comme énergie nulle. Il est constitué par une hybridation triplement dégénéré type-Zn(4p,3d)-S(3p) des orbitales de manière antiliantes. A la pression nulle, le minimum de la bande de conduction est au centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin et c'est un état « singlet » antiliant Zn(4s)-S(3s). Ainsi, le matériau d'intérêt est un semi-conducteur à gap direct à la pression normale. À la pression 120 kbar, la structure de bande est qualitativement semblable à celle de la pression normale. Cependant, le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  est décalé vers le haut, alors que le minimum de la bande de conduction au point X abaisse relativement au maximum de la bande de valence. L'énergie de la plus basse bande de conduction au point L est presque indépendante de la pression. Ceci fait diriger la plus basse bande de conduction au point de haute symétrie X et par conséquent le matériau à l'étude devient un semi-conducteur à gap indirect ( $\Gamma$ - X) au-dessous de pression 120 kbar. Le bas état de valence est « singlet » provenant des orbitales de la liaison type-Zn(4s)-S(3s) qui montrent une dispersion faible et décalent de haut en bas sous pression suggérant donc une augmentation de toute la largeur de la bande de valence (VBW) avec l'augmentation de la pression. Les états les plus élevés de conduction résultent de l'hybridation des orbitales types-Zn(4p,3d) et S(3p,3d) [194]. Ces états sont affectés sous l'effet de pression hydrostatique externe, de ce fait, les propriétés de transport du matériau d'intérêt ont changés sous pression. La phase à haute pression de ZnS rapportée par Jaffe et autres [29] s'avère avoir une structure de bande semblable à celle de CdO, où les effets d'hybridation de p-d sont importants.

L'effet de la pression change l'énergie de transition optique liée aux gaps directs et indirects pour ZnS structure zinc-blende, ces gaps sont montrés dans la figure VI-4 où les lignes solides sont les ajustements des moindres carrés linéaires aux données calculées. Le gap d'énergie direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (transition :  $\Gamma_v - \Gamma_c$ ), augmente avec l'augmentation de la pression qui est le comportement généralement observé des semi-conducteurs tétraédriques binaires [27,139, 195]. Cette augmentation est d'un taux typique de  $63.5 \text{ meV.Gpa}^{-1}$  pour ZnS à l'étude. Par contre, le gap d'énergie indirect  $E_{\Gamma}^X$  (transition :  $\Gamma_v - X_c$ ), du matériau d'intérêt exhibe une dépendance négative de pression à un taux typique  $51.9 \text{ meV.Gpa}^{-1}$ . L'accordement, ZnS va plus d'un gap direct ( $\Gamma_v - \Gamma_c$ ) à un gap indirect ( $\Gamma_v - X_c$ ) à la pression de 3.37 kbar qui correspond à un gap

estimé de croisement de 3.68 eV, à condition qu'aucune transformation structurale de phase n'ait produits jusqu'à 120 kbar.

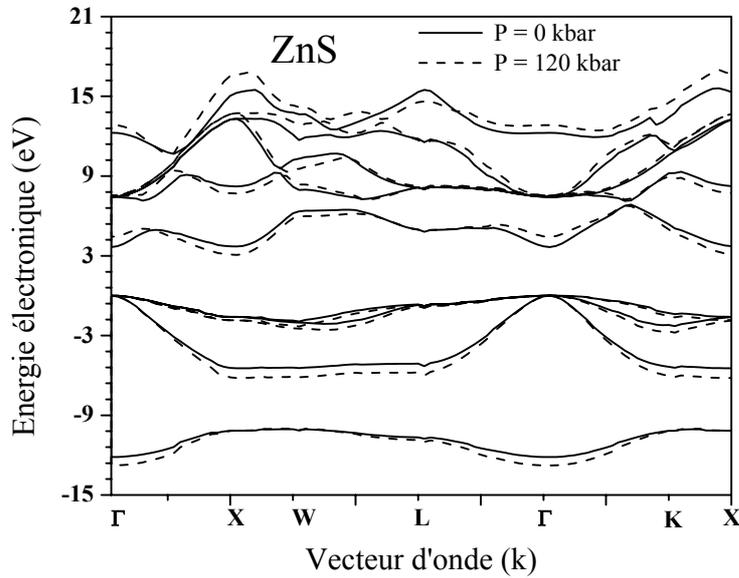


Figure VI-3 : Structure de bandes électroniques du composé ZnS, (ligne continue : pression normale , ligne discontinue : pression 120 kbar).

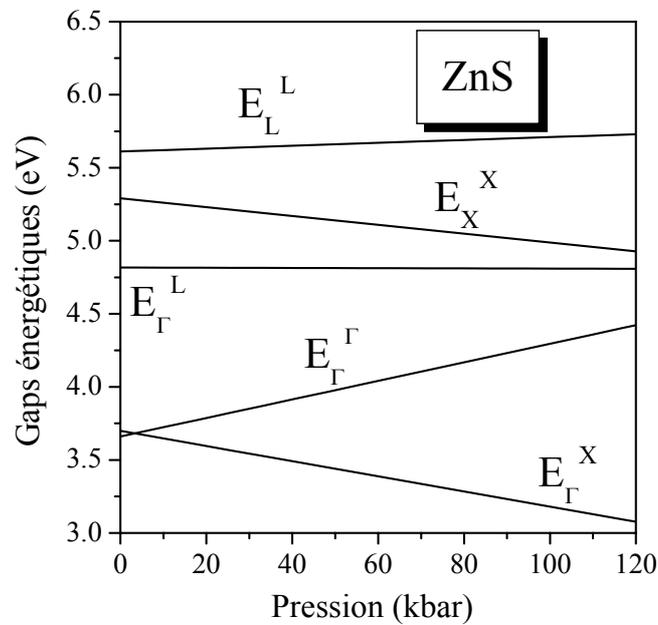


Figure VI-4 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique du composé ZnS.

La dépendance de la largeur de la bande de valence (VBW) à la pression hydrostatique pour ZnS structure zinc-blende est montrée dans la figure VI-5. En vue de la figure VI-5, le VBW augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression de 0 à 120 kbar, suggérant de ce fait une diminution du caractère d'ionicté de ZnS sous la pression hydrostatique. Ce comportement est généralement commun dans les semi-conducteurs tétraédriques binaires sous compression. Généralement, c'est dû aux recouvrements accrus avec les orbitales voisins. A la pression normale et au point de haute symétrie  $\Gamma$ , le plus bas de l'état de valence apparaît approximativement à - 12.2 eV [179]. Les résultats d'Agrawal et *al.* [194] employant les calculs de l'ab initio ont montrés un VBW de 13.1 eV ce qui est légèrement plus grand que nous avons obtenu dans nos calculs.

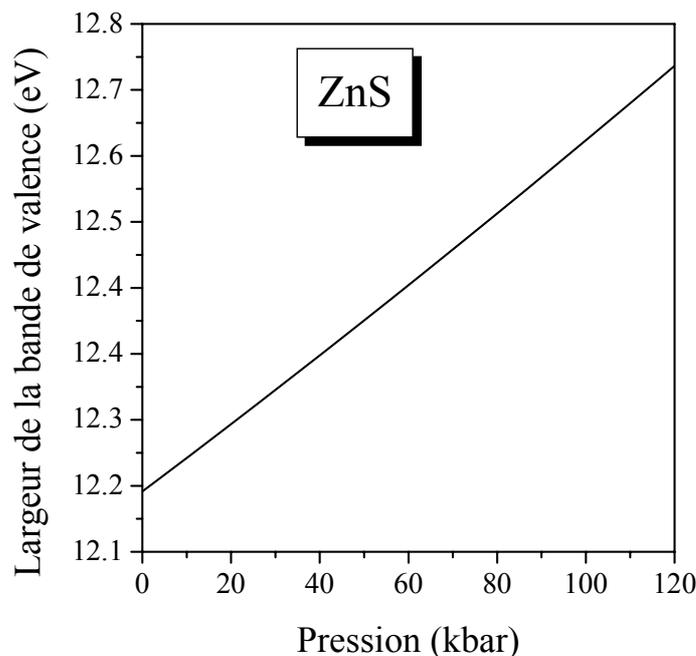


Figure VI-5 : Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique du composé ZnS.

## VI-A-2- La densité de charges électroniques et la pression :

### VI-A-2-1- La somme des quatre bandes de valence au point $\Gamma$ :

La densité de charges électroniques a été calculée, en utilisant les fonctions d'ondes obtenues à partir du calcul de la structure bande électronique. La densité de charge pour chaque bande de valence peut être écrite comme :

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_k e |\Psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{VI-6})$$

où la sommation est sur tous les états dans la zone de Brillouin pour une bande donnée  $n$ . Une fois la fonction d'onde est augmentée en un grand nombre d'ondes planes et la fonction est évaluée à une grande grille des points dans la zone de Brillouin, à une convergence adéquate dans le calcul  $|\Psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2$  est obtenue.

La densité de charges totale pour un semi-conducteur peut être obtenue en additionnant la densité de charges de toutes les bandes de valence, celle est

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n \quad (\text{VI-7})$$

où la somme est sur toutes les bandes occupées.

Dans ce travail, nous sommes intéressés seulement par les points de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour la bande considérée,

$$\rho(\mathbf{r}) = e |\Psi_{n,k}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{VI-8})$$

avec  $\mathbf{k} = 2\pi/a (0, 0, 0)$  représente le point de haute symétrie  $\Gamma$  ( $a$  est la constante de réseau) et  $n$  est égal à 5 pour la première bande de conduction.

Dans la figure VI-6, nous montrons la somme de la densité de charges d'électron de valence calculée suivant les directions [111] et dans les plans (110) au point  $\Gamma$  pour ZnS structure zinc-blende à la pression normale et à la pression 120 kbar. Vu le profil et le contour de la figure VI-6, on peut noter une distribution asymétrique des charges avec la majorité, se trouvant entre les sites atomiques. Cette situation est différente de celle trouvée dans les semi-conducteurs avec la structure diamant [196] où la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes. Ceci indique la présence de la liaison mélangée ionique-covalente, avec les charges ioniques effectives près de  $Zn^{+1} S^{-1}$  pour la phase de zinc-blende. Pratiquement, il n'y a presque aucune charge dans les régions interstitielles. La pression appliquée semble n'avoir aucun effet significatif sur la forme de la somme de la densité de charge électronique de valence pour le profil et le contour. Cependant, on devrait noter une diminution remarquable de la distribution de charge autour de l'anion S, accompagnée

d'une légère augmentation aux régions interstitielles. Il n'y a aucun effet significatif autour du site cationique Zn. Les charges de liaisons tendent à se déplacer vers les sites centraux des liaisons, indiquant, de ce fait, que le caractère ionique devient plus faible sous compression. Généralement, ce comportement est qualitativement très semblable à celui trouvés en semi-conducteurs binaires III-V [197,198].

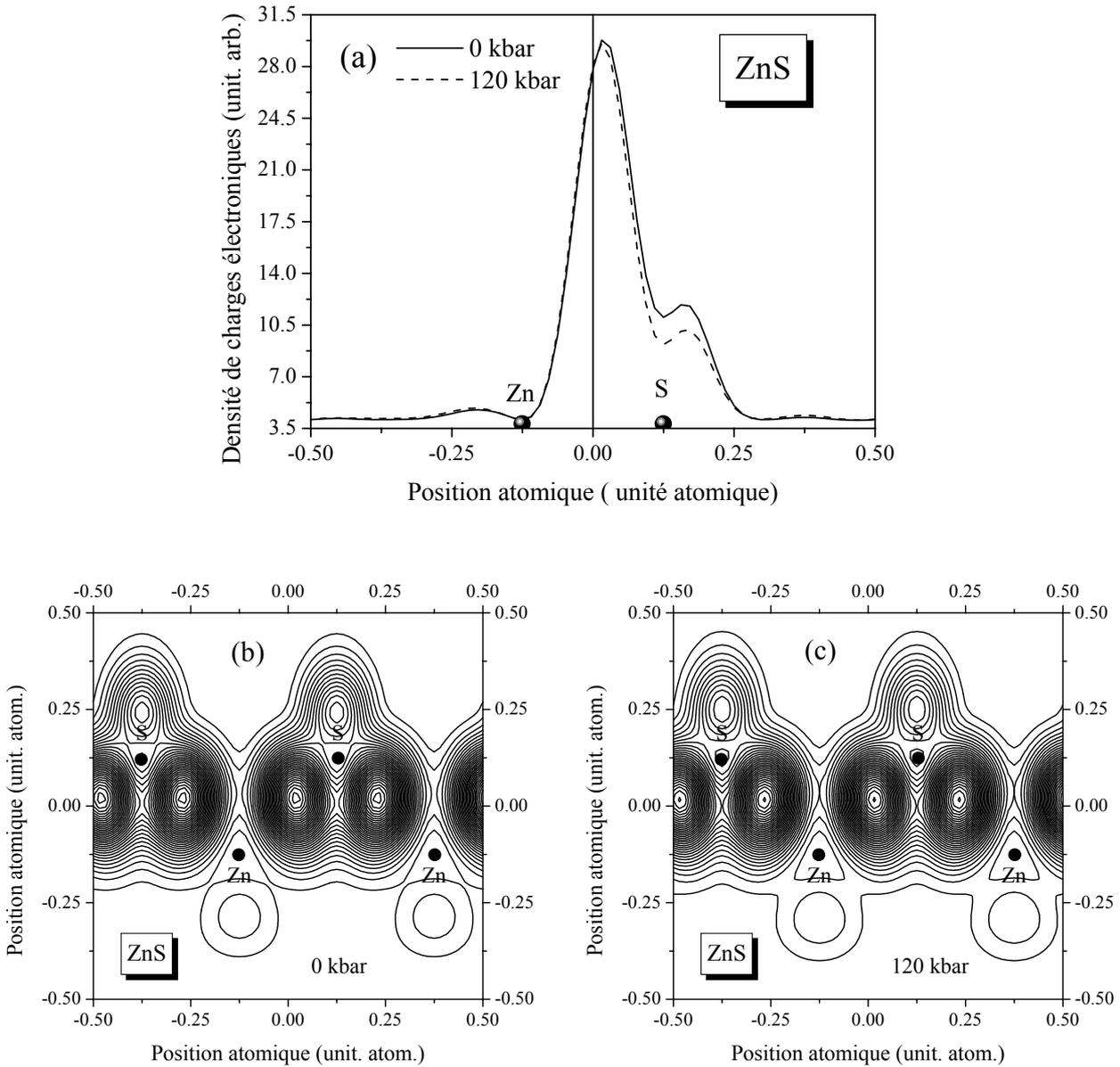


Figure VI-6 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  du composé ZnS: (a) profil suivant la direction  $[111]$  et contour dans le plan  $(110)$ : (b) à la pression normale (c) à la pression 120 kbar .

VI-A-2-2- La première bande de conduction au point  $\Gamma$  :

Le calcul de la densité de charges au point  $\Gamma$  (figure VI-7) du composé ZnS est caractérisé par une nature antiliante, donc du type « s ». Cependant, la densité de charges électroniques entourant l'anion (S) est plus grande que celle entourant le cation (Zn). Ceci est similaire et conforme aux études précédentes sur les distributions de charges des composés III-V (Richardson et Cohen 1987 [199], Wentzcovitch et ces collaborateurs 1986 [200]).

De plus, en augmentant la pression hydrostatique, l'intensité de la densité de charges diminue au niveau des sites atomiques anionique (S) et cationique (Zn). Par contre, il y'a une augmentation de l'intensité de la densité de charges côté sites interstitiels anionique et cationique.

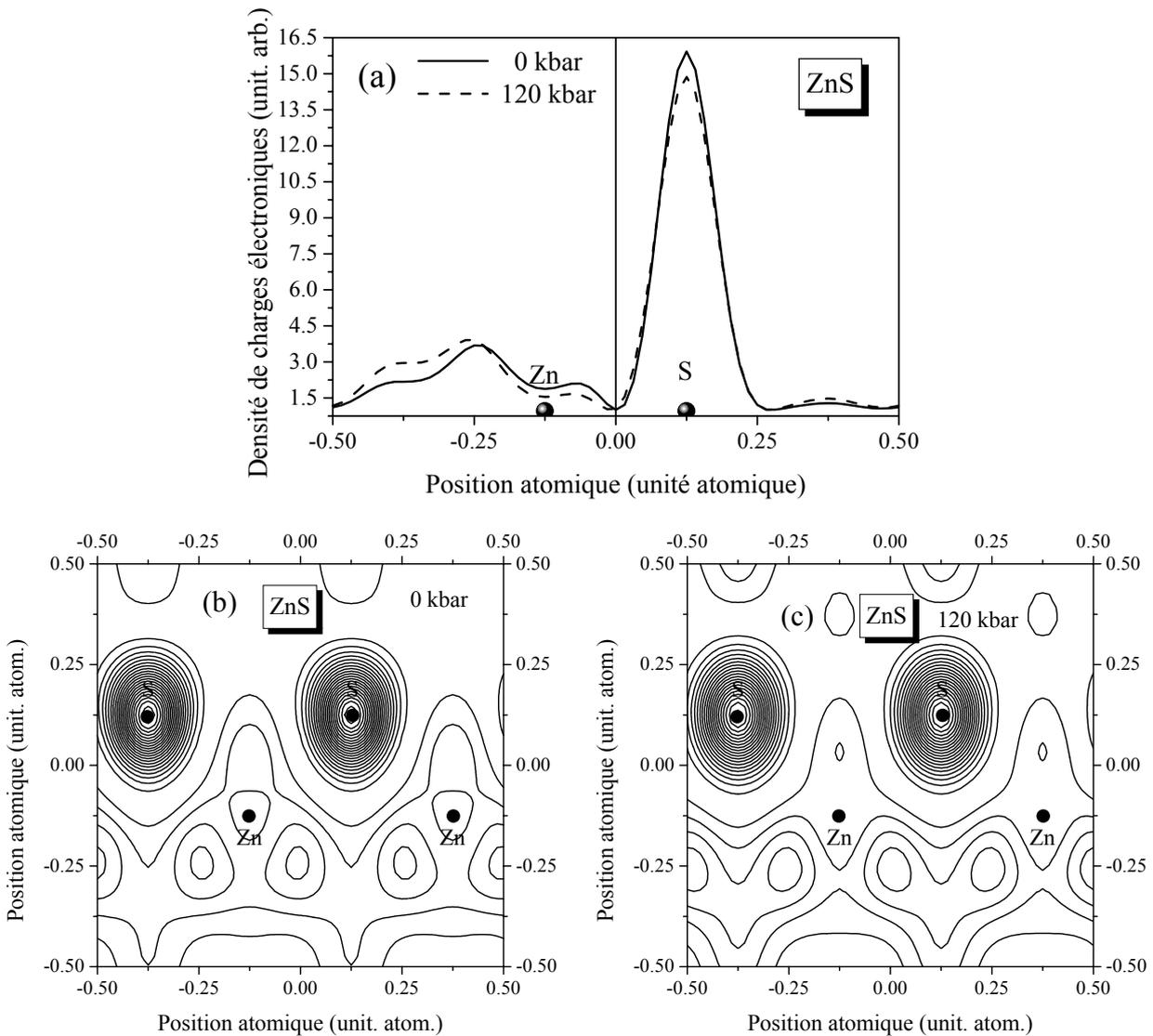


Figure VI-7 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  du composé ZnS: (a) profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110): (b) à la pression normale (c) à la pression 120 kbar .

### VI-A-2-3- La première et la deuxième bande de conduction au point X :

Le calcul de la densité de charges au point X du composé ZnS est illustré dans la figure VI-8 et VI-9. Dans ce cas, la situation est tout à fait différente et intéressante. Les distributions de charges sont non seulement entièrement délocalisées, dans la cellule unitaire, mais les topologies des densités de charges sont différentes. La distribution de charges de la première bande de conduction au point X (figure VI-8) est antiliante où le caractère presque « s » autour de l'anion est évident. Ce caractère provient de la combinaison des orbitales s et  $d_{x^2-y^2}$  de l'anion avec les orbitales  $p_z$  et  $d_{xy}$  du cation pour former un état antiliant [201].

L'effet de la pression hydrostatique sur la première bande de conduction au point X est remarquable. Il y'a une diminution de l'intensité de la densité de charges électroniques aux sites anioniques (S) et au centre de la liaison. Par contre, il y'a une augmentation importante de la densité de charges électroniques aux sites interstitiels cationiques.

Cependant pour la seconde bande de conduction au point X, la situation est inversée et le caractère s est évident autour du cation (Zn) (figure VI-9).

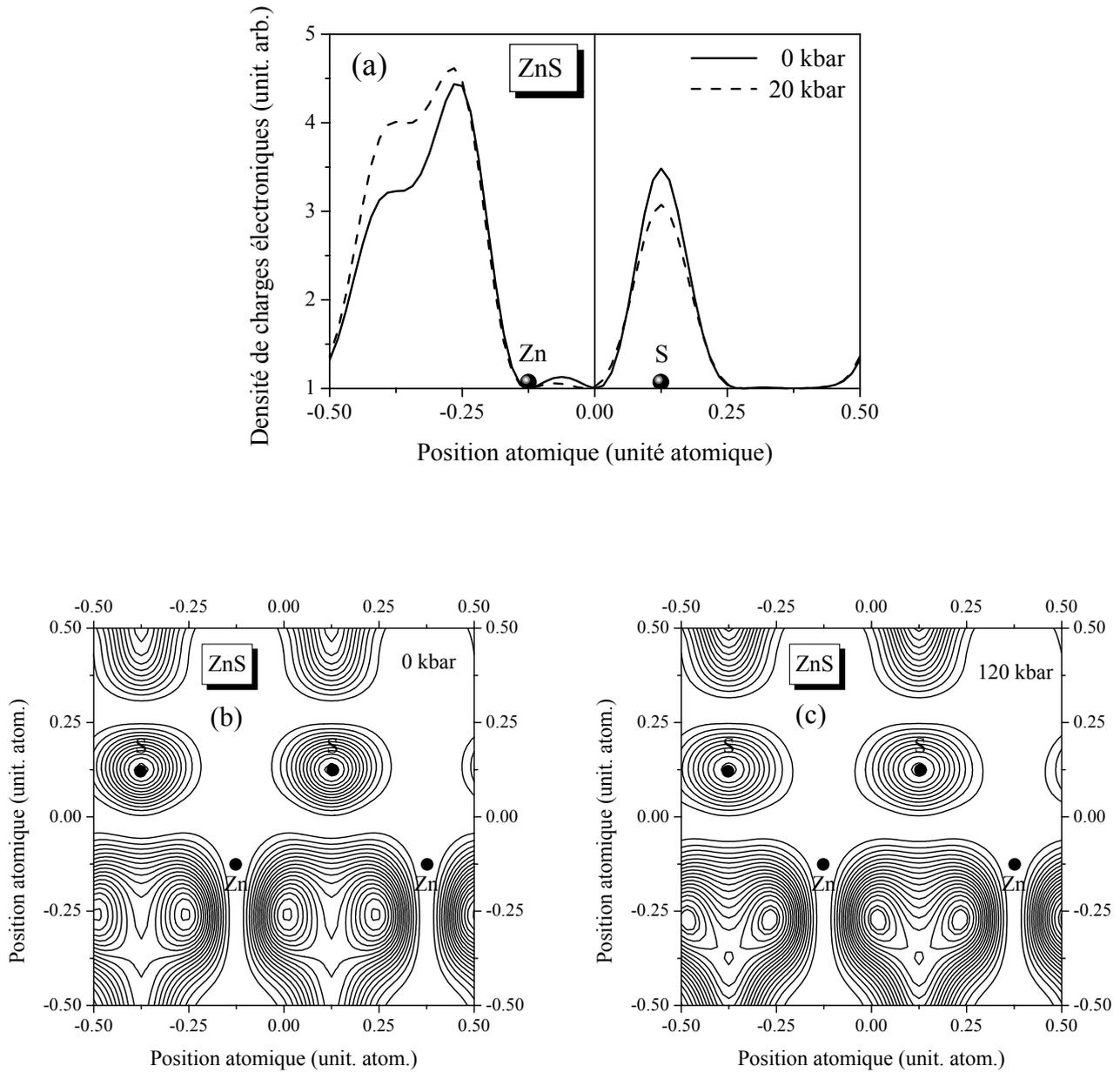


Figure VI-8 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X du composé ZnS: (a) profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110): (b) à la pression normale (c) à la pression 120 kbar .

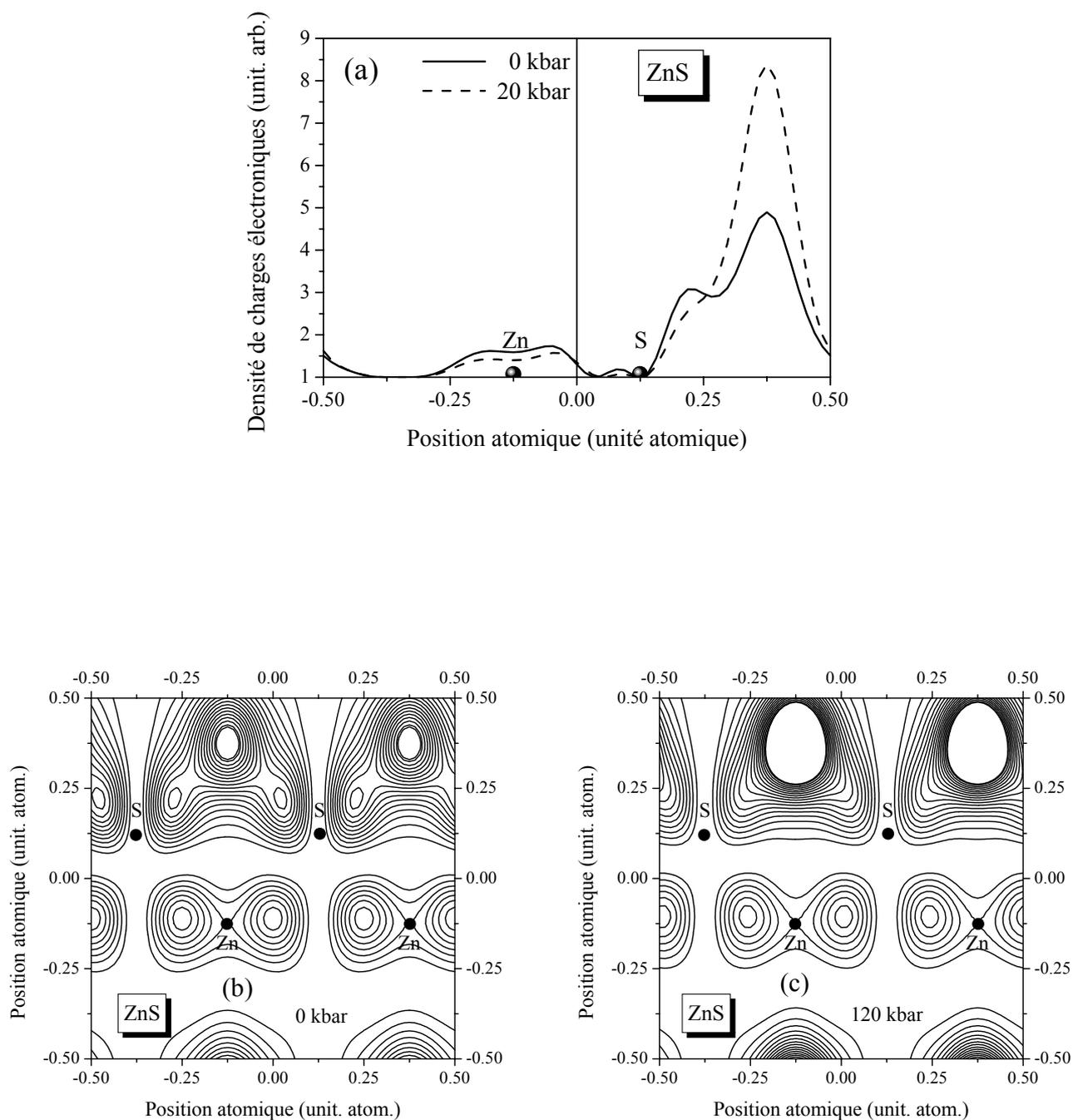


Figure VI-9 : Densité de charges électroniques de deuxième bande de conduction au point X du composé ZnS: (a) profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110): (b) à la pression normale (c) à la pression 120 kbar .

## VI-B– Les composés binaires ZnS et ZnSe :

### VI-B-I- Etude de la structure de bandes des composés binaires à la pression normale :

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs ZnS et ZnSe dans l'intervalle de la pression hydrostatique de 0 à 20 kbar.

Les facteurs de forme ajustés des composés binaires semi-conducteurs sont illustrés dans le tableau VI-3. En utilisant ces paramètres, on trouve des gaps d'énergie en très bon accord comparativement avec ceux de l'expérience. Le tableau VI-4 résume les résultats trouvés pour les composés binaires semi-conducteurs. Nos gaps, en général, sont en bon accord avec l'expérience.

On a calculé la structure de bandes de chacun des composés binaires et nous les avons représenté dans la figure VI-10. On remarque à partir de ces spectres énergétiques, que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  ( $\Gamma_{15}^V$ ) et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau du même point de haute symétrie  $\Gamma$  ( $\Gamma_1^C$ ), ce qui signifie que le gap énergétique des deux composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS est direct. En utilisant les valeurs énergétiques des niveaux  $\Gamma$ , X et L, déduites de la figure VI-10, le gap direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  présente une valeur de 2.82 eV pour ZnSe et 3.66 eV pour ZnS. En outre, on note une ressemblance topologique entre notre structure de bandes électronique et celles publiées dans la littérature (tableaux VI-5 et VI-6). On remarque aussi qu'il y a un gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X; ce gap est relié à la différence des potentiels des cations et anions. Ce gap «antisymétrique» a été proposé comme une mesure qualitative de l'ionicité du cristal ce qui confirme la proposition de Chelikowsky et *al.* [212] ainsi que les résultats trouvés par Bouarissa et *al.* [211]. Nous avons calculé ce gap antisymétrique pour ces composés binaires, nos calculs sont mentionnés au tableau VI-7.

Tableau VI-3 : Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) en (Ryd) ajustés des composés binaires semi-conducteurs ZnSe ; ZnS et les paramètres du réseaux à la pression normale.

Composé	Pression (kbar)	a (Å)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
		a (u.a)						
ZnSe	0	5.6698	-0.356418	0.021262	0.293080	0.030061	0.116	0.355705
		10.7146						
ZnS	0	5.4117	-0.343470	0.021262	0.267979	0.030061	0.116	0.289762
		10.226843						

Tableau VI-4: Comparaison entre les gaps d'énergies calculés et mesurés des composés binaires ZnSe et ZnS à la pression normale.

Composé	Gap d'énergie (eV)									
	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$		$E_{\Gamma}^X$		$E_{\Gamma}^L$		$E_X^X$		$E_L^L$	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
ZnS	3.66 (a)	3.66	4.45 (c)	4.45	4.40 (e)	4.82	6.60 (f)	5.76	5.8 (g)	5.76
ZnSe	2.82 (b)	2.82	4.49 (d)	4.49	3.80 (e)	3.92	6.00 (b)	5.57	4.91 (b)	4.90

(a) [191], (b) [130], (c) [208], (d) [209], (e) [205-207], (f) [210], (g) [193]

Tableau VI-5 : Comparaison entre les gaps d'énergies (en eV) calculés lors de notre étude et ceux publiés par d'autres auteurs, du composé semi-conducteurs ZnS structure zinc-blende à la pression normale. L'interaction spin-orbit est négligée. ( $\Gamma_{15}^V$  est pris nulle d'énergie).

	ZnS										
	Cal. (a)	GW (b)	GW-PP (b)	LDA (b)	FP-LAPW (c)	TB (c)	LCGO (d)	SCOPW (d)	PVMB (d)	Autres (e, d)	Exp. (f)
$\Gamma_1^V - \Gamma_{15}^V$	-11.86	-12.57	-13.32	-13.08	-13.20	-12.87	-12.89	-11.77	-13.06	-12.69	-13.50
$X_1^V - \Gamma_{15}^V$	-9.73	-11.37	-12.02	-11.79	-11.85	-11.14	-11.67	-10.29	-11.88	-11.25	-12.00
$X_3^V - \Gamma_{15}^V$	-5.49	-4.66	-4.91	-4.69	-4.80	-6.63	-4.49	-3.93	-7.61	-5.09	-5.50
$X_5^V - \Gamma_{15}^V$	-1.31	-2.24	-2.42	-2.25	-2.341	-1.03	-2.19	-1.61	-2.30	-2.13	-2.50
$L_1^V - \Gamma_{15}^V$	-10.44	-11.68	-12.35	-12.12	-12.19	-11.69	-11.97	-10.66	-12.17	-11.5	-12.40
$L_3^V - \Gamma_{15}^V$	-0.94	-0.89	-0.94	-0.88	-0.92	-0.50	-0.84	-0.61	-0.94	-0.91	-1.40
$\Gamma_1^C - \Gamma_{15}^V$	3.66	3.41	3.50	1.84	2.30	2.30	2.26	3.77	1.96	3.66	3.66
$X_1^C - \Gamma_{15}^V$	4.45	4.59	4.62	3.19	3.13	3.13	3.61	5.01	3.18	3.698	4.45
$L_1^C - \Gamma_{15}^V$	4.82	4.71	4.80	3.06	3.40	3.40	3.65	4.96	3.24	5.30	4.40
$X_1^C - X_5^V$	5.76	6.83	7.04	5.44			5.80	6.62	5.48	7.20	6.60
$L_1^C - L_3^V$	5.76	5.6	5.74	3.94			4.49	5.57	4.18	5.90	5.80

LCGO: Linear Combination of Gauss Orbital ; SCOPW: Self-Consistent Orthogonalized Plane Waves; PVMB: Potential Variation Mixed Basis ; LDA: Local Density Approximation ; FP-LAPW: Full Potential Linear Augmented Plane Wave. TB: Tight Binding ; GW: Green Wave ; GW-PP: Green Wave Plasmon-Pole.

(a) présent travail (b) Ref [202] ; (c) Ref [203] ; (d) [130] ; (e) Ref [192, 204] ; (f) Ref [130, 191, 193, 205].

Tableau VI-6 : Comparaison entre les gaps d'énergies (en eV) calculés lors de notre étude et ceux publiés par d'autres auteurs, du composé semi-conducteurs ZnSe structure zinc-blende à la pression normale. L'interaction spin-orbit est négligée. ( $\Gamma_{15}^V$  est pris nulle d'énergie).

	ZnSe										
	Cal. (a)	GW (b)	GW-PP (b)	LDA (b)	FP-LAPW (c)	TB (c)	LCGO (d)	SCOPW (d)	PVMB (d)	Autres (e), (d)	Exp. (f)
$\Gamma_1^V - \Gamma_{15}^V$	-11.14	-12.90	-13.66	-13.23	-13.0	-13.20	-12.67	-11.82	-12.86	-13.10	-15.2±0.6
$X_1^V - \Gamma_{15}^V$	-9.32	-11.89	-12.51	-12.15	-11.81	-11.57	-11.55	-10.48	-11.79	-11.99	-12.5±0.4
$X_3^V - \Gamma_{15}^V$	-4.94	-4.79	-5.09	-4.86	-5.391	-7.06	-4.69	-4.31	-4.82	-5.00	-5.3±0.3
$X_5^V - \Gamma_{15}^V$	-1.08	-2.20	-2.38	-2.20	-2.29	-1.81	-2.16	-1.65	-2.20	-2.06	-2.1±0.3
$L_1^V - \Gamma_{15}^V$	-9.91	-12.15	-12.80	-12.43	-12.11	-12.07	-11.83	-10.84	-12.06	-12.0	-13.1
$L_3^V - \Gamma_{15}^V$	-0.98	-0.88	-0.94	-0.88	-0.91	-0.90	-0.85	-0.64	-0.87	-0.88	-1.3±0.3
$\Gamma_1^C - \Gamma_{15}^V$	2.82	2.37	2.46	1.02	1.72	1.72	1.83	2.94	1.45	2.69	2.82
$X_1^C - \Gamma_{15}^V$	4.49	3.92	3.94	2.79	2.80	2.80	3.18	4.19	2.88	4.86	4.49
$L_1^C - \Gamma_{15}^V$	3.92	3.68	3.76	2.31	2.73	2.73	2.91	3.79	2.63	3.96	3.80
$X_1^C - X_5^V$	5.57	6.12	6.32	4.99			5.34	5.84	5.08	6.92	6.00
$L_1^C - L_3^V$	4.90	4.56	4.70	3.19			3.76	4.43	3.50	4.86	4.91

LCGO: Linear Combination of Gauss Orbital ; SCOPW: Self-Consistent Orthogonalized Plane Waves; PVMB: Potential Variation Mixed Basis ; LDA: Local Density Approximation ; FP-LAPW: Full Potential Linear Augmented Plane Wave. TB: Tight Binding ; GW: Green Wave ; GW-PP: Green Wave Plasmon-Pole.

(a) présent travail (b) Ref [202] ; (c) Ref [203] ; (d) [130] ; (e) Ref [192, 204] ; (f) Ref [130, 191, 193, 205].

Tableau VI-7 : Ionicité des composés binaires ZnSe et ZnS d'après l'échelle de Phillips.

composé	$E_0$ (eV)	$(X_3^V - X_1^V)$ (eV)	Ionicité de Phillips ( $f_i$ ) [163]
ZnSe	2.82000	4.37331	0.630
ZnS	3.65996	4.23864	0.623

On note dans ce contexte que des efforts considérables ont été faits pour l'interprétation de la tendance des gaps optiques en fonction de la liaison chimique et aussi de l'ionicité du cristal [162].

### VI-B-2- Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression :

Sous pressions, les facteurs de forme pseudo-potentiels sont obtenus par fittage des coefficients de pression calculés des gaps de bande choisies des points-critiques aux données expérimentales disponibles [178, 157, 27], assumant une variation linéaire des gaps de bande d'énergies avec la pression. La constante du réseau à différentes pressions est estimée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (eq. V-3) [135]. Les valeurs du module de compression d'équilibre ( $B_0$ ) et de sa première dérivée ( $B_0'$ ) de pression utilisée dans le présent travail pour ZnSe et ZnS, sont indiquées dans le tableau VI-8.

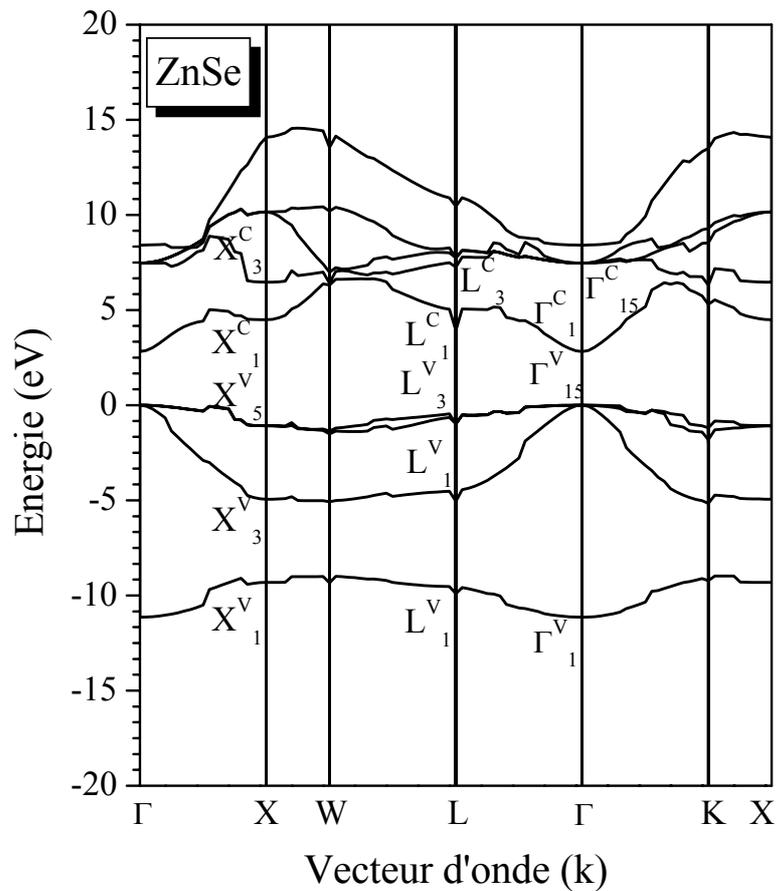
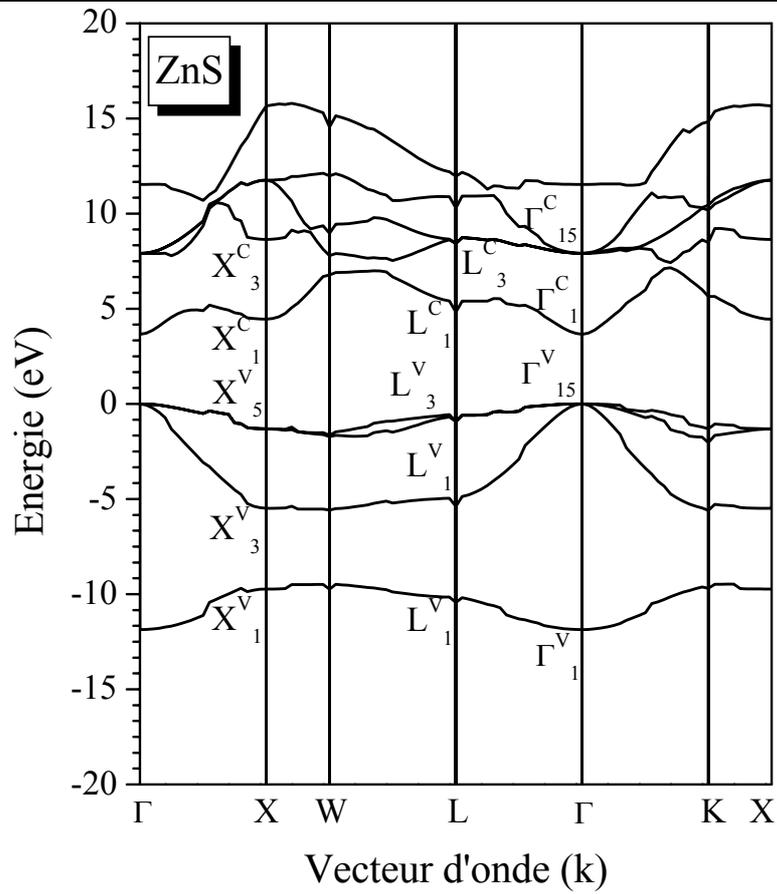


Figure VI-10 : Structures de bandes électroniques des composés : ZnS et ZnSe à la pression normale.

Les facteurs de forme pseudo-potentiels locaux finaux ajustés, obtenus aussi bien que les constantes de réseau à diverses pressions jusqu' à 20 kbar sont énumérés dans le tableau VI-9.

Tableau VI-8 : *Le module de compression ( $B_0$ ) et la dérivée du module de compression ( $B_0'$ ) utilisés dans les calculs présents pour les composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS.*

Composé	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
ZnSe	62.4 [178]	5 [178]
ZnS	77.1 [27]	4 [27]

Tableau VI-9 : *Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétriques ( $V_A$ ) ajustés en (Ryd) des composés binaires semi-conducteurs ZnSe ; ZnS et les paramètres du réseaux pour les différents pressions.*

Composé	Pression (kbar)	a (Å)	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
		a (u.a)						
ZnSe	0	5.6698	-0.356418	0.021262	0.293080	0.030061	0.116	0.355705
		10.7146						
	5	5.6550	-0.355242	0.021262	0.293394	0.030061	0.116	0.354511
		10.6865						
	10	5.6407	-0.354058	0.021262	0.293681	0.030061	0.116	0.353291
		10.6596						
	15	5.6271	-0.352867	0.021262	0.293943	0.030061	0.116	0.352049
		10.6338						
	20	5.6139	-0.351670	0.021262	0.294184	0.030061	0.116	0.350787
		10.6089						
ZnS	0	5.4117	-0.343470	0.021262	0.267979	0.030061	0.116	0.289762
		10.226843						
	5	5.4002	-0.342040	0.021262	0.268187	0.030061	0.116	0.288461
		10.2050						
	10	5.3890	-0.340609	0.021262	0.268368	0.030061	0.116	0.287123
		10.1838						
	15	5.3781	-0.339180	0.021262	0.268521	0.030061	0.116	0.285750
		10.1632						
	20	5.3674	-0.337751	0.021262	0.268651	0.030061	0.116	0.284348
		10.1431						

Nous avons calculé les structures de bandes électroniques des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS sous des pressions allant de zéro à 20 kbar. Les coefficients de pressions linéaires ( $dE_{nk}/dp$ ) pour les deux composés ZnSe et ZnS, utilisés dans l'étude des états électroniques aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L dans la zone de Brillouin sont résumés dans le tableau VI-10.

Tableau VI-10 : Les coefficients de pression linéaires calculés aux points de hautes symétries  $\Gamma$ , X et L pour les composés semi-conducteurs ZnS et ZnSe.

Composé	$\alpha$ (meV.kbar <sup>-1</sup> )		
	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$	$\Gamma^V \rightarrow X^C$	$\Gamma^V \rightarrow L^C$
ZnSe	6.99 7.0 [178]	- 2.01	1.39
ZnS	6.34 6.4 [178]	-5.21	0.11

La variation des gaps d'énergies en fonction des pressions hydrostatiques est montrée sur la figure VI-11. On constate sur cette figure que le gap fondamental  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ , pour les deux composés, augmente en fonction de la pression. Par contre le gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  diminue en fonction de la pression, toujours pour les deux composés. Mais, en ce qui concerne le gap indirect  $E_{\Gamma}^L$ , il y'a une augmentation de ce gap en fonction de la pression pour le composé ZnSe et une diminution de ce gap par rapport à la pression pour le composé ZnS.

On remarque aussi que la variation du gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  en fonction de la pression est plus haute énergétiquement par rapport à la variation du gap indirect  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la pression pour le composé ZnSe, et c'est tout à fait le contraire pour le composé ZnS (c.à.d que  $E_{\Gamma}^L$  est le plus haut énergétiquement que  $E_{\Gamma}^X$ ). Les calculs des gaps, direct et indirect, en fonction des pressions hydrostatiques, sont consignés dans les tableaux VI-11 et VI-12.

Comme cela est illustré dans les tableaux VI-11 et VI-12, nous remarquons que le gap d'énergie direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  augmente avec la pression pour les deux composés ZnSe et ZnS et, par contre, le gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  décroît sous l'influence de pression pour les deux composés semi-conducteurs.

Le gap indirect  $E_{\Gamma}^L$  croît avec la pression, pour le composé ZnSe, de la valeurs 3.92011 eV à 3.94808 eV (c'est-à-dire augmente de 0.71 %) quand le volume initial est compressé et réduit de 2.93 %. Pour la même compression de volume nous observons, en contraste avec ce qui précède, une montée des gaps d'énergies autour de 4.96 % pour  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  et une descente autour de 0.89 % pour  $E_{\Gamma}^X$ .

Pour le composé ZnS, Le gap indirect  $E_{\Gamma}^L$  décroît avec la pression de la valeurs 4.82005 eV à 4.81804 eV (c'est-à-dire diminue de 0.0406 %) quand le volume initial est réduit de 2.44 %. pour la même compression de volume nous constatons, en contraste avec ce qui précède, une montée des gaps d'énergies autour de 3.47 % pour  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  et une descente autour de 2.44 % pour  $E_{\Gamma}^X$ .

On peut constater que le gap direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  est plus sensible aux variations de pression que ceux des gaps indirects  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$ .

On peut conclure que la pression affecte qualitativement et quantitativement la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS. Pour illustrer cet effet, nous avons représenté l'influence de la pression sur la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS dans la figure VI-12.

Sur la figure VI-13, nous avons tracé le gap antisymétrique en fonction des pressions hydrostatiques, des deux composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS. Par conséquent, En allant de la pression normale à la pression de 20 kbar, les gaps antisymétriques des deux composés binaires diminuent non-linéairement, un fait qui suggère un caractère de diminution de l'ionicté. D'autre part, on remarque que le gap antisymétrique du composé ZnSe est plus haut énergétiquement que le gap antisymétrique du composé ZnS, ce qui indique donc, que le composé ZnSe est plus ionique que le composé ZnS sur tout l'intervalle de la pression hydrostatique.

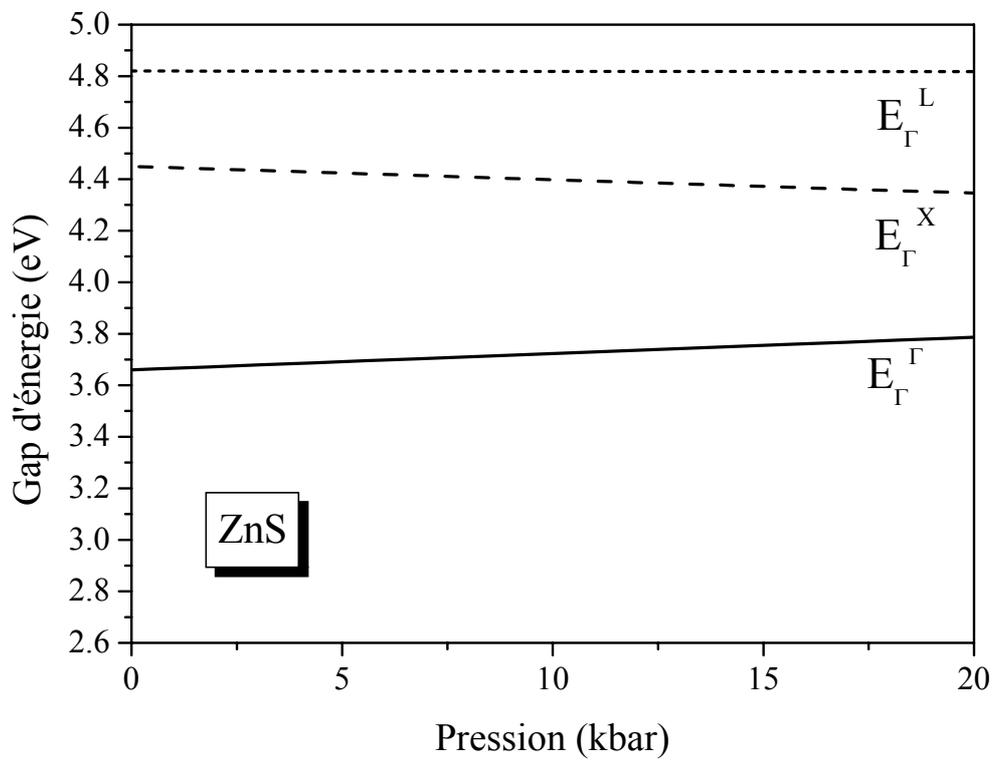
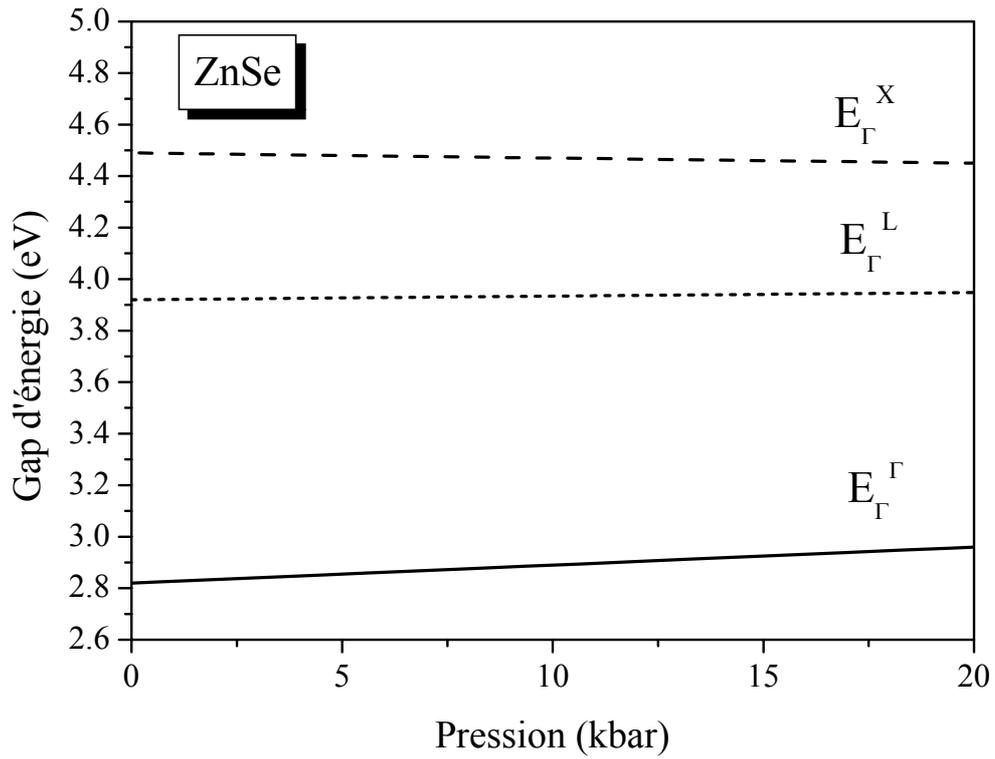


Figure VI-11 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS.

Tableau VI-11: Gaps d'énergies calculés du composé ZnSe zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 20 kbar.

Pression (kbar)	a (Å)	Gap d'énergie (eV)				
		$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	$E_X^X$	$E_L^L$	$E_{\Gamma}^X$	$E_{\Gamma}^L$
0	5.6698	2.82000	5.57372	4.90258	4.49008	3.92011
5	5.6550	2.85495	5.57430	4.91149	4.47999	3.92705
10	5.6407	2.88997	5.57474	4.92034	4.47000	3.93406
15	5.6271	2.92497	5.57500	4.92908	4.46003	3.94107
20	5.6139	2.95999	5.57507	4.93773	4.45004	3.94808

Tableau VI-12: Gaps d'énergies calculés du composé ZnS zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 20 kbar.

Pression (kbar)	a (Å)	Gap d'énergie (eV)				
		$E_{\Gamma}^{\Gamma}$	$E_X^X$	$E_L^L$	$E_{\Gamma}^X$	$E_{\Gamma}^L$
0	5.4117	3.6600	5.76329	5.75638	4.45003	4.82005
5	5.4002	3.69162	5.75056	5.75909	4.42396	4.81948
10	5.3890	3.72340	5.82922	5.76177	4.39798	4.81899
15	5.3781	3.75518	5.72499	5.76440	4.37208	4.81857
20	5.3674	3.78692	5.71200	5.76684	4.34606	4.81804

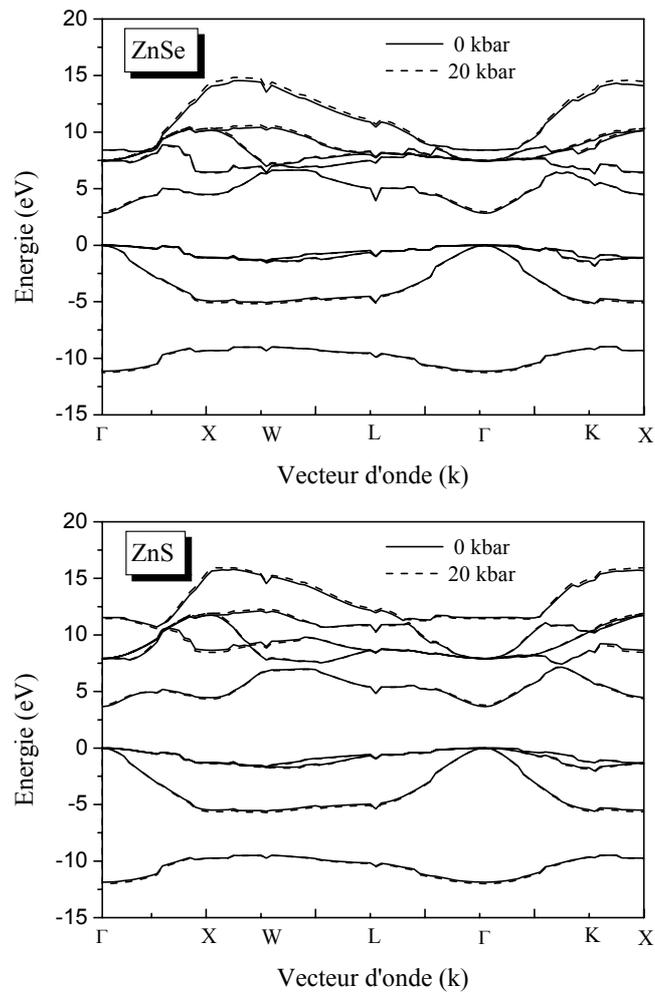


Figure VI-12 : Structures de bandes électroniques des composés : ZnS et ZnSe à la pression normale et sous pression de 20 kbar.

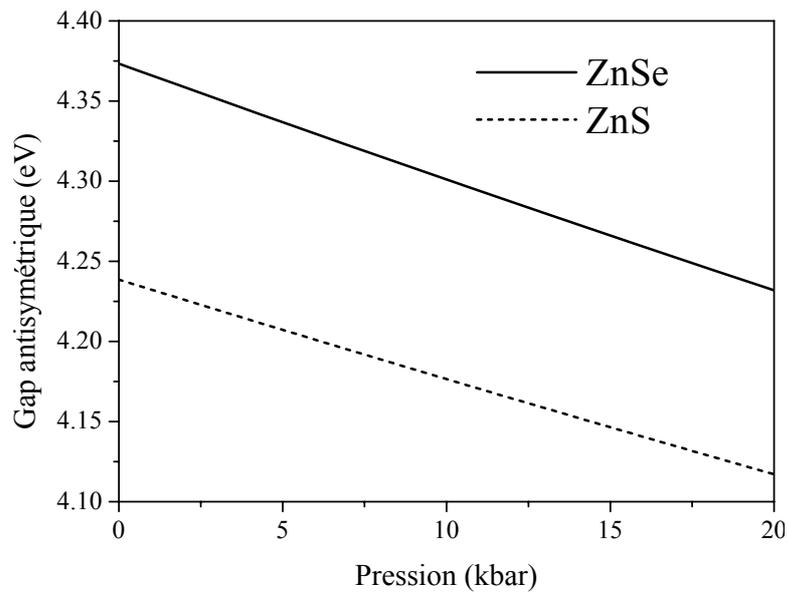


Figure VI-13 : Variation des gaps d'énergies antisymétriques en fonction de la pression des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS.

**VI-B-3- Densité de charges électroniques des composés binaires à la pression normale :**

Nous avons calculés la densité de charge électronique totale des composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS au point de haute symétrie  $\Gamma$ . Le profil et le contour de la densité de charges électroniques au point  $\Gamma$  pour la somme des quatre bandes de valence des corps binaires ZnSe et ZnS, sont illustrés dans la figure VI-14.

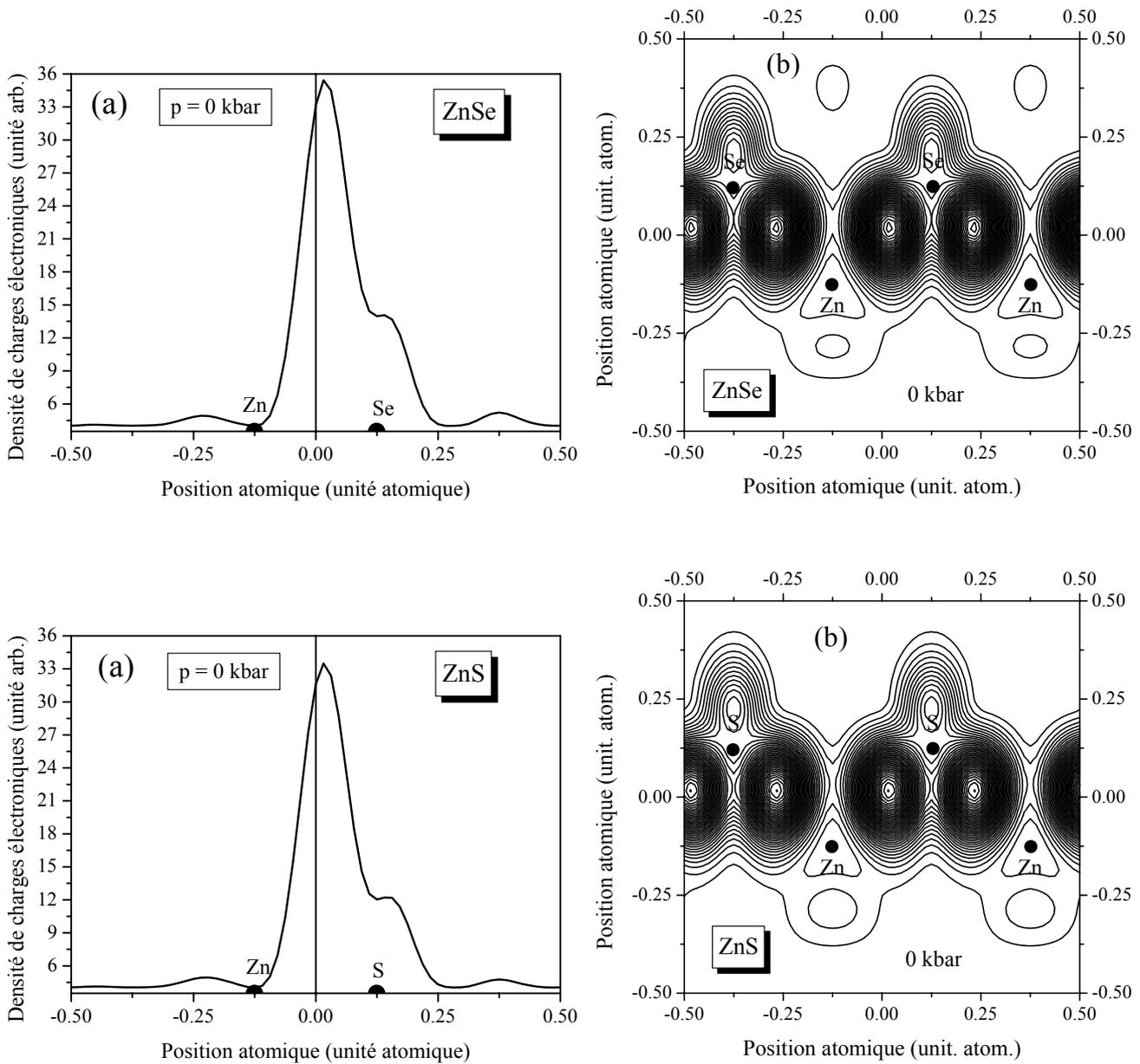


Figure VI-14 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  des composés binaires ZnSe et ZnS à la pression normale: (a) profil suivant la direction [111] et (b) contour dans le plan (110).

Nous remarquons que ces densités de charges présentent à peu près les mêmes caractéristiques et elles sont caractérisées chacune par un maximum de charges qui se trouve légèrement déplacé vers le côté de l'anion. Une autre partie de charge significative se trouve localisée au voisinage de l'anion. Au niveau du cation, il existe une charge très faible.

Les composé ZnSe et ZnS sont faiblement covalents puisque l'électronégativité des anions Se(1.79) et S(1.87) [162] est plus grande que celle du cation Zn (0.91) : Dans cette situation, le potentiel très attractif des atomes de Sélénium (Se) et de Soufre (S) concurrence celui de l'atome de Zinc (Zn) pour l'attraction de la charge de valence, créant ainsi une situation où le gap hétéropolaire devient très fort et, par conséquent, une ionicité très forte (l'ionicité du composé ZnSe ;  $f_i(\text{ZnSe})=0.630$  est plus grande que l'ionicité du composé ZnS ;  $f_i(\text{ZnS})=0.623$ , selon l'échelle de Phillips [163]): d'où un caractère de l'ionicité est très prononcé. Le réarrangement de charges lors de la formation de la liaison, dans les semi-conducteurs zinc-blende II-VI se caractérise par le fait que les charges désertent la région anti-liante associée à l'élément de la colonne II se dirigent vers la région liante associée à l'élément de la colonne VI.

#### **VI-B-4- Densité de charges électroniques des composés binaires sous pression :**

Sous pression hydrostatique, nous notons que la densité de charges de la somme des quatre bandes de valence pour les composés ZnSe et ZnS montre des changements aussi bien quantitative que qualitative. Ces variations de la densité de charge de ZnSe et ZnS, sous l'influence de la pression hydrostatique, sont illustrées dans les figures VI-15 et VI-16. Par conséquent, dans la marge des pressions allant de zéro (pression normale) à la pression 20 kbar, le maximum de la charge est plus prononcé pour la pression 10 kbar que pour les pression 0 et 20 kbar , pour le composé ZnSe (figure VI-15).

Nous pouvons également noter qu'il y a des réarrangements des charges puisqu'il y a un transfert de charges aux sites anioniques et aux régions interstitiels anioniques.

En ce qui concerne le composé ZnS (figure VI-16), le profil de la densité de charge électronique totale de valence reste presque inchangé. Cela montre que, même sous la pression, la liaison reste mixte covalente-ionique. En outre, en allant de la pression zéro kbar à 20 kbar, il y'a une diminution des charges électroniques côté anion (S) et au centre de la liaison.

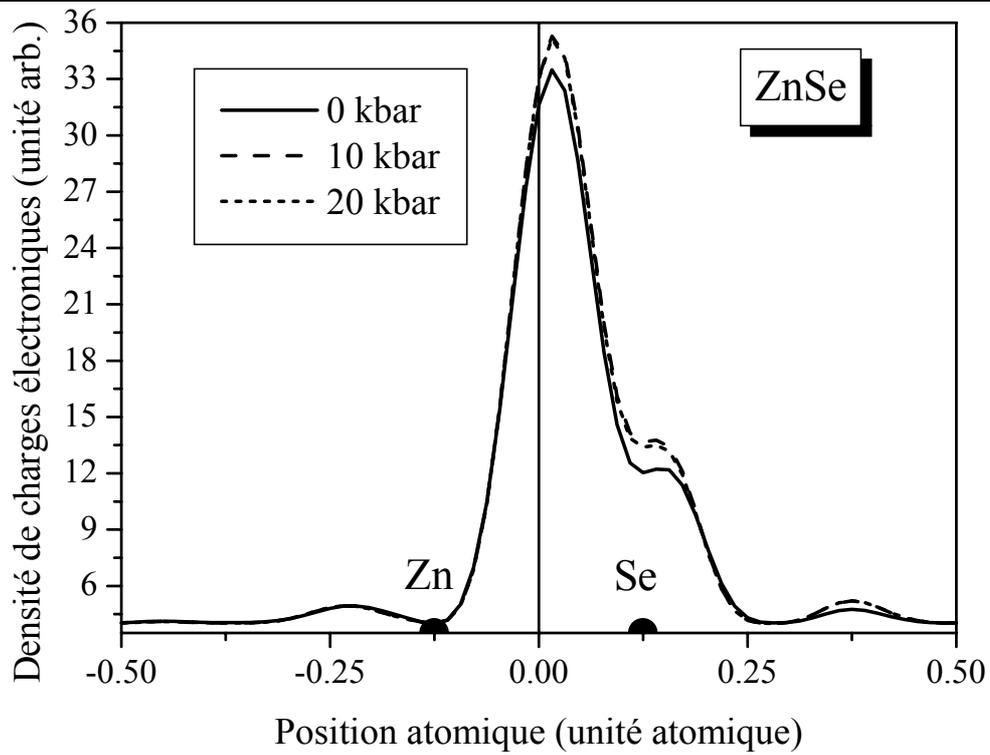


Figure VI-15 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de composé binaires ZnSe à la pression normale et sous pressions hydrostatiques 10 et 20 kbar.

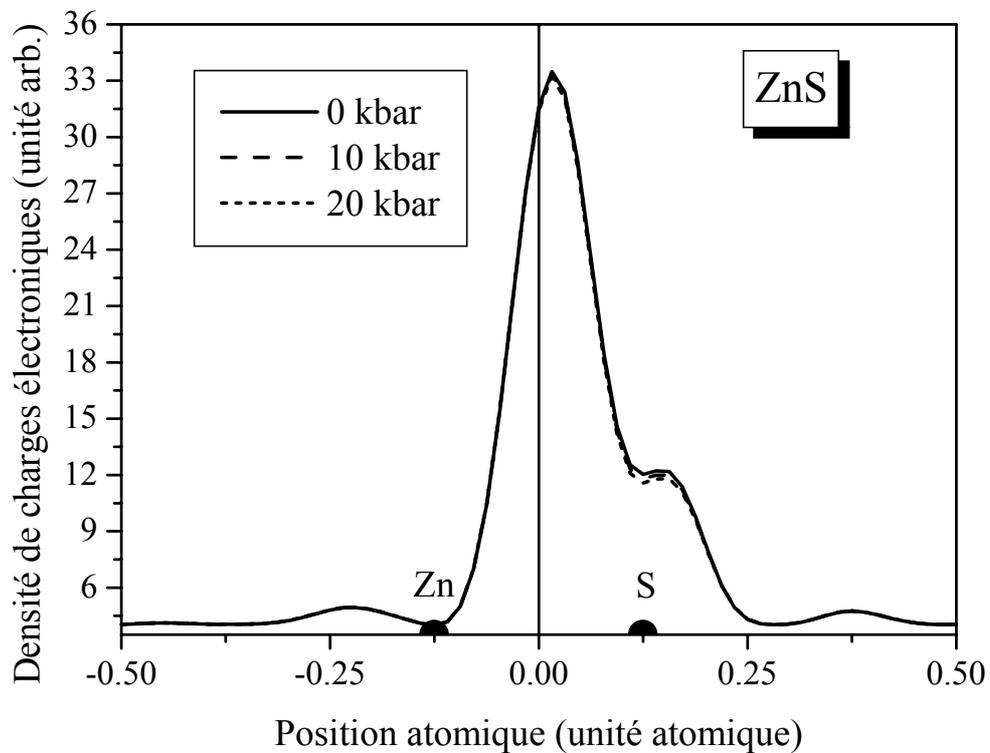


Figure VI-16 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de composé binaires ZnS à la pression normale et sous pressions hydrostatiques 10 et 20 kbar.

Pour de plus amples explications de ce comportement, nous avons présenté, sur les figures VI-17 et VI-18, les contributions des quatre bandes de valence à la distribution totale de la charge électronique, respectivement pour les deux composés semi-conducteurs ZnSe et ZnS.

Nous remarquons à la pression zéro kbar (pression normale) (figures VI-17 et VI-18), que le caractère covalent est dû aux contributions de la deuxième et la quatrième bande de valence, (des contributions très importantes), mais la contribution de la 4BV est plus grande que celle de la 2BV.

Par contre le caractère ionique est dû principalement à la contribution de la première bande de valence (1BV), la troisième bande de valence (3BV) participe également à la liaison ionique, mais nettement moins que la première bande de valence.

A la pression 10 kbar, on remarque que le caractère ionique est dû à la contribution de la première bande de valence (1BV), avec une participation nettement claire de la troisième bande de valence (3BV). Pour le caractère covalent, on constate qu'il y'a des contributions faibles de la deuxième et la quatrième bande de valence, par rapport à ceux qu'on a vu à la pression normale.

A la pression 20 kbar, les charges électroniques de la troisième bande de valence diminuent (presque la moitié de ce qu'on a vu à la pression 10 kbar). Par contre la contribution de la deuxième (2BV) et la quatrième bande de valence (4BV) augmente avec une contribution très importante de la 2BV par rapport à la 4BV pour le composé ZnS.

La densité des charges électroniques dans les régions interstitielles est due principalement à la contribution des charges électroniques de la première bande de valence (1BV).

On remarque aussi que la bande de valence la plus basse (première bande de valence) présente un caractère de type s (s-like character) autour de l'anion Se.

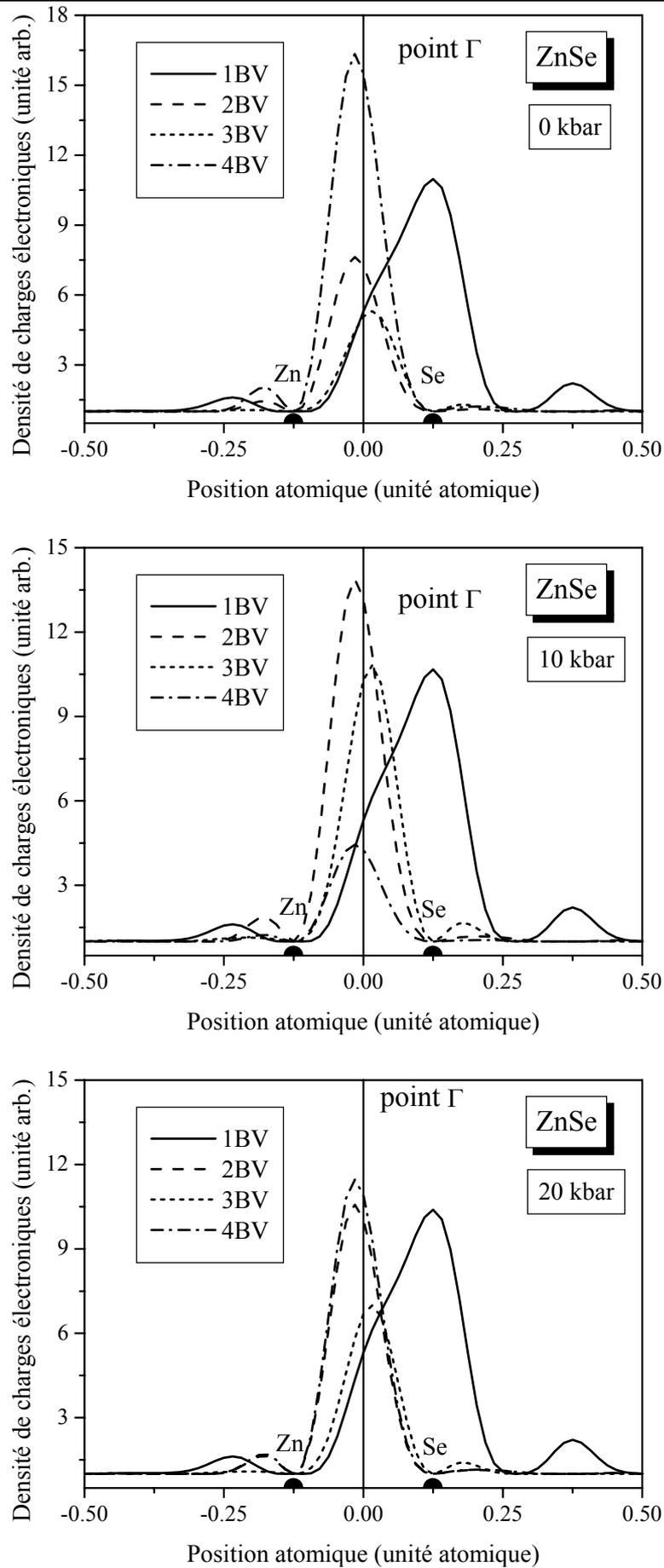


Figure VI-17 : Contribution des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  à la densité de charges électroniques totale du composé binaire ZnSe à la pression normale, 10 kbar et 20 kbar.

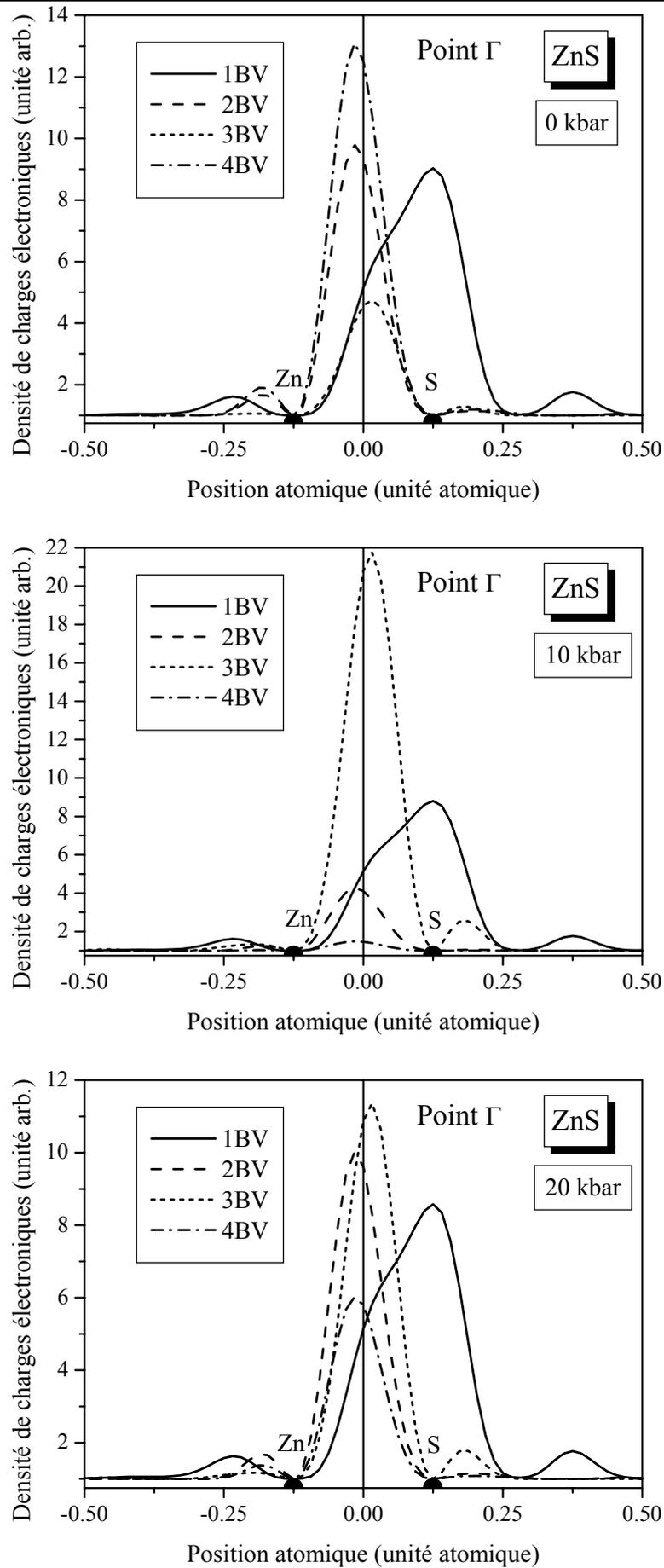


Figure VI-18 : Contribution des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  à la densité de charges électroniques totale du composé binaire ZnS à la pression normale, 10 kbar et 20 kbar.

**VI-C-L' alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  :**

Les alliages semi-conducteurs fournissent des moyens naturels d'accorder l'importance de gap interdit afin d'optimiser et élargir les applications des dispositifs semi-conducteurs.

Le gap d'énergie est connu pour être l'un des paramètres de dispositif les plus importants parce qu'il est fortement relié à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. Pour cela la dépendance du gap d'énergie fondamental en fonction de la composition de l'alliage prend une importance particulière.

Pour l'étude des propriétés physiques des alliages ternaires, nous utilisons la VCA avec et sans désordre compositionnel. Cependant, les études expérimentales et théoriques récentes sur plusieurs alliages semi-conducteurs indiquent que la VCA est rompue quand la différence entre les propriétés électroniques des atomes constitutifs dépasse une certaine valeur critique [189,213-214]. Généralement, cette anomalie est attribuée à l'effet compositionnel de désordre non pris en considération dans la VCA [188,189]. Ceci a provoqué un intérêt pour la compréhension des facteurs de bowing, c.-à-d. expliquent la déviation de la VCA en termes de propriétés des composés constitutifs.

Ces méthodes sont décrites au chapitre IV. D'autres détails sont présentés par Cohen et Chelikowsky [78]. La méthode d'optimisation des paramètres pseudo-potentiels empiriques utilisés dans la présente étude est la méthode des moindres carrés non linéaire [190].

Pour le cas de la VCA, les facteurs de forme de l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  [215-217] sont donnés par l'équation suivante :

$$V(G) = x \cdot V_{ZnS}(G) + (1-x) \cdot V_{ZnSe}(G) \quad (VI-9)$$

En tenant compte de l'effet du désordre, les facteurs de forme du système ternaire sont donnés par l'expression suivante [127] :

$$V(G) = x \cdot V_{ZnS}(G) + (1-x) \cdot V_{ZnSe}(G) - p \cdot [x(1-x)]^{1/2} (V_{ZnS}(G) - V_{ZnSe}(G)) \quad (VI-10)$$

Où le paramètre ajustable  $p$ , stimule l'effet du désordre, et a pour valeur 0 dans la VCA seule et il est traité comme un paramètre réglable une fois le désordre compositionnel est pris en considération.

Pour une pression donnée, les facteurs de forme pseudo-potentiels pour l'alliage d'intérêt sont calculés avec la VCA qui tient compte de l'effet du désordre compositionnel [188, 127] tandis que la constante de réseau de  $ZnS_xSe_{1-x}$  est estimée selon la loi de Vegard.

### VI-C-1- Les gaps énergétiques de l'alliage ternaire $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ à la pression normale:

Sur la figure VI-19, nous avons représenté la variation des différents gaps d'énergies directs et indirects  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la composition  $x$  variant de 0 à 1, avec et sans désordre. Les courbes en traits pleins et en tiret indiquent les ajustements quadratiques des moindres carrés de nos résultats selon les relations:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV}) = 2.82 + 0.99x - 0.16x^2 \quad (\text{Sans désordre}) \quad (\text{VI-11})$$

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV}) = 2.79 + 0.23x + 0.63x^2 \quad (\text{Avec désordre}) \quad (\text{VI-12})$$

On remarque que la variation des gaps augmente en fonction de la composition  $x$  pour le gap direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (figure VI-19-a) et indirect  $E_{\Gamma}^L$  (figure VI-19-c), mais elle diminue pour le gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  (figure VI-19-b). Notant qu'en allant de ZnSe à ZnS et en utilisant la VCA,  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  change d'une façon monotonique en montrant un paramètre de courbure de gap optique de -0,16 eV (terme quadratique dans Eq.( VI-11)). Ce dernier est plus petit dans la grandeur et il a un signe opposé que la valeur expérimentale de 0,63 eV rapportés par Ozaki et Adachi [218]. Il indique que la VCA n'est plus valide et un certain genre d'ordre local peut exister dans ces alliages. L'introduction du désordre compositionnel (courbe en tiret dans la figure VI-19-a) donne un nouveau paramètre de courbure du gap optique de 0,63 eV (terme quadratique dans Eq.( VI-12)) qui est en très bonne concordance avec la valeur expérimentale rapportée dans la réf.[218] suggérant de ce fait que l'effet de désordre compositionnel est essentiel pour la variation des gaps de bande d'énergies des alliages ternaires  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  et il ne devrait pas être ignoré. On peut noter également que le paramètre de courbure du gap de la bande de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  est plus petit que celui de  $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$  [219].

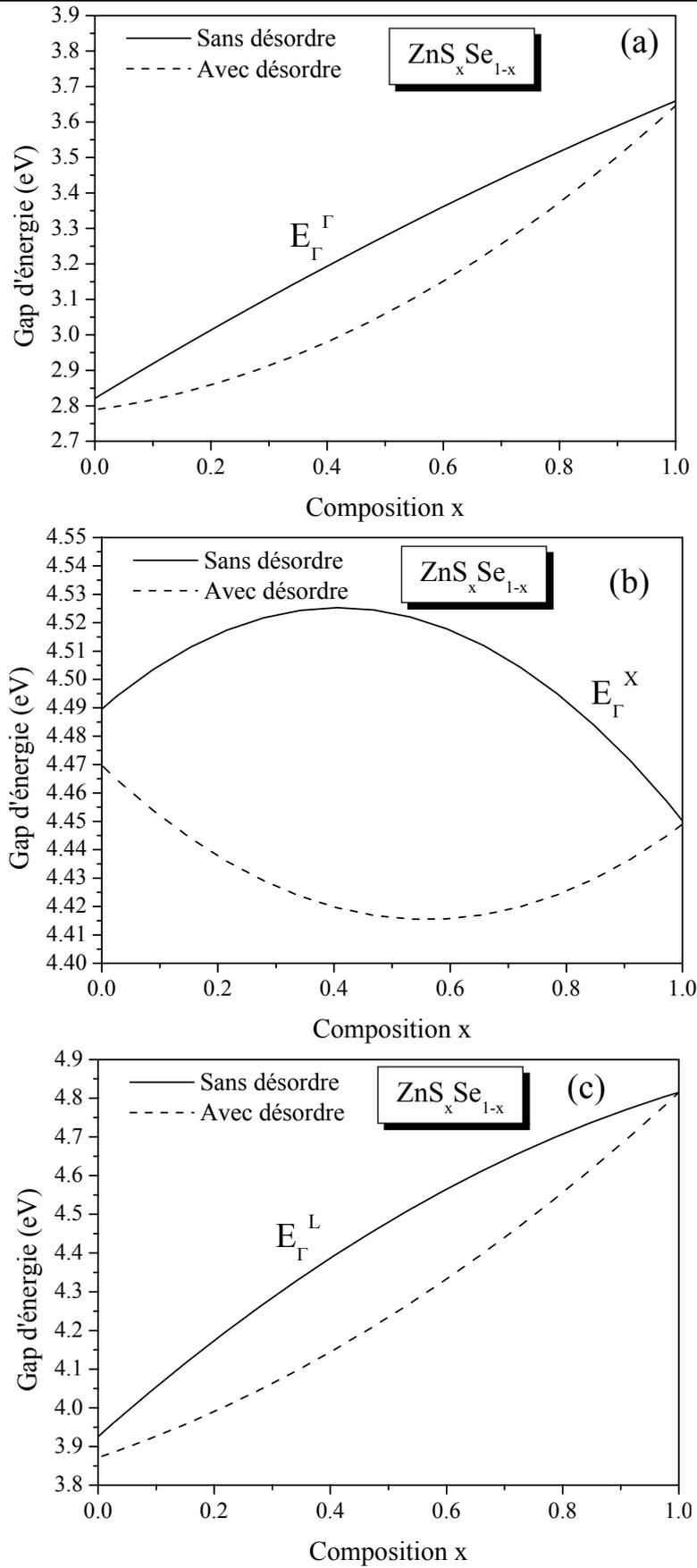


Figure VI-19 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition  $x$  de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (- - -) :  
 (a)  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ , (b)  $E_{\Gamma}^X$  et (c)  $E_{\Gamma}^L$  à la pression normale.

Ceci est peut être dû, généralement, à la disparité de réseau qui est plus grande dans  $\text{InP}_{1-x}\text{Sb}_x$  par rapport à celle dans  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés  $b_{\text{expt}}$  dans une contribution  $b_I$  due aux effets d'ordre qui existent déjà dans un alliage fictivement périodique, et une contribution  $b_{II}$  due à l'effet de désordre [130], c.-à-d.  $b_{\text{expt}} = b_I + b_{II}$ .  $b_I$  a été décrit en grande partie par les modèles empiriques de la VCA. Dans la présente étude,  $b_I$  s'avère de -0,16 eV. Ainsi,  $b_{II} = b_{\text{expt}} - b_I = 0,79$  eV. Par rapport aux valeurs rapportées dans la ref.[130], notre  $b_I$  est en bon accord dans la grandeur avec celui de la ref.[130], mais diffère dans le signe. Cependant, notre  $b_{II}$  est beaucoup plus grand que celui prévu par Bernard et Zunger [130] employant une valeur de 0,46 eV pour  $b_{\text{expt}}$  qui est plus petit à celui que nous avons employé dans notre calcul.

En tenant compte de l'effet de désordre compositionnel, les courbes des gaps d'énergies,  $\Gamma$ , X, et L sont montrées dans la figure VI-20. La référence de niveau d'énergie étant le dessus de la bande de valence. Les courbes  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  dans la figure VI-20 sont les ajustements quadratiques des moindres carrés de nos résultats donner par les expressions suivantes pour les gaps indirects ( $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$ ):

$$E_{\Gamma}^X (\text{eV}) = 4.49 + 0.17x - 0.21x^2 \quad (\text{Sans désordre}) \quad (\text{VI-13})$$

$$E_{\Gamma}^X (\text{eV}) = 4.47 - 0.19x + 0.17x^2 \quad (\text{Avec désordre}) \quad (\text{VI-14})$$

$$E_{\Gamma}^L (\text{eV}) = 3.92 + 1.33x - 0.44x^2 \quad (\text{Sans désordre}) \quad (\text{VI-15})$$

$$E_{\Gamma}^L (\text{eV}) = 3.87 + 0.51x + 0.43x^2 \quad (\text{Avec désordre}) \quad (\text{VI-16})$$

Notant que les paramètres de courbures sont significatifs et ainsi toutes les gaps d'énergies, à savoir,  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  changent non-linéairement avec l'augmentation de la concentration du Soufre (S) sur la gamme 0-1 de la composition. Cependant, le taux de la variation est différent de l'un à l'autre.  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ne montre pas une transition entre les structures directes et indirectes dans tout l'intervalle de la composition x. Par conséquent, l'absorption au gaps optiques fondamentales est direct ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) sur toute la gamme 0-1 de la composition.

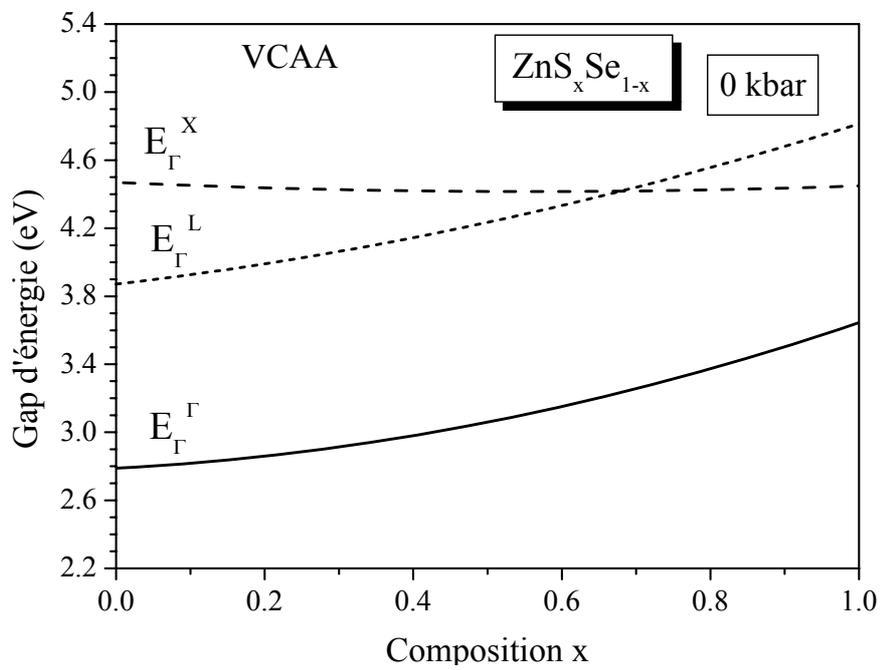
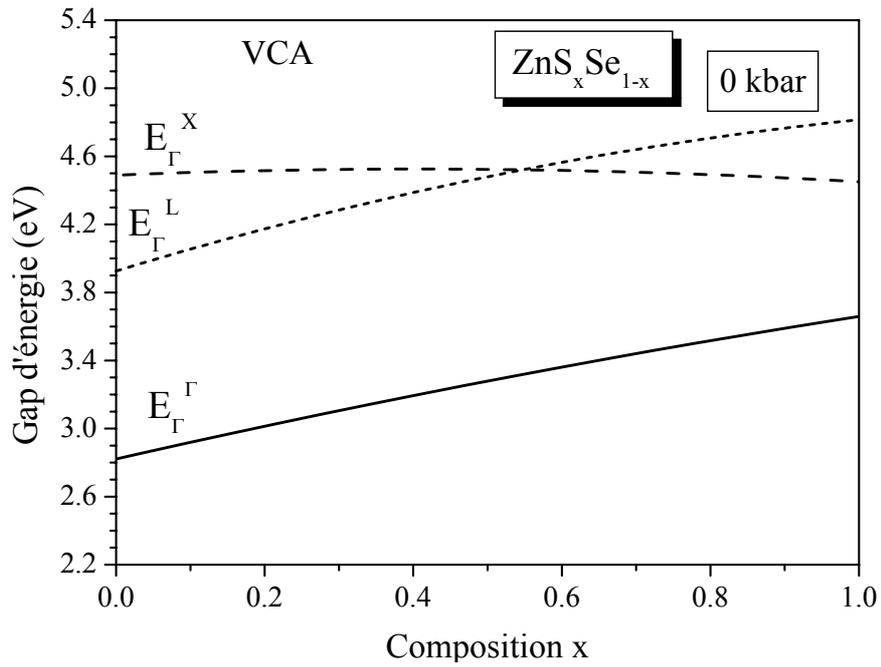


Figure VI-20 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  à la pression normale : sans désordre (VCA) et avec désordre VCAA.

### VI-C-2- Les gaps énergétiques de l'alliage ternaire $ZnS_xSe_{1-x}$ sous pression:

Sur les figures VI-21 et VI-22, nous avons représenté la variation des différents gaps d'énergies directs et indirects  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la composition  $x$  variant de 0 à 1, avec et sans désordre et pour des différentes pressions hydrostatiques.

Notons que la variation des gaps augmente en fonction de la composition  $x$ . On remarque qu'il n'y a pas des transitions entre les gaps directs et indirects en allant de la pression normale à la pression 20 kbar. En remarque aussi que la pression hydrostatique tend à augmenter les niveaux des gaps direct et indirect sur tout l'intervalle de la composition  $x$  du Soufre (S). Ainsi, il y a une transition entre les gaps indirects  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$ .

Pour mieux comprendre l'effet de pression sur les gaps énergétiques direct et indirect  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$ , nous avons présenté les variations des gaps d'énergies  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  sous différentes pressions de 0 à 20 kbar sur la figure VI-23.

Nous constatons qu'il y a une augmentation de la variation des gaps direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  et indirect  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la composition  $x$  du Soufre (S) en augmentant la pression hydrostatique de 0 kbar à 20 kbar, mais pour le gap indirect  $E_{\Gamma}^L$  et pour une concentration du soufre (S) plus élevée, cette variation devient presque négligeable. Par contre, cette variation pour le gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  est inversée, et elle devient plus importante pour des concentrations plus élevées du Soufre (S).

La variation des gaps d'énergies en fonction de la pression de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour les compositions:  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  et 1 est présentée dans la figure VI-24. On remarque de cette figure qu'il y a une augmentation de la variation des gaps direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  et indirect  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la pression hydrostatique et une diminution de la variation du gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  en fonction de la pression, mais ces variations deviennent plus importantes lorsque la concentration du Soufre (S) excède 0.4. De plus, le gap énergétique indirect  $E_{\Gamma}^L$  devient le plus haut énergétiquement quand la concentration du Soufre (S) excède 0.7.

Dans le tableau VI 13, nous avons regroupé les coefficients de pression linéaires calculés aux points de transitions  $\Gamma$ , X et L en variant la composition molaire du Soufre (S) de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

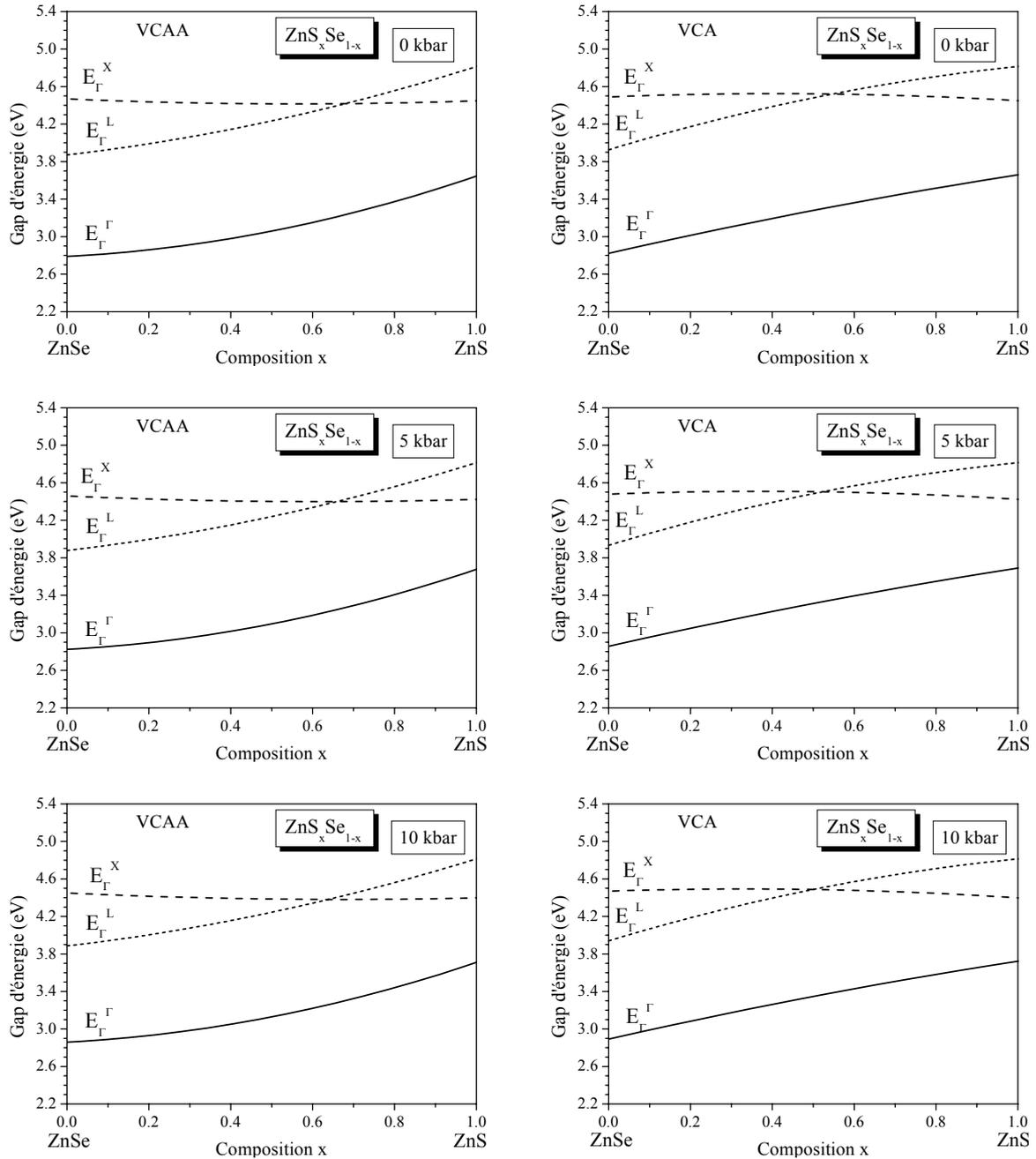


Figure VI-21 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  à la pression normale et sous pression de 5 et 10 kbar.

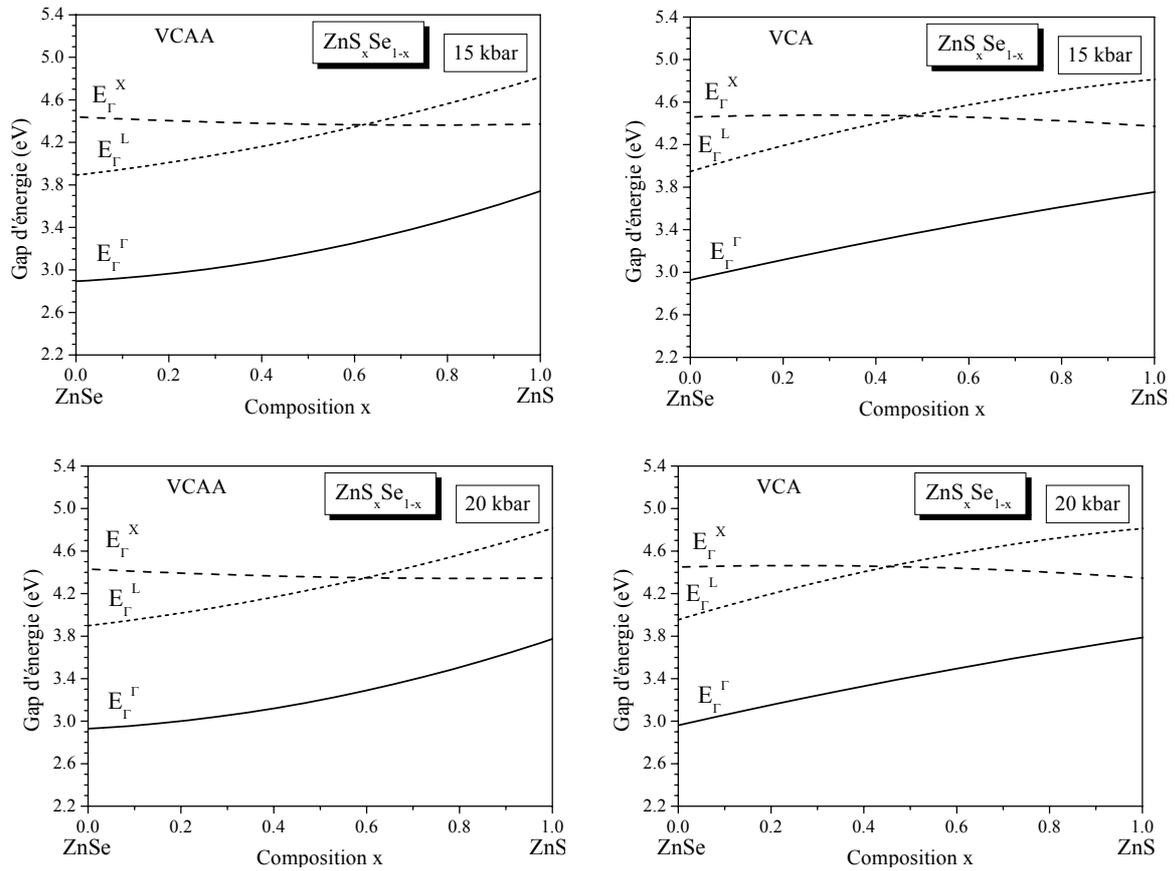


Figure VI-22 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sous pression de 15 et 20 kbar.

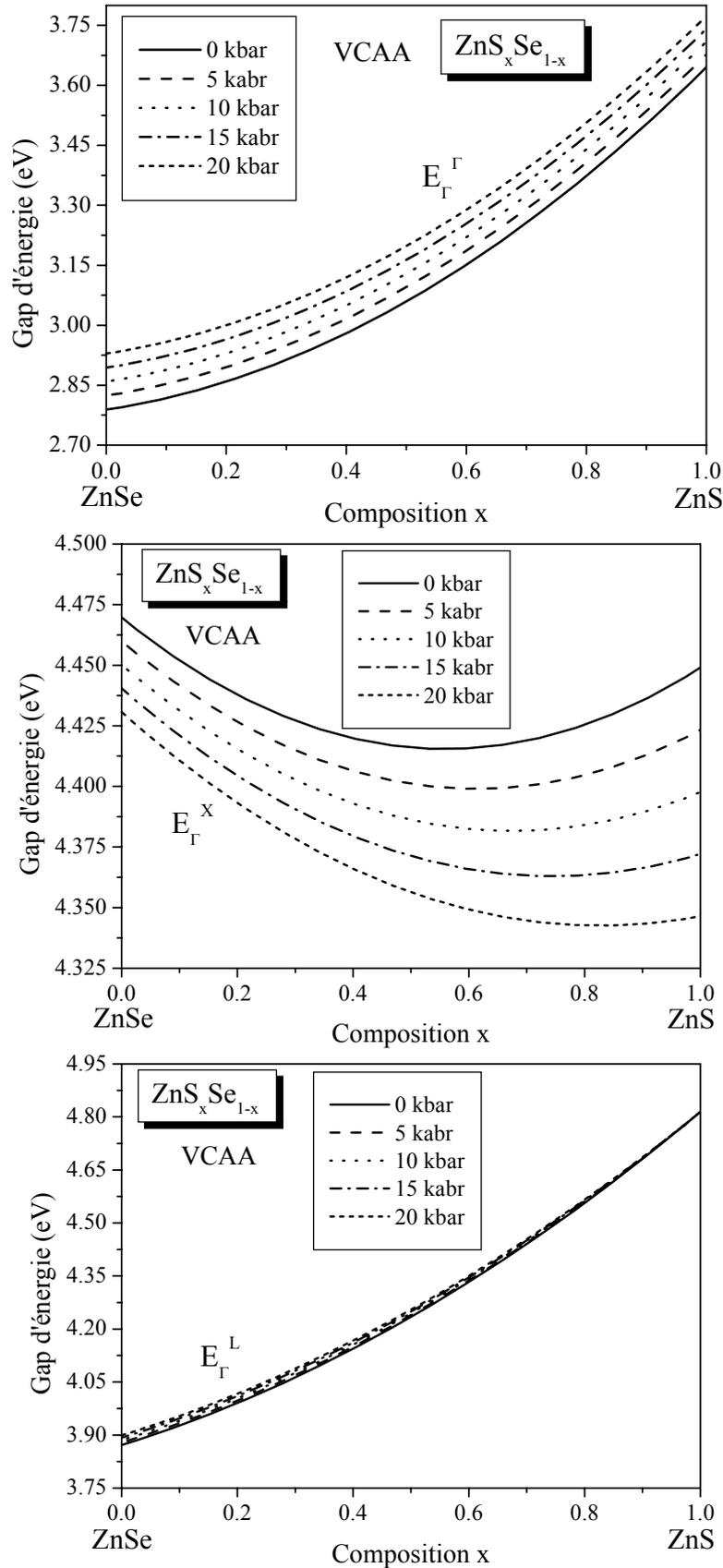


Figure VI-23 : Variation des gaps d'énergies  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sous différent pression de 0 à 20 kbar.

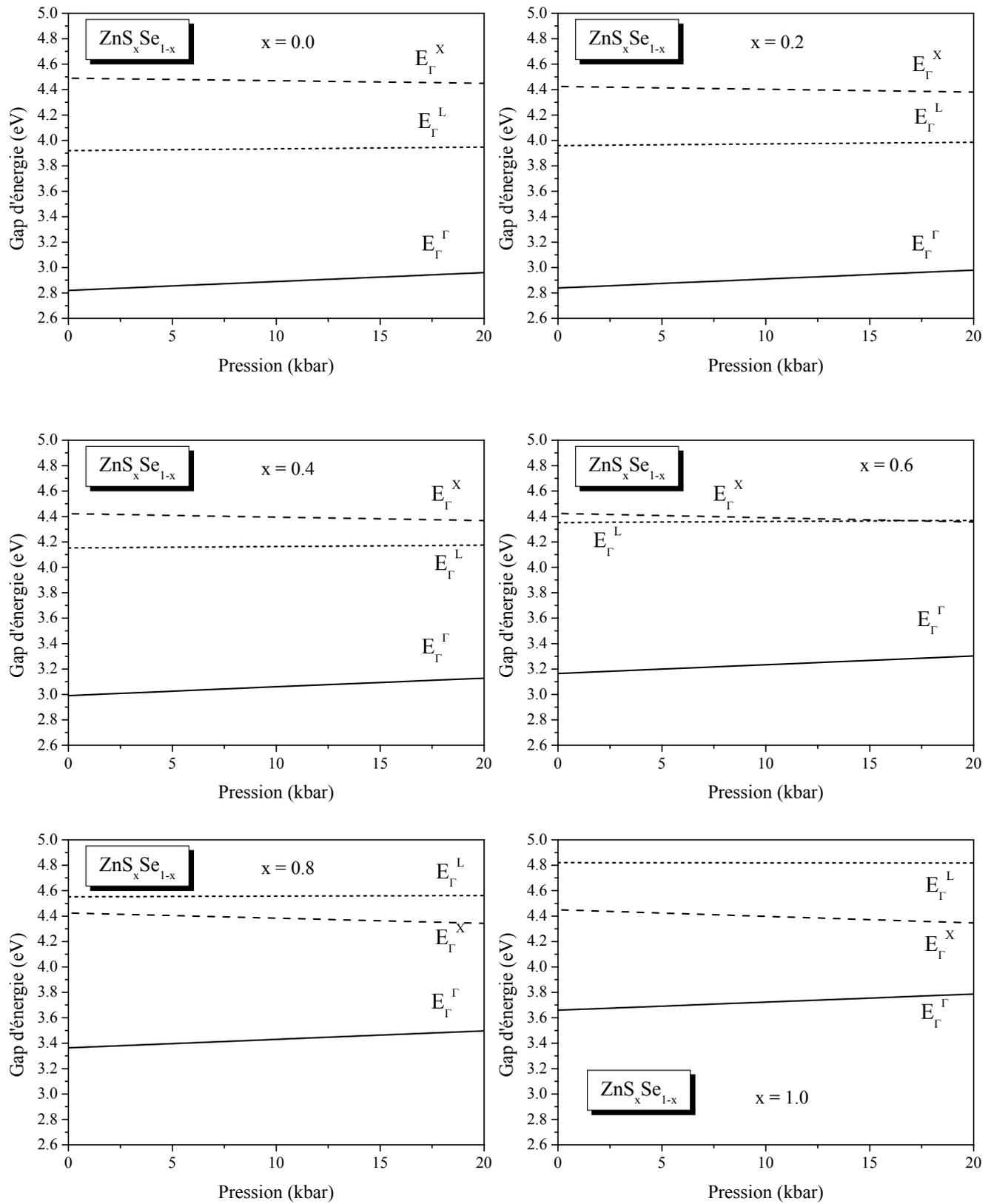


Figure VI-24 : Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour les compositions:  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  et  $1$ .

Tableau VI-13: Les coefficients de pression linéaires calculés aux points de transitions  $\Gamma$ ,  $X$  et  $L$  en variant la composition molaire du Soufre (S) de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

Alliage	$\alpha$ (meV.kbar <sup>-1</sup> )		
	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$	$\Gamma^V \rightarrow X^C$	$\Gamma^V \rightarrow L^C$
ZnSe	6.99 7.0 [178]	- 2.01	1.39
ZnS <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub>	7.04	-2.20	1.30
ZnS <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub>	7.15	-2.73	1.11
ZnS <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	6.85	-3.36	0.86
ZnS <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub>	6.68	-4.09	0.51
ZnS	6.34 6.4 [178]	-5.21	0.11

Nous remarquons de ce tableau (VI-13), que le coefficient de pression linéaire  $\alpha$  ( $\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$ ) augmente en fonction de la concentration du Soufre (S) jusqu'à la concentration du soufre égale à 0.4, et c'est à partir de cette concentration qu'il commence à diminuer. Pour  $\alpha$  ( $\Gamma^V \rightarrow L^C$ ), la variation est plus simple, le coefficient de pression linéaire diminue en fonction de la fraction molaire du soufre (S). Par contre pour  $\alpha$  ( $\Gamma^V \rightarrow X^C$ ) les coefficients de pression linéaire sont négatifs. Ces coefficients de pression négatifs sont dus selon Wei et Zunger [178] : (a) répulsion des niveaux entre l'état  $X_1^C$  et l'état d inoccupé avec le même nombre quantique pour l'état de valence s et p et/ou (b) en général, répulsion p-d des états occupés à VBM.

La dépendance du paramètre de courbure optique du gap de bande fondamental  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  en fonction de la pression dans la gamme de la composition ( $0 \leq x \leq 1$ ), du matériau d'intérêt, est montrée dans la figure VI-25. On Note, qu'en allant de la pression zéro à la pression 20 kbar, le paramètre de courbure (bowing) diminue monotoniquement. Qualitativement, ce comportement est semblable à celui de la dépendance de pression du paramètre de courbure rapporté dans la ref.[220] pour le semi-conducteur ternaire  $Al_xGa_{1-x}As$ . Le tableau VI-14 résume les paramètres de courbure calculés de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour les différentes pressions. On constate du tableau VI-14 que sans l'effet de désordre les paramètres de courbures négatifs et lorsque en tient compte de l'effet de désordre les paramètres de courbures deviennent positive ce qui signifie que l'effet de désordre tend à augmenter les paramètres de courbures. On remarque aussi que notre bowing (paramètre de courbure) au point  $\Gamma$ , en tenant compte de l'effet de désordre (0.630034 eV), concorde mieux avec le bowing qui a été trouvé par Ozaki et Adachi [218] et qui est de 0.63 eV.

La figure VI-26 décrit la dépendance du gap de bande direct ( $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ) en fonction de la composition  $x$  et la pression en utilisant la représentation contour. La variation du gap d'énergie de  $ZnS_xSe_{1-x}$  en fonction de la composition est un peu parabolique (c.-à-d., l'effet de bowing). Le contour fournit une manière commode de lire des valeurs numériques du graphique [221].

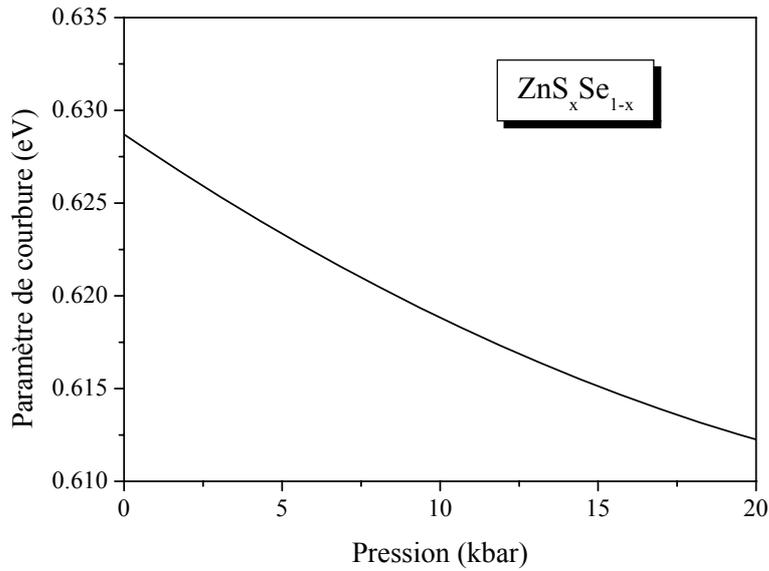


Figure VI-25 : Variation du paramètre de courbure en fonction de la variation de pression de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

Tableau VI-14: Les paramètres de courbure calculés de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour les différentes pressions.

Pression (kbar)	Paramètre de courbure (eV)		
	$\Gamma^V \rightarrow \Gamma^C$	$\Gamma^V \rightarrow X^C$	$\Gamma^V \rightarrow L^C$
0	-0.15603* 0.63004** 0.63 [218]	-0.21358* 0.17276**	-0.4388* 0.43393**
5	-0.15692* 0.62006**	-0.21339* 0.16169**	-0.44142* 0.42708**
10	-0.15798* 0.62062**	-0.21343* 0.15065**	-0.44412* 0.42025**
15	-0.15915* 0.61602**	-0.21365* 0.13973**	-0.44679* 0.41347**
20	-0.16037* 0.61150**	-0.21402* 0.12879**	-0.44957* 0.40669**

\* Nos calculs sans désordre.

\*\* Nos calculs avec désordre

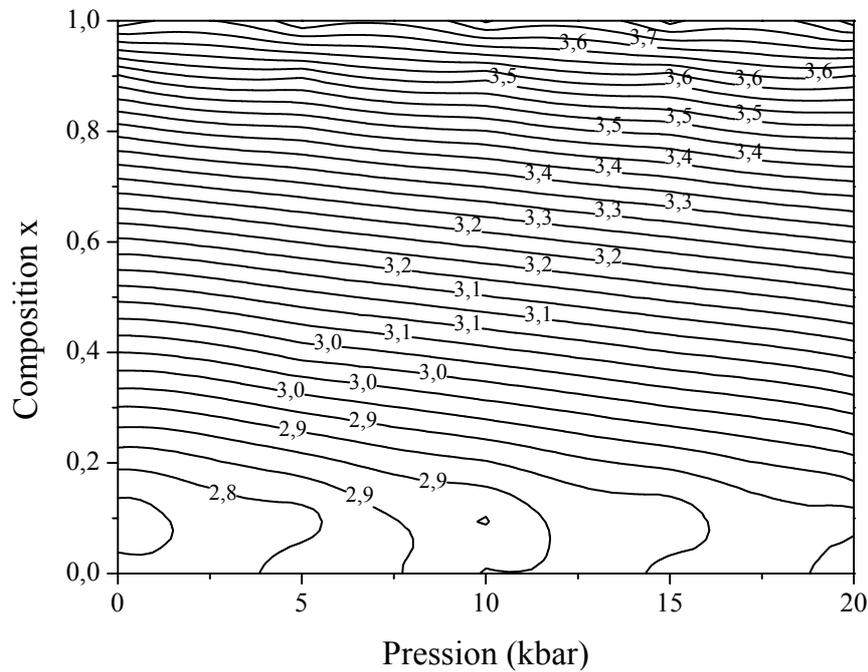


Figure VI-26 : Représentation du contour du gap d'énergie  $E_{\Gamma}^I$  en fonction de la composition  $x$  et la pression de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$ , calculée par la méthode VCAA .

### VI-C-3- L'effet du désordre sur les structures de bandes de l'alliage ternaire $ZnS_xSe_{1-x}$ :

Les figures VI-27 et VI-28 montrent les structures de bandes de l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  le long des points de hautes symétries dans la zone de Brillouin avec la VCA et la VCAA. On constate que le maximum de la quatrième bande de valence est au point  $\Gamma$ , ainsi que le minimum de la première bande de conduction est au point  $\Gamma$ , ce qui montre que cet alliage a un gap direct [221]. Cependant, les bandes de conduction de cet alliage sont plus dispersées que les bandes de valence car elles sont plus délocalisées. Notons que la structure de bandes est très sensible à l'effet du désordre (en pointillé) et la présence de cet effet affecte de manière significative les structures de bandes. Cet effet est plus important pour les bandes de conduction que pour les bandes de valence, avec une diminution du minimum des bandes de conduction au point  $\Gamma$ , ce qui diminue les gaps fondamentaux. Notons aussi, qu'il existe un gap énergétique entre la première et la deuxième bande de valence.

**VI-C-4- L'effet de la pression sur les structures de bandes de l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  :**

Pour comprendre l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé les structures de bandes de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  à la pression normale et à 20 kbar, en utilisant la VCAA (figure VI-29).

On remarque que l'effet de la pression hydrostatique est moins faible par rapport à l'effet du désordre et surtout pour les bandes de conduction. On constate aussi, que l'effet de la pression augmente le minimum des bandes de conduction au point  $\Gamma$ , ce qui augmente les gaps fondamentaux.

**VI-C-5- L'effet de la composition stoechiométrique sur les structures de bandes de l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  :**

La figure VI-30 représente les structures de bandes de l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$  le long des points de hautes symétries dans la zone de Brillouin avec la variation de la composition  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  du Soufre (S). Ces structures sont similaires à celles observées pour les alliages ternaires III-V [222] et quaternaires [189, 223]. La présence du Soufre (S) déplace pratiquement toutes les bandes. Alors que les minimums de la bande de conduction au point  $\Gamma$  s'élèvent, ce qui conduit à l'augmentation des gaps fondamentaux. Cela est en désaccord avec les résultats de Kassali [223] et de Bi et Tu [224]. Shan et *al.* ont expliqué ce résultat par l'interaction entre les états bas localisés de l'incorporé et la bande de conduction du semi-conducteur de base [225]. Quand plus de soufre est incorporé, les plus basses bandes de conduction et de valence sont affectées. La première bande de conduction est élevée au point  $\Gamma$ , ce qui conduit à une augmentation du gap fondamental.

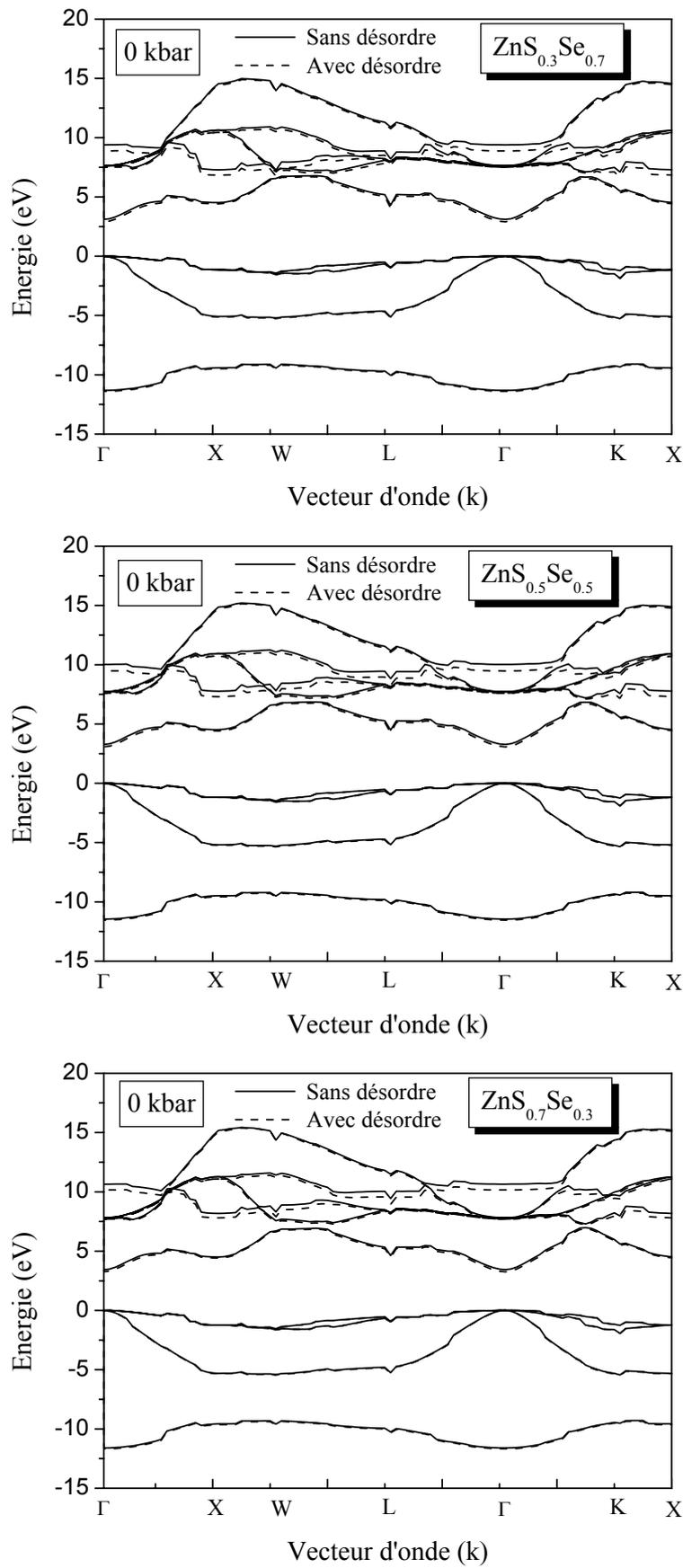


Figure VI-27 : Structure de bande électronique de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (----) pour:  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale.

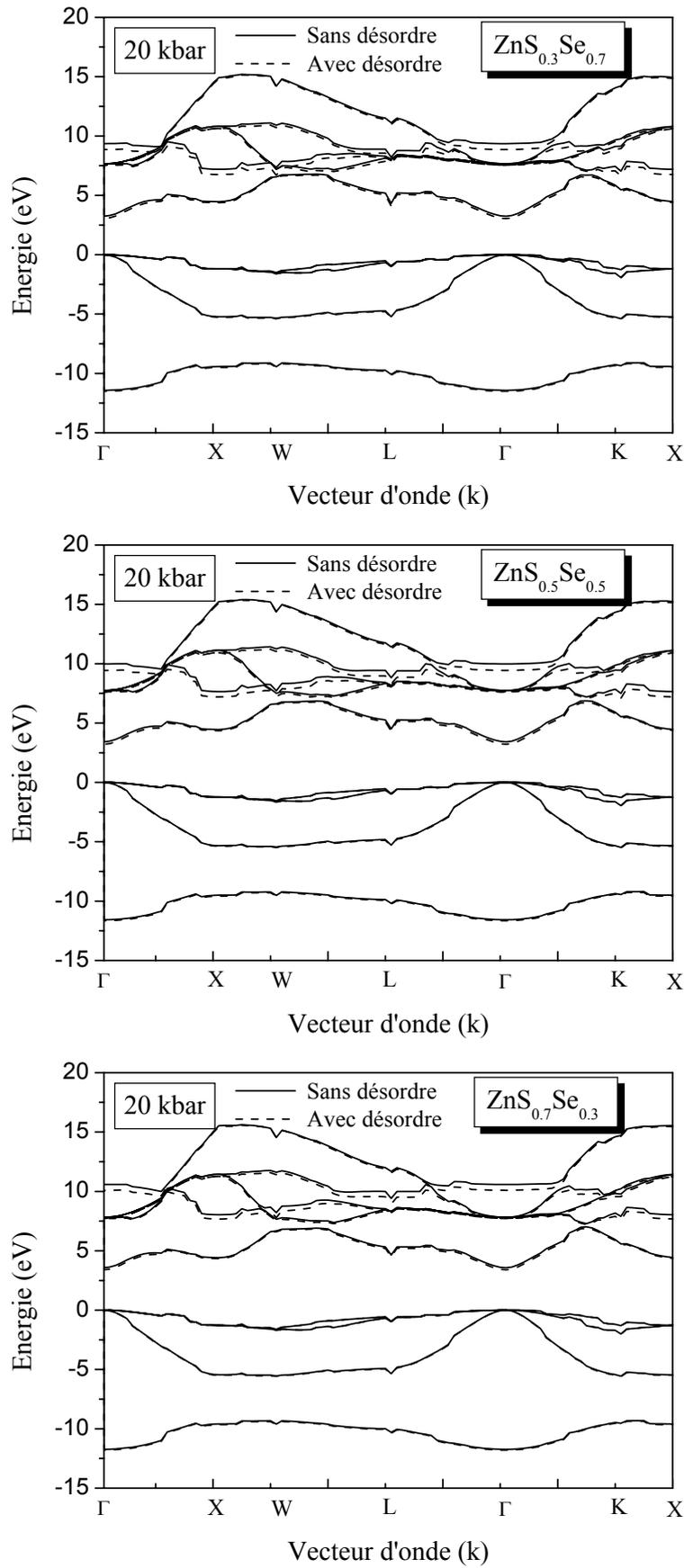


Figure VI-28 : Structure de bande électronique de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (----) pour:  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression 20 kbar.

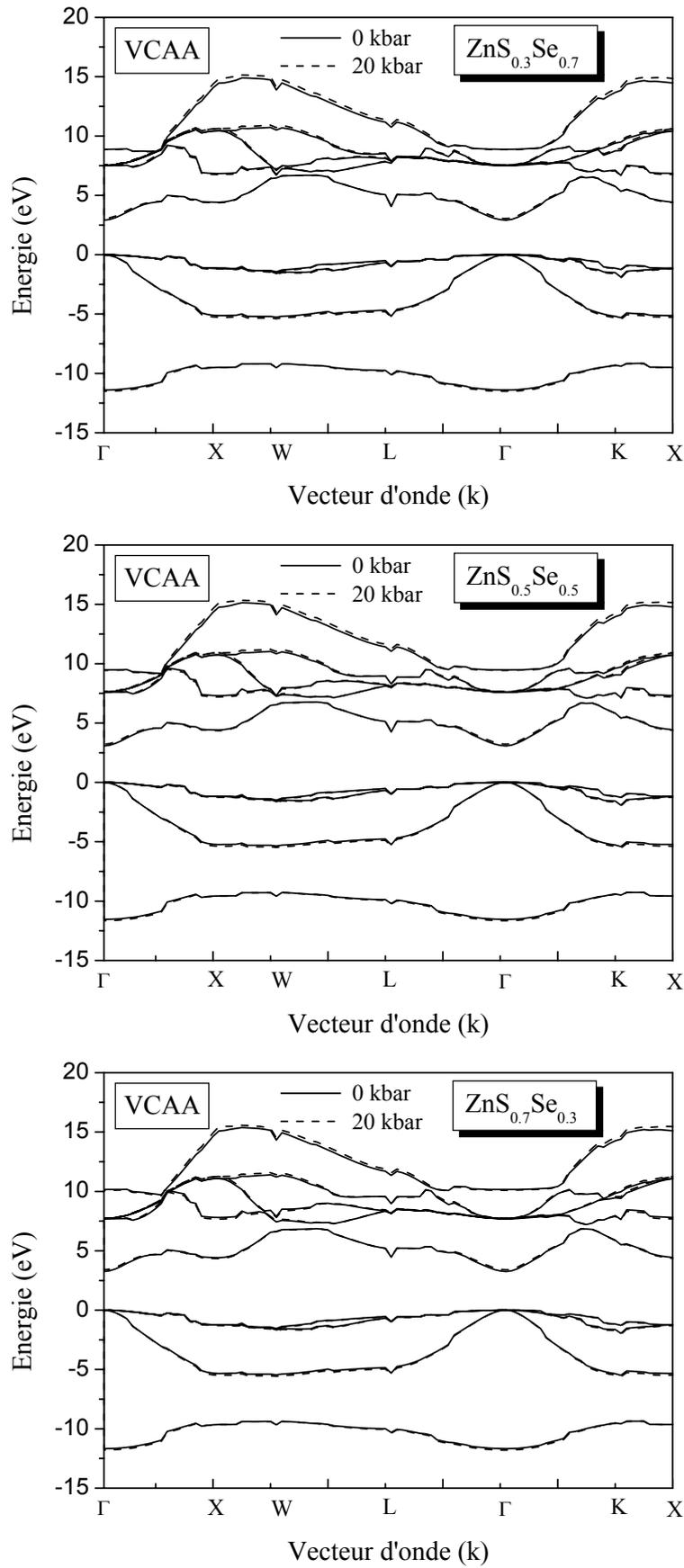


Figure VI-29 : Structure de bande électronique de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  pour:  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale (—) et à la pression 20 kbar (----).

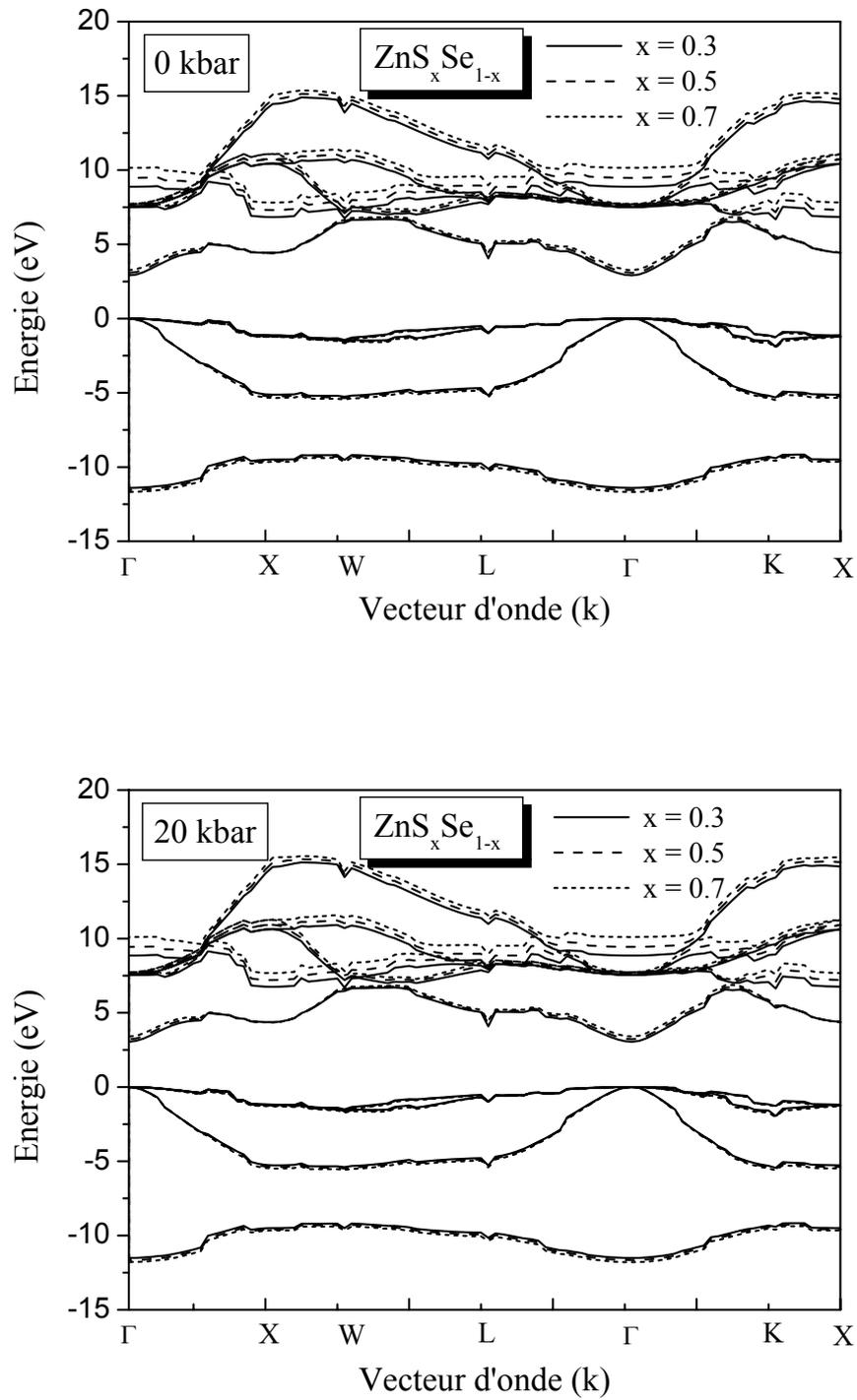


Figure VI-30 : Structure de bande électronique de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  pour:  $x = 0.3$ ,  $0.5$  et  $0.7$  à la pression normale et à la pression 20 kbar .

**VI-C-6- Densité de charge électronique au point  $\Gamma$  de l'alliage ternaire  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  :****VI-C-6-1- Effet du désordre:**

Les figures VI-31 et VI-32 présentent les densités de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , profil suivant la direction [111] sans désordre et avec désordre. Ces figures sont semblables à celles observées pour les composés ternaires III-V. Nous remarquons que la distribution de la densité de charge est centrée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est localisée au site anionique (S, Se) par rapport au site cationique (Zn). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. Les figures montrent que l'effet du désordre, presque, n'altère pas les bandes de valence (il y'a une faible augmentation de la densité de charges côté site anionique).

La distribution de charge entre l'anion et le cation est le partage des électrons induit par l'effet de la mécanique quantique. La raison pour laquelle la densité de charge des semi-conducteurs covalents est ainsi faible et que les plus proche voisin sont liés à travers un recouvrement des orbitales de type  $sp^3$ . Le déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion est dû à une différence de potentiel du cation et de l'anion dans chaque cas du composé binaire. Cependant, la densité de charges électroniques est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation.

**VI-C-6-2- Effet de la pression hydrostatique:**

La situation est plus claire pour l'effet de la pression hydrostatique sur la densité de charges électroniques des quatre bandes de valence par rapport à l'effet du désordre (figure VI-33). On note que, à la pression zéro, la majeure partie de la charge est décalée vers les anions (S, Se). C'est pourquoi, que  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  implique un transfert de charge entre les plus proches voisin, de l'atome II à l'atome VI. Il n'y a presque aucune charge dans les régions interstitielles les plus proches au cation et à l'anion. Des tendances semblables sont rapportées pour  $\text{Hg}_{0.50}\text{Cd}_{0.50}\text{Te}$  [226] et  $\text{Zn}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$  [186]. La distribution asymétrique des charges a été également rapportée pour les alliages semi-conducteurs III-V [188]. Cependant, le décalage vers l'anion de ces matériaux est moins important par rapport à celui des alliages semi-conducteurs II-VI. Cela est dû au fait que les semi-conducteurs III-V sont moins ioniques que ceux II-VI.

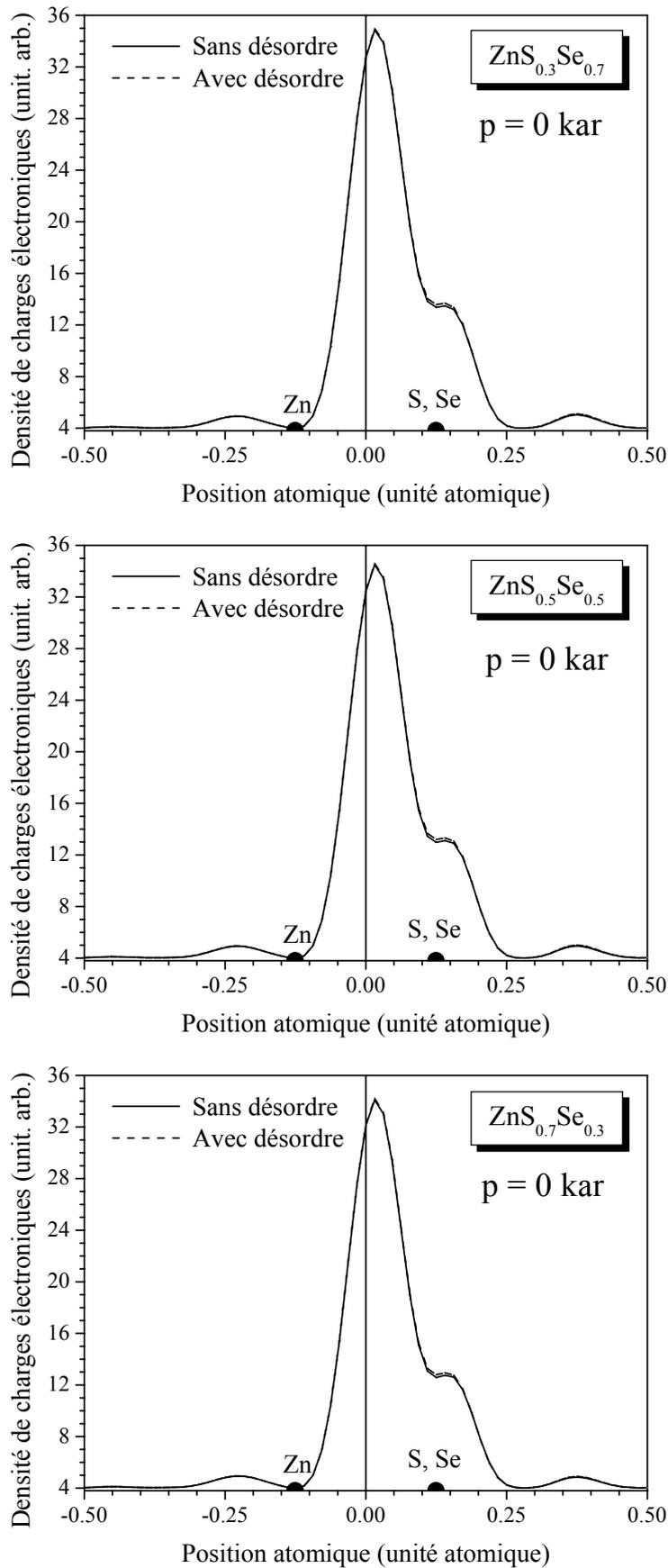


Figure VI-31 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

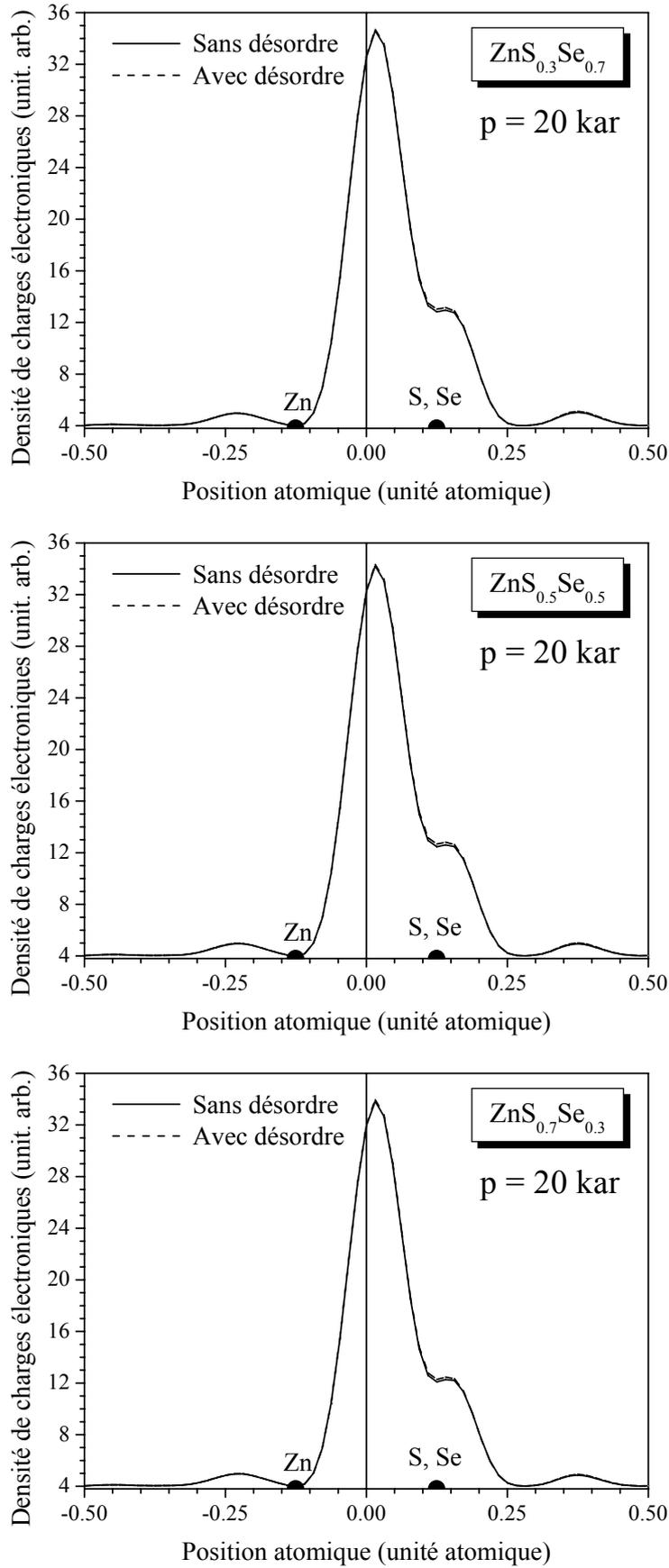


Figure VI-32 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression 20 kbar (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

La situation est différente pour les alliages semi-conducteur avec la structure diamant où on a signalé que la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes [227]. Cela est dû au caractère covalent de liaison. La pression appliquée ne change pas la forme du profil. Ainsi, la topologie de la densité de charge de valence n'est pas complètement changée. Cependant, on peut noter une diminution de la distribution de charge autour de l'anion (S, Se), et à la région de la liaison accompagnée d'un petit déplacement vers le centre de la liaison, indiquant de ce fait, que sous une compression, le caractère ionique semble devenir plus faible.

#### **VI-C-6-3- Effet de la composition stoechiométrique:**

La figure VI-34 nous montre la densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , profil suivant la direction [111] pour des différentes compositions  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  du Soufre (S). Nous remarquons que l'effet de la composition stoechiométrique est plus grand que l'effet de la pression hydrostatique et la présence du Soufre diminue l'intensité de charges électroniques dans les régions anioniques (S, Se) et au centre de la liaison.

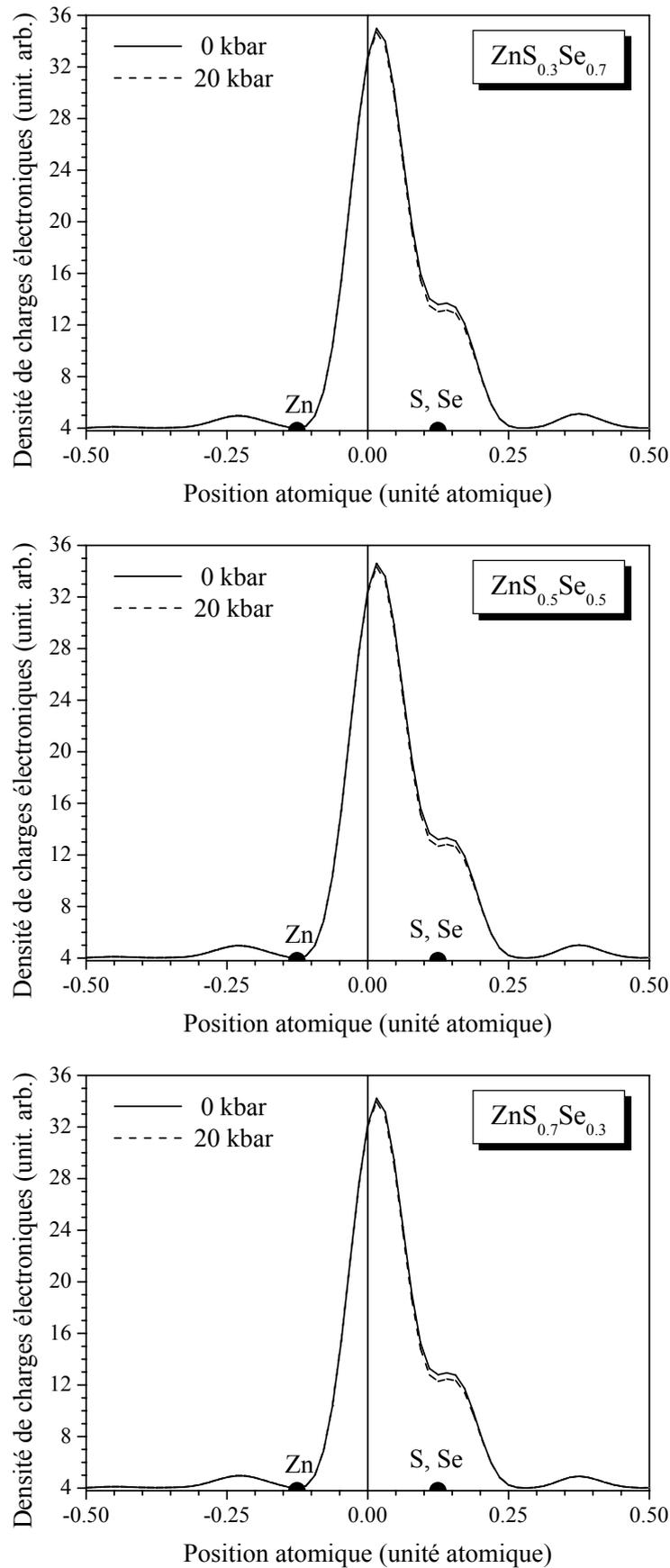


Figure VI-33 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  des alliages :  $\text{ZnS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ ,  $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  et  $\text{ZnS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$  à la pression normale et sous pression 20 kbar.

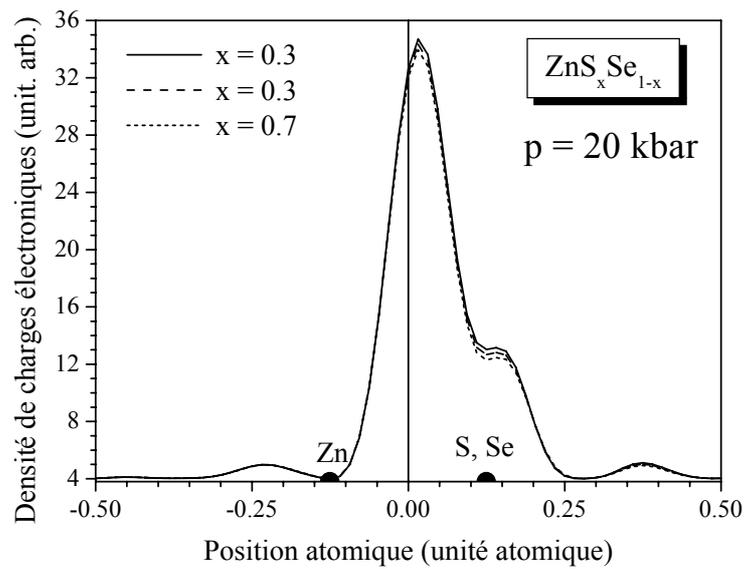
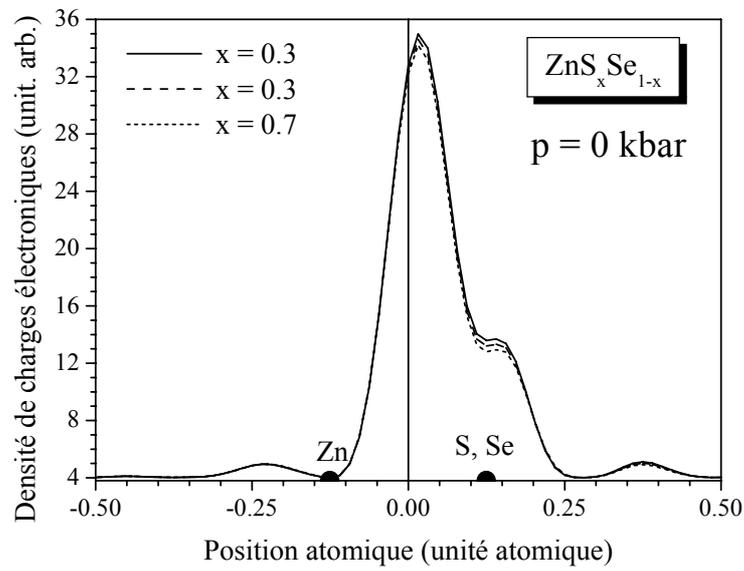


Figure VI-34 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale et sous pression 20 kbar.

**VI-C-7- Densité de charge électronique de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  :****VI-C-7-1- Effet du désordre:**

La figure VI-35 représente la densité de charges de la première bande de conduction au point  $\Gamma$ , suivant la direction [111], calculée par V.C.A et la V.C.A.Améliorée pour des différentes compositions  $x$  du Soufre (S). Les résultats montrent aussi que l'évolution de la première bande de conduction pour différentes concentrations  $x$  demeure inchangée sous l'effet du désordre compositionnel avec un petit changement côté sites interstitiels anioniques. Ce changement de l'effet de désordre diminue en augmentant la concentration du Soufre (S).

Ces courbes présentent le même profil, où nous remarquons un très fort caractère « s » autour de l'anion. Cependant la densité de charges électriques entourant l'anion est la plus grande. Par ailleurs, ces distributions sont concentrées au niveau de l'anion et dans les régions interstitiels anioniques et cationiques. La petitesse de charges électroniques entre le cation et l'anion, caractérise une orbitale antiliante. Cette distribution de charges est du type « s ».

De plus, l'intensité de la densité de charges augmente au niveau de l'anion et aux sites interstitiels cationiques avec l'augmentation du taux de l'alliage  $x$ , par contre elle diminue au niveau des sites interstitiels anioniques avec l'augmentation de la fraction molaire  $x$ .

**VI-C-7-2- Effet de la pression hydrostatique:**

Nous avons tracé la densité de charges de la première bande de conduction le long des directions [111] au point  $\Gamma$  à la pression zéro et 20 kbar et nous les avons représentés sur la figure VI-36. A la pression normale, la majeure partie de la charge est localisée aux sites des anions (S, Se) où il atteint son maximum, alors que l'emplacement occupé par le cation est entouré par une densité de charge électronique très faible. Une quantité de charge peut être également notée dans les régions interstitielles le plus près à l'anion et au cation. Mais il semble plus important le plus près pour l'anion par rapport au cation. Le minimum de la densité de charge dans la région de liaison est approximativement à mi-chemin de la liaison, suggérant de ce fait un état de type anti-liant. Le maximum de la distribution de charge se trouve aux sites (S, Se), indiquant que la densité de charge de l'état s est prédominante. L'application de la pression, semble n'avoir aucun effet important sur la densité de charge de la première bande de conduction, bien qu'on puisse noter une élévation très légère de la distribution de charge à la région interstitielle de l'anion et du cation. Le maximum et le minimum de la densité de charge ne sont pas sensiblement affectés par la pression [221].

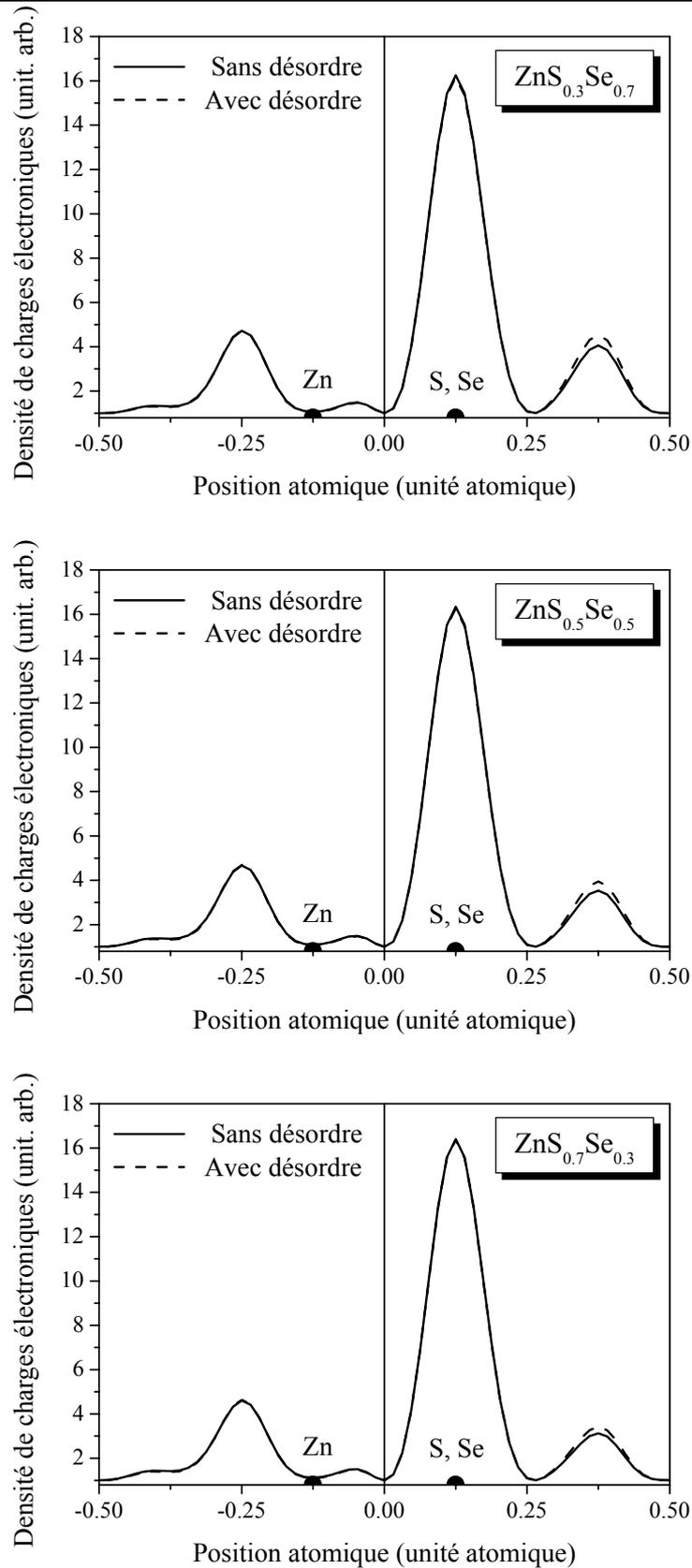


Figure VI-35 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

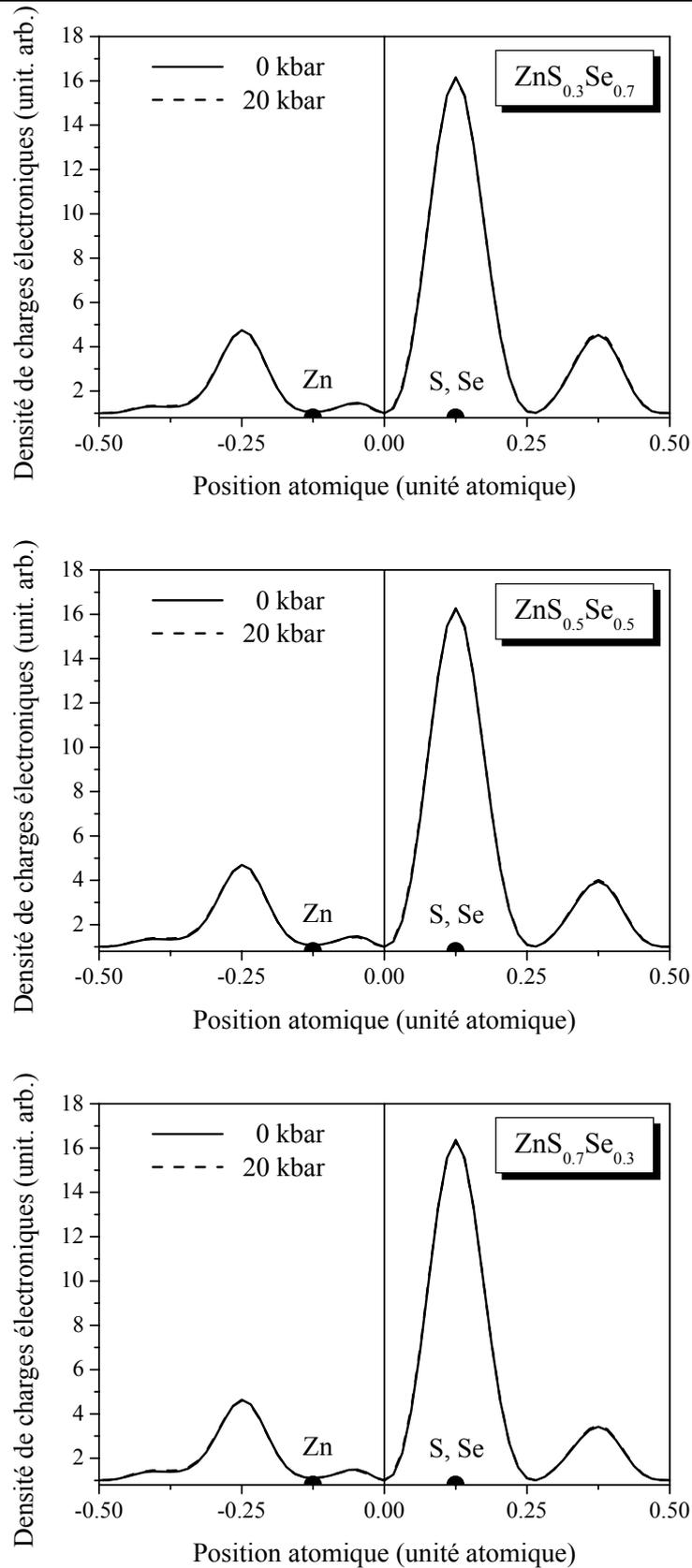


Figure VI-36 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  suivant la direction [111] des alliages : ZnS<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7</sub>, ZnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> et ZnS<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub> à la pression normale et sous pression 20 kbar.

Ceci nous fait croire que la densité de charge de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  pour  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  est encore anti-liante et elle est de type s sous la pression 20 kbar.

#### **VI-C-7-1- Effet de la composition stoechiométrique:**

La figure VI-37 nous montre l'effet de la composition stoechiométrique sur la densité de charges électroniques au point  $\Gamma$  à la pression zéro et 20 kbar. La présence du Soufre diminue l'intensité de la densité de charge côté sites interstitiels anioniques et cationiques mais la diminution de charge est plus importante côté sites interstitiels anioniques avec une petite augmentation aux sites anioniques (S, Se) et au centre de la liaison.

#### **VI-C-8- Densité de charge électronique de la première bande de conduction au point X :**

##### **VI-C-8-1- Effet du désordre:**

Les distributions de charges correspondantes à la première bande de conduction au point X (figure VI-38) sont caractérisées par une nature antiliante. Donc cette distribution de charges est de type « s ». Ce caractère « s » est fortement prononcé sur les anions (S, Se) avec un minimum de charges au centre de la liaison.

Nous constatons une absence totale de toute charge au niveau du site interstitiel du côté de l'anion, par contre au niveau du site interstitiel du côté du cation se manifeste une charge très importante.

L'effet de désordre a une petite influence du côté du site interstitiel cationique là où il y a une petite augmentation de la densité de charges pour l'alliage.

##### **VI-C-8-2- Effet de la pression hydrostatique:**

La figure VI-39 nous montre la densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X suivant la direction [111] de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  à la pression zéro et 20 kbar .

Nous constatons que l'effet de la pression a une influence plus claire que l'effet du désordre. En allant de la pression normale à la pression 20 kbar, on remarque qu'il y a une diminution de la densité de charges côté anion et légèrement au centre de la liaison et une augmentation côté site interstitiel cationique.

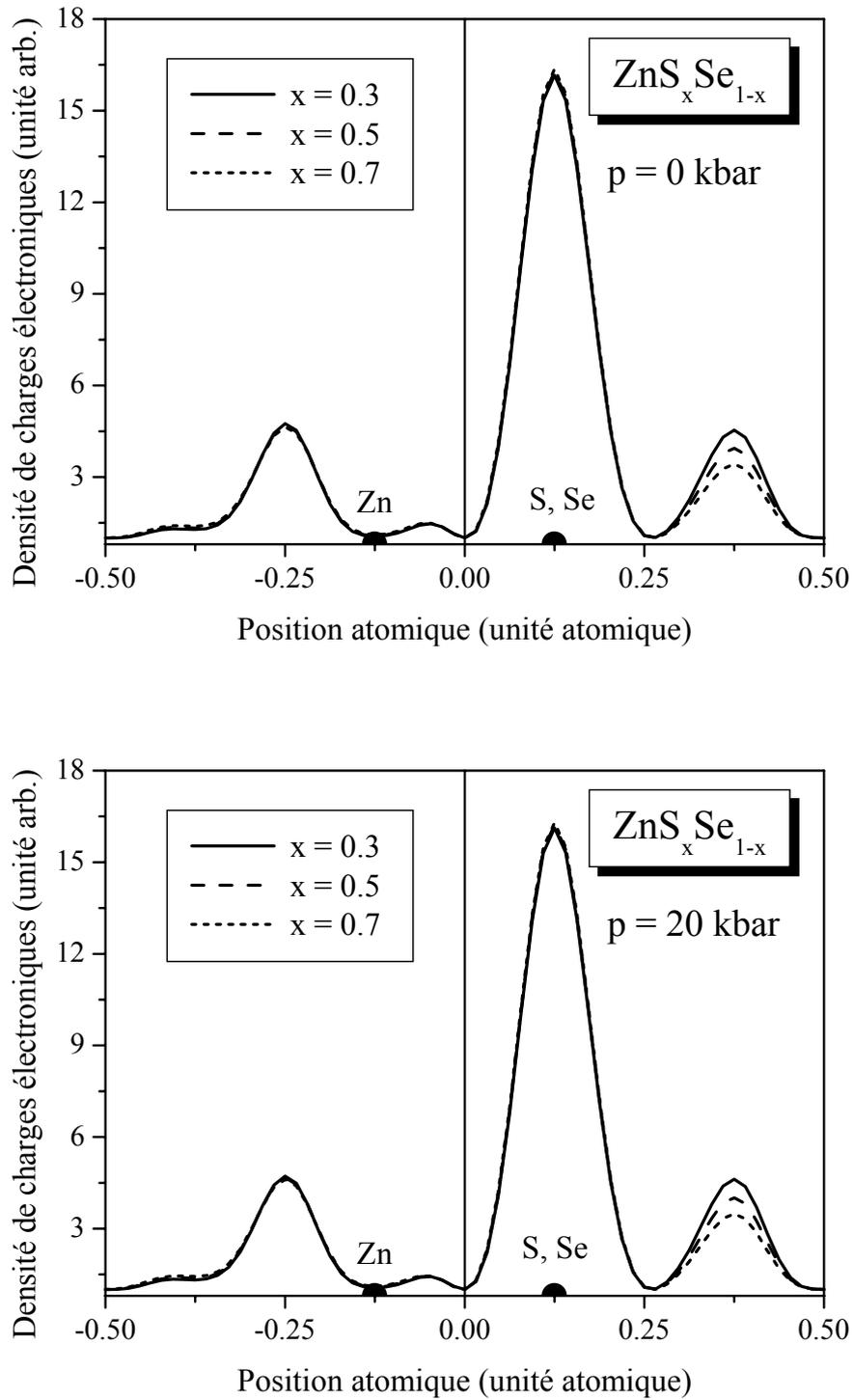


Figure VI-37 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale et sous pression 20 kbar.

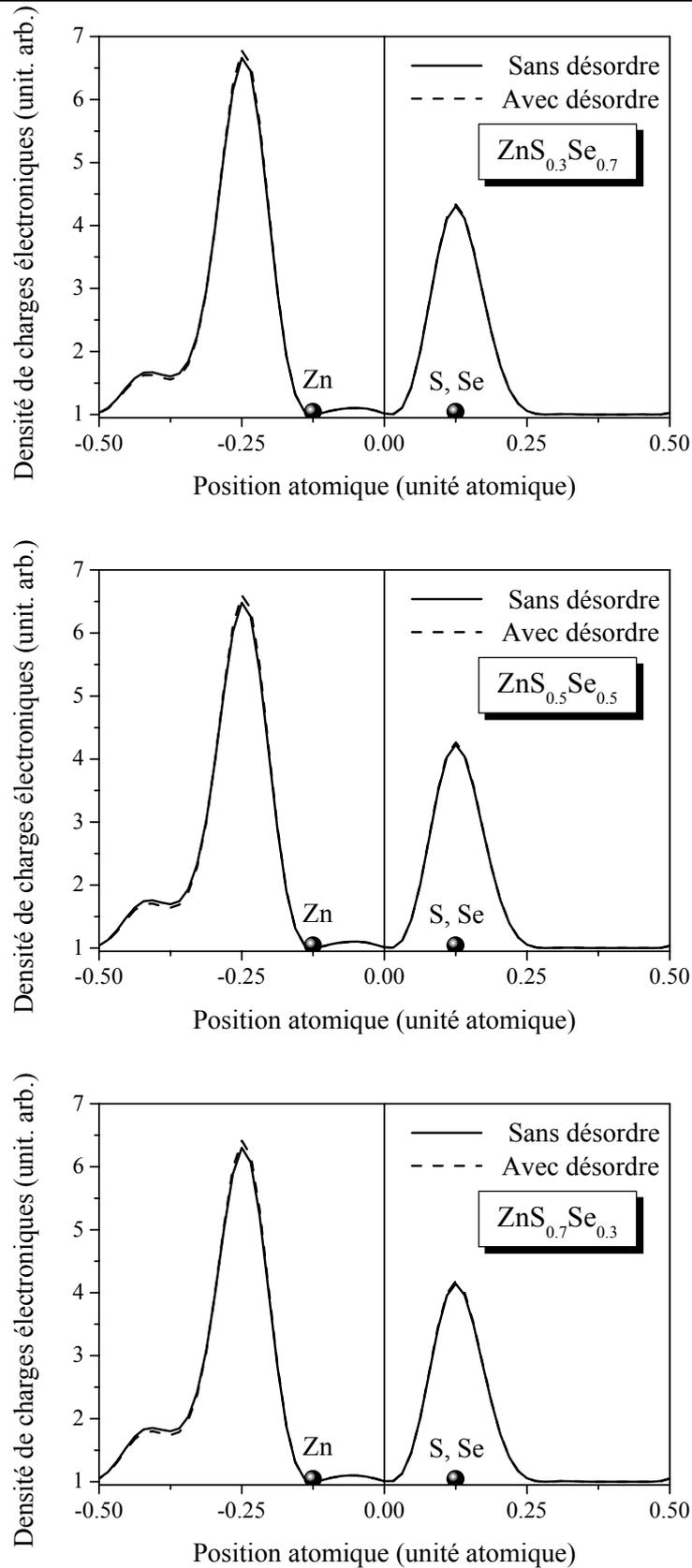


Figure VI-38 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X suivant la direction [111] de l'alliage ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> pour : x = 0.3 , 0.5 et 0.7 à la pression normale (ligne continue : VCA, ligne discontinue : VCAA).

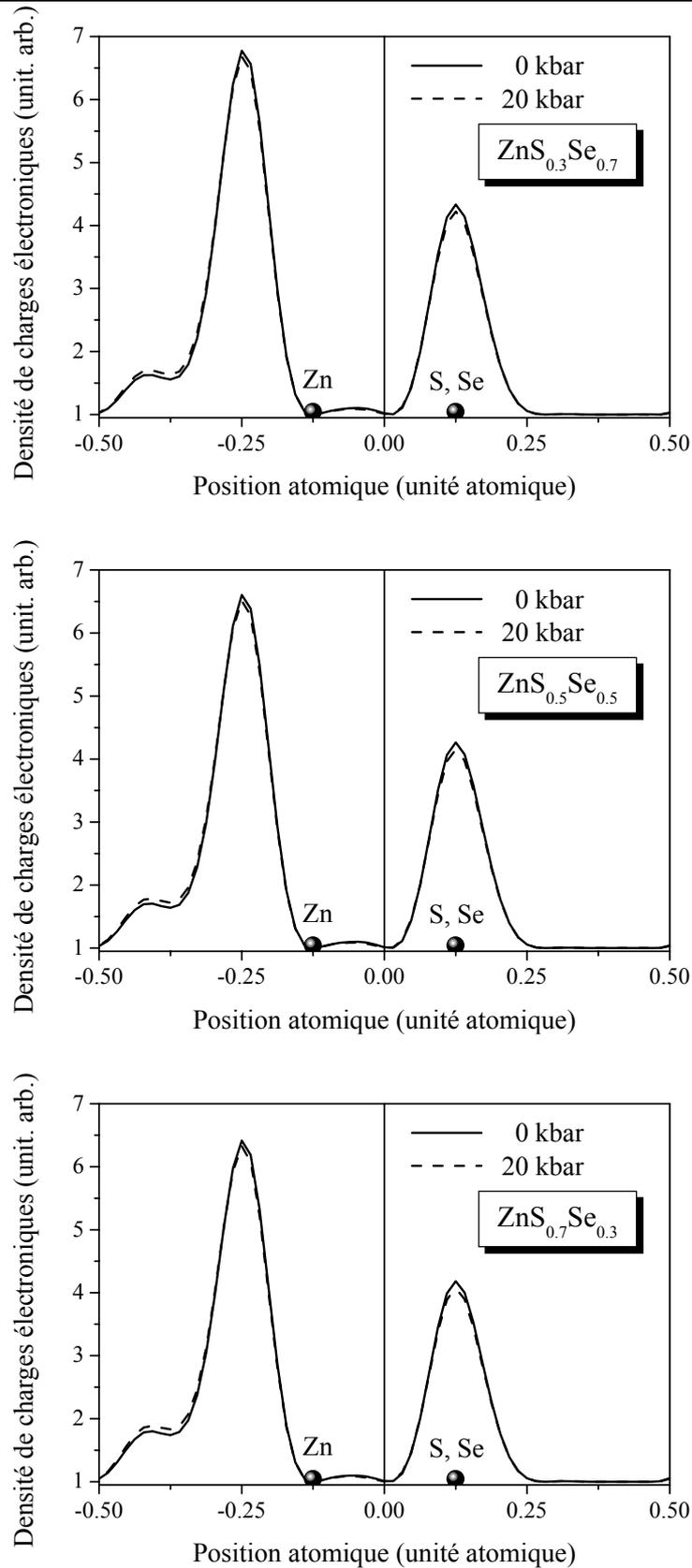


Figure VI-39 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point X suivant la direction [111] des alliages : ZnS<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7</sub>, ZnS<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> et ZnS<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub> à la pression normale et sous pression 20 kbar.

### VI-C-8-3- Effet de la composition stoechiométrique:

Effet de la composition stoechiométrique sur la première bande de conduction au point X de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  (figure VI-40) est nettement claire par rapport à l'effet du désordre et de la pression hydrostatique. La présence du Soufre diminue l'intensité de charges électroniques aux sites anioniques et interstitiels proches des cations et au centre de liaison, par contre elle augmente l'intensité de charges électroniques au site interstitiel loin des cations.

Le minimum de charges électroniques au centre de la liaison entre les deux atomes, nous indique le caractère antilient de type « s » de la bande de conduction. Ce caractère antilient est accentué par la valeur significative de la charge qui entoure les anions (S, Se).

Cependant, la présence de la densité de charges au niveau d'un site interstitiel a des conséquences sur l'effet de l'insertion des impuretés interstitielles sur la structure de bande électronique du composé [228, 229]. L'effet de l'insertion a pour rôle de changer ou de garder le type de transition optique. Sous l'effet de l'insertion d'impuretés interstitielles, le gap d'énergie change, ce qui entraîne une variation dans les structures de bandes, ce qui donne naissance à un nouveau matériau. Donc l'effet de l'alliage peut être utilisé afin de changer le comportement du semi-conducteur pour l'obtention d'un nouveau caractère désiré.

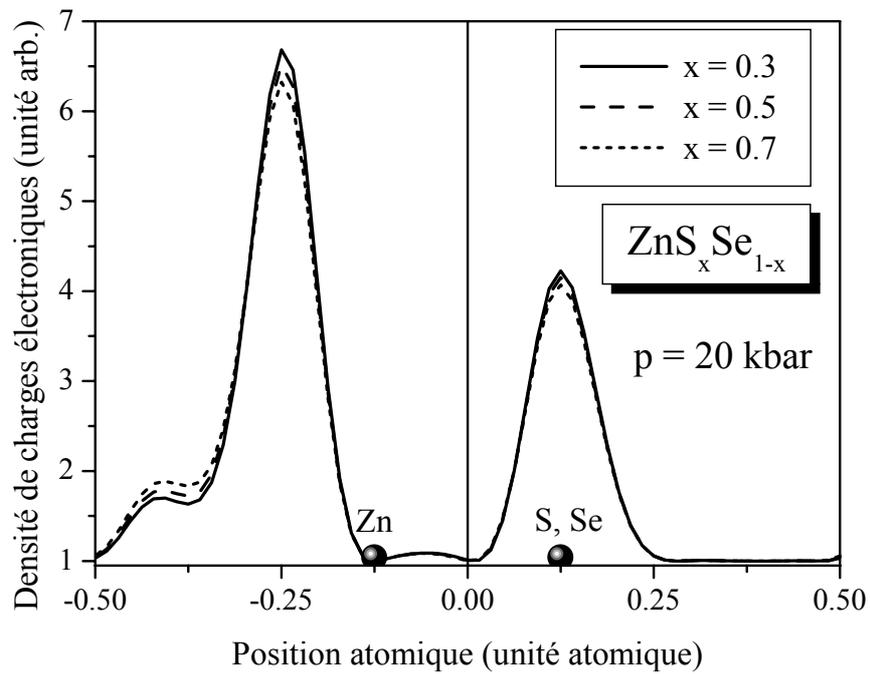
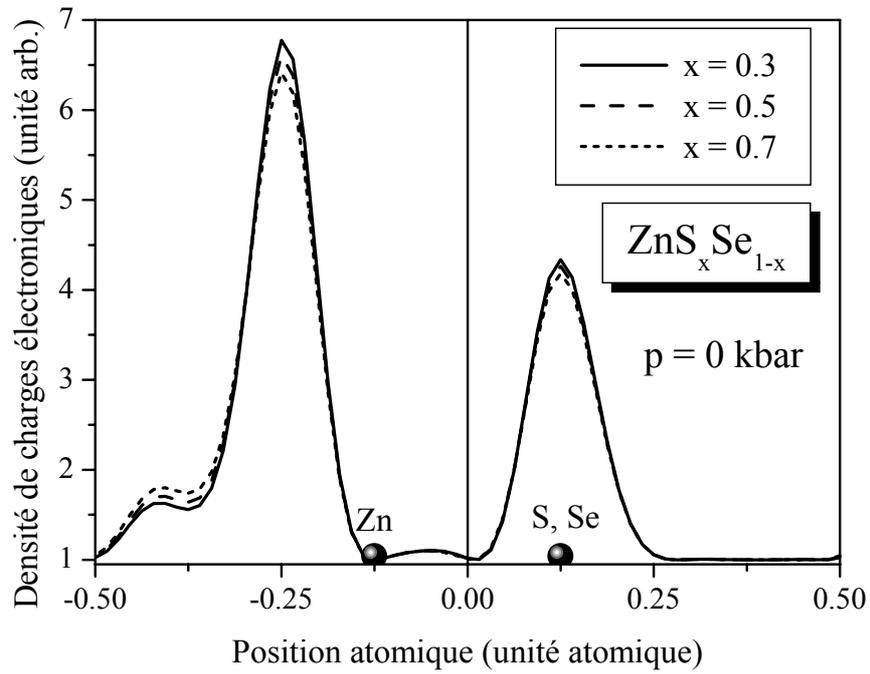


Figure VI-40 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point  $\Gamma$  suivant la direction  $[111]$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour :  $x = 0.3, 0.5$  et  $0.7$  à la pression normale et sous pression 20 kbar.

**VI-C-9- Masse effective :**

La masse effective électronique est un paramètre important à connaître, pour étudier les différentes propriétés physiques, surtout dans les phénomènes de transport dans les solides. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bandes du matériau. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de  $E(k)$ . Il est connu que pour les semi-conducteurs du type III-V et II-VI, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  ( $k=0$ ), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction [230].

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

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (\text{VI-17})$$

Les résultats de nos calculs sur la masse effective de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  à la pression normale sont montrés dans le tableau VI-14. La valeur calculée du composé ZnSe est de  $0.21701 m_0$ , et elle est en très bonne concordance avec la valeur trouvée par Palmer [231] qui est de  $0.21 m_0$ . Pour le composé ZnS, la valeur est de  $0.23652 m_0$  qui est un peu petite que la valeur expérimentale  $0.27 m_0$  de Chung et al. [232].

**VI-C-9-1- Effet du désordre et de la pression:**

La variation de la masse effective électronique de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  en fonction de la concentration  $x$  du Soufre, calculée par la VCA et la VCAA est montrée dans la figure VI-41. Nous constatons que dans le cas de la VCA seule, une dépendance non-linéaire est obtenue, décrite par les expressions analytiques suivantes :

$$\text{- Pour } p = 0 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.2171 + 0.02699x - 0.00765x^2 \quad (\text{VI-18})$$

$$\text{- Pour } p = 5 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.21909 + 0.02665x - 0.00738x^2 \quad (\text{VI-19})$$

$$\text{- Pour } p = 10 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.22112 + 0.026644x - 0.00718x^2 \quad (\text{VI-20})$$

Tableau VI-14 : Masse effective électronique de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  à la pression normale.

Matériaux	$\frac{m_e^*}{m_0}$	
	Cal.	Exp.
ZnSe	0.21701	0.21 <sup>[a]</sup>
ZnS <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub>	0.22150* 0.21392**	
ZnS <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub>	0.19579* 0.21713**	
ZnS <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub>	0.18374* 0.21927**	
ZnS <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	0.17467* 0.22156**	
ZnS <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub>	0.17107* 0.22692**	
ZnS	0.23652	0.27 <sup>[b]</sup>

\* Nos calculs sans désordre

\*\* Nos calculs avec désordre

<sup>[a]</sup> Réf. [231].<sup>[b]</sup> Réf. [232].Tableau VI-15 : Masse effective électronique de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour des différentes pressions calculée par la VCAA.

Pression (kbar)	Matériaux						
	ZnSe	ZnS <sub>0.2</sub> Se <sub>0.8</sub>	ZnS <sub>0.4</sub> Se <sub>0.6</sub>	ZnS <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub>	ZnS <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	ZnS <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub>	ZnS
0	0.21701	0.21392	0.21713	0.21927	0.22156	0.22692	0.23652
5	0.21904	0.21594	0.21913	0.22116	0.22351	0.22884	0.23842
10	0.22106	0.21803	0.22113	0.22324	0.22553	0.23087	0.24042
15	0.22318	0.22012	0.22326	0.22535	0.22760	0.23287	0.24248
20	0.22530	0.22232	0.22539	0.22744	0.22970	0.23501	0.24457

$$\text{- Pour } p = 15 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.22324 + 0.02607 x - 0.0069 x^2 \quad (\text{VI- 21})$$

$$\text{- Pour } p = 20 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.22536 + 0.02575 x - 0.00661 x^2 \quad (\text{VI- 22})$$

Les mêmes variations sont obtenues, lorsqu'on tient compte de l'effet du désordre (VCAA), mais avec des « bowings » positifs et faibles :

$$\text{- Pour } p = 0 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.21543 - 0.00816 x + 0.0287 x^2 \quad (\text{VI-23})$$

$$\text{- Pour } p = 5 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.21746 - 0.00838 x + 0.02879 x^2 \quad (\text{VI-24})$$

$$\text{- Pour } p = 10 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.21951 - 0.00828 x + 0.02863 x^2 \quad (\text{VI-25})$$

$$\text{- Pour } p = 15 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.22164 - 0.00835 x + 0.02859 x^2 \quad (\text{VI-26})$$

$$\text{- Pour } p = 20 \text{ kbar : } \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 0.2238 - 0.00841 x + 0.0286 x^2 \quad (\text{VI-27})$$

On remarque sur la figure VI-41 que l'effet de désordre a une influence très claire sur les masses effectives.

#### VI-C-9-2- Effet de la composition stoechiométrique et de la pression:

La figure VI-42 représente la variation de la masse effective électronique en fonction de la composition  $x$  du Soufre de l'alliage semi-conducteur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  sous différentes pressions de zéro à 20 kbar. Nous constatons qu'en appliquant des pressions hydrostatiques la masse effective augmente en fonction de la concentration  $x$  du Soufre. Nous remarquons aussi que la masse effective diminue en allant de 0 à 0.2 de la concentration du Soufre et à partir de cette concentration (c.à.d 0.2) elle commence à augmenter (figure VI-43). En plus, la variation de la masse effective avec la pression est linéaire. Pour éclaircir la variation de la masse effective en fonction de la concentration du Soufre et de la pression hydrostatique nous avons tracé la figure VI-44.

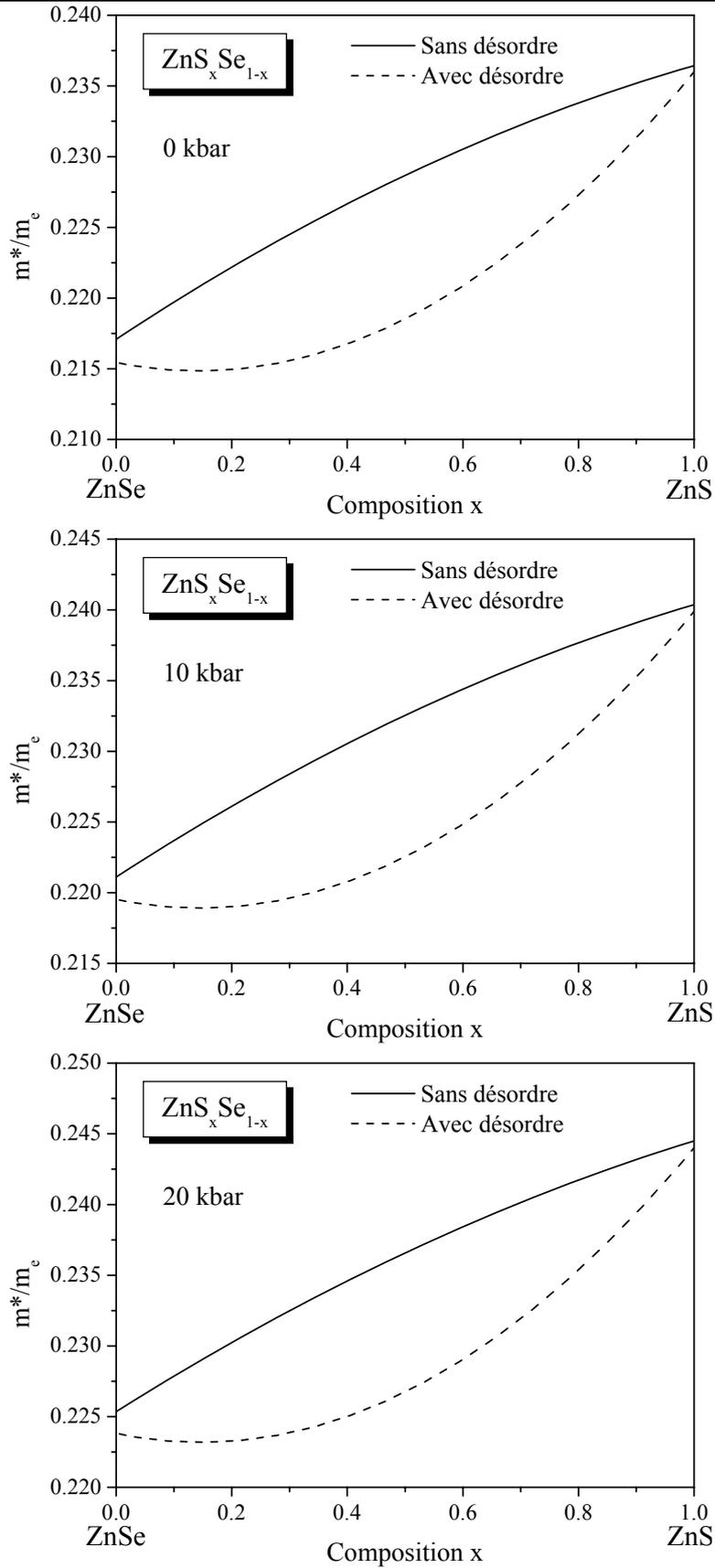


Figure VI-41: Variation de la masse effective électronique en fonction de la composition  $x$  du Soufre de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  sans désordre (—) et avec désordre (- - -).

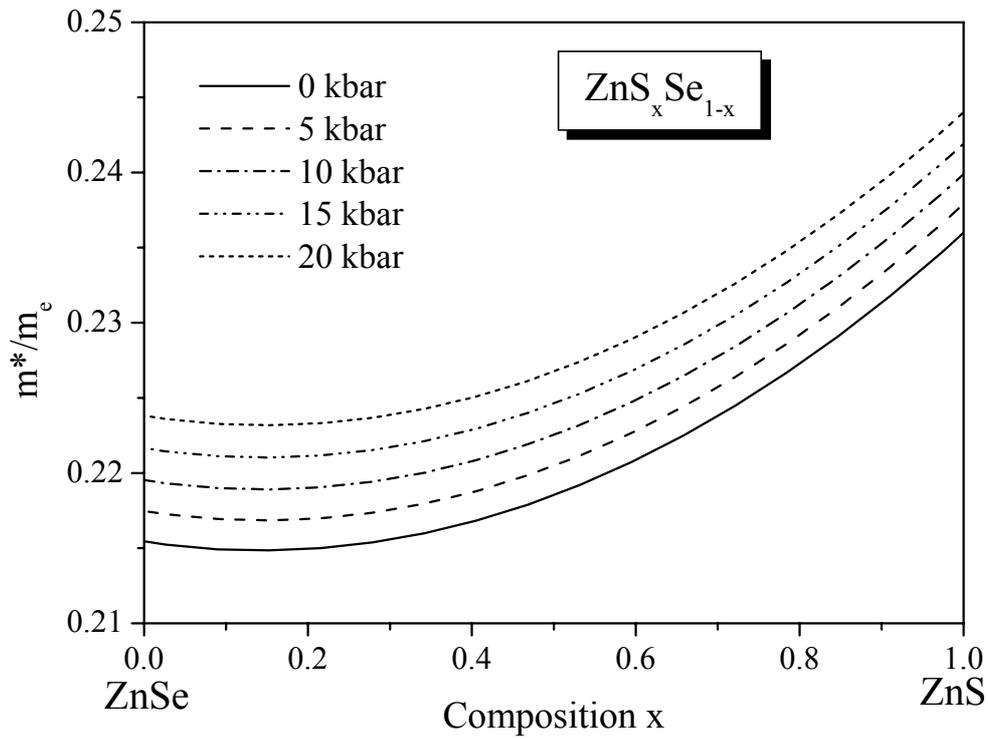


Figure VI-42: Variation de la masse effective électronique en fonction de la composition  $x$  du Soufre de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  sous différentes pressions de 0 à 20 kbar.

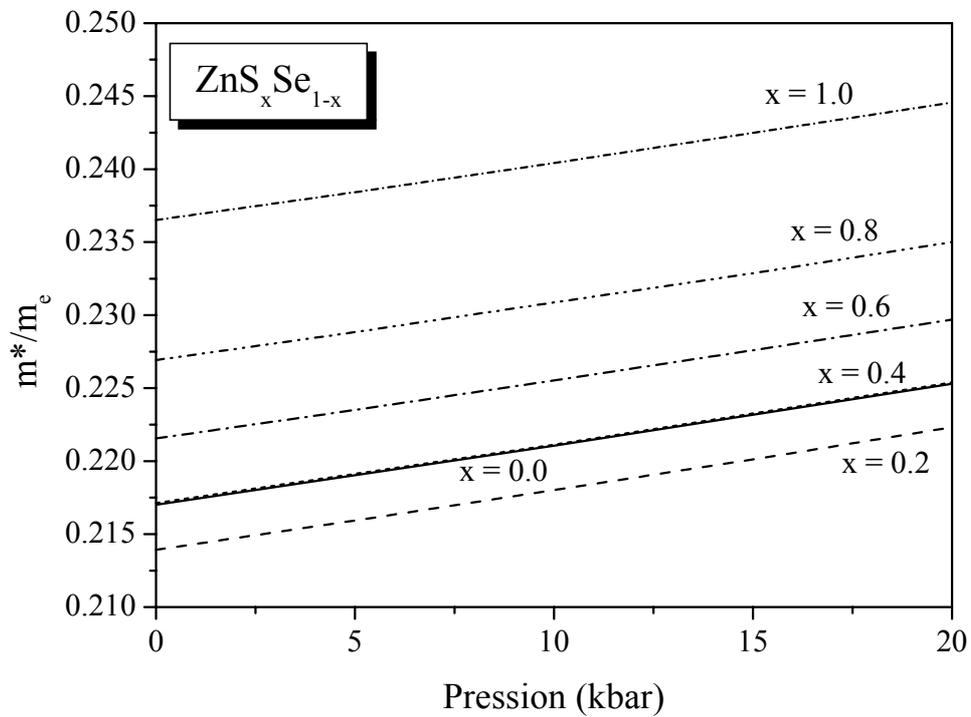


Figure VI-43: Variation de la masse effective électronique en fonction de la pression hydrostatique de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour des différentes compositions  $x$  du Soufre.

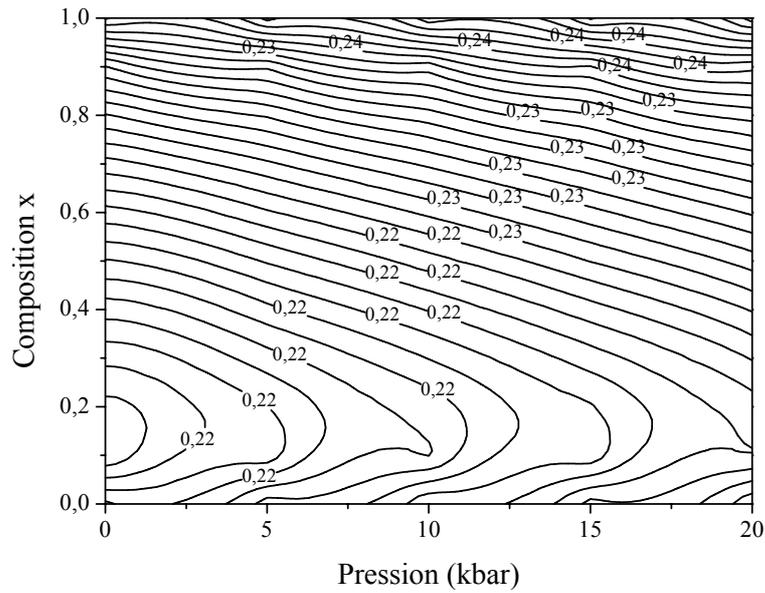


Figure VI-44 : Représentation du contour de la masse effective électronique en fonction de la composition  $x$  et la pression de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$ , calculée par la méthode VCAA .

**VI-C-10- Constante diélectrique optique :**

**VI-C-10-1- Constante diélectrique optique à la pression normale :**

Basé sur les gaps de bande d'énergies calculées pour l'alliage ternaire  $ZnS_xSe_{1-x}$ , l'indice de réfraction a été obtenu pour chaque composition  $x$  dans la gamme 0-1, en employant l'expression empirique de Herve et de Vandamme [233] :

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \tag{VI-28}$$

$E_g$  est le gap fondamental.

avec  $A=13.6$  et  $B=3.4$  eV. Ici,  $\omega \ll \omega_0$ , où  $\omega_0$  est la fréquence de résonance ultra-violette .

La constante diélectrique optique à haute fréquence est alors estimé en utilisant la relation :

$$\varepsilon_{\infty} \equiv n^2 \quad (\text{VI-29})$$

Nos résultats considérant  $\varepsilon_{\infty}$  pour  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  à diverses compositions  $x$  sont donnés dans le tableau VI-16. Pour la comparaison, les données disponibles dans la littérature sont également rapportées. L'accord entre nos résultats et ceux de la réf. [218] est meilleur à 9%. La variation de la constante diélectrique optique à haute fréquence en fonction de la composition  $x$  du Soufre à la pression zéro est montrée dans la figure VI-45. La courbe dans la figure VI-45 indique l'ajustement quadratique des moindres carrés de nos résultats donnant l'expression suivante pour  $\varepsilon_{\infty}$  :

$$\varepsilon_{\infty} = 5.84 - 0.50x - 0.62x^2 \quad (\text{VI-30})$$

Le terme quadratique dans l'équation (VI- 30) est désigné sous le nom du paramètre de courbure de la constante diélectrique à haute fréquence. Sa valeur est importante suggérant un comportement non-linéaire de  $\varepsilon_{\infty}$  contre  $x$ . Ozaki et Adachi [218] ont proposés une relation linéaire entre  $\varepsilon_{\infty}$  et  $x$  qui est différente de notre relation non linéaire obtenu dans ce présent travail.

Tableau VI-16: Constante diélectrique optique à haute fréquence ( $\varepsilon_{\infty}$ ) de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  pour des différentes compositions à la pression normale.

Matériau	$\varepsilon_{\infty}$		
	Cal.	Autres [218]	Différence (%)
ZnSe	5.84	5.4	-8.15
$\text{ZnS}_{0.10}\text{Se}_{0.90}$	5.78	5.37*	-7.64
$\text{ZnS}_{0.30}\text{Se}_{0.70}$	5.63	5.31*	-6.11
$\text{ZnS}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	5.44	5.25*	-3.62
$\text{ZnS}_{0.70}\text{Se}_{0.30}$	5.19	5.19*	0.00
ZnS	4.72	5.1	7.45

\* Estimation de la relation :  $\varepsilon_{\infty}(x) = 5.4 - 0.3x$ , reporté dans réf.[218].

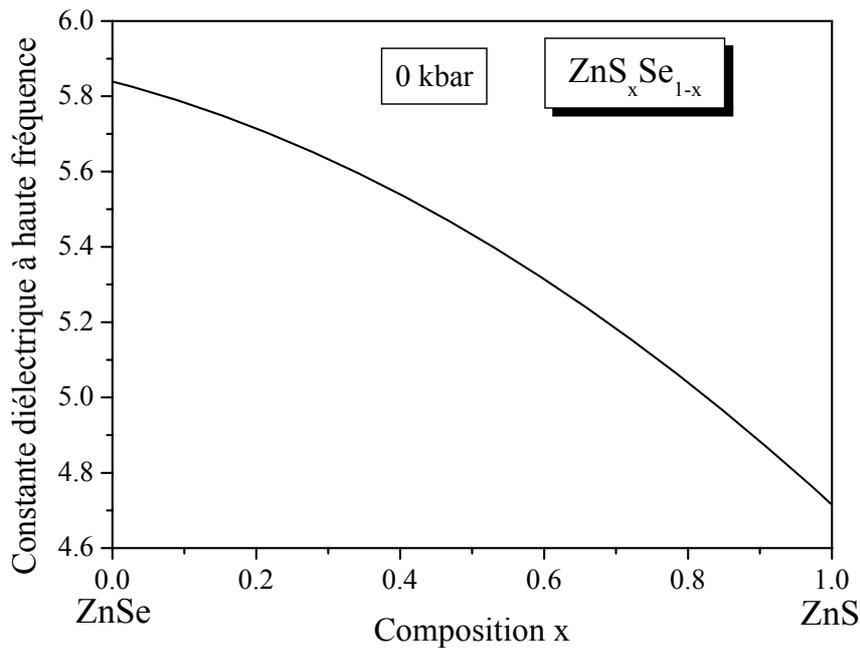


Figure VI-45 : Variation de la constante diélectrique optique en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  à la pression normale.

#### VI-C-10-2- Constante diélectrique optique sous pression hydrostatique :

Dans la figure VI-46, nous montrons la dépendance de  $\epsilon_\infty$  en fonction de la pression pour les différentes compositions  $x$  des alliages ternaires  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Toutes les lignes tracées dans cette figure sont les ajustements quadratiques des moindres carrés de nos données. On note que la variation de  $\epsilon_\infty$  en fonction de la pression a la même tendance mais elle dépend quantitativement de la composition  $x$ . Assumant un comportement linéaire de  $\epsilon_\infty$  avec la pression, la valeur de  $\partial\epsilon_\infty/\partial p$  (coefficient de pression linéaire de la constante diélectrique à haute fréquence) a été estimée à diverses compositions  $x$  dans le matériau d'intérêt. Nos résultats sont tabulés dans le tableau VI-17. Toutes les valeurs de  $\partial\epsilon_\infty/\partial p$  sont négatives. C'est un résultat prévu selon Eq.(VI-28), puisque la valeur négative de  $\partial\epsilon_\infty/\partial p$  correspond à la valeur positive de  $\partial E_g/\partial p$  dans laquelle est confirmé au fait que  $E_\Gamma^\Gamma$  augmente avec l'augmentation de la pression [221]. Nous avons également étudié la variation de  $\partial\epsilon_\infty/\partial p$  en fonction de la concentration  $x$  du Soufre. Nos résultats sont montrés dans la figure VI-47. La courbe tracée dans cette figure représente l'ajustement quadratique des moindres carrés de nos résultats. On note que  $\partial\epsilon_\infty/\partial p$  augmente avec l'augmentation de la composition  $x$  en allant de 0 jusqu'à 1 [221].

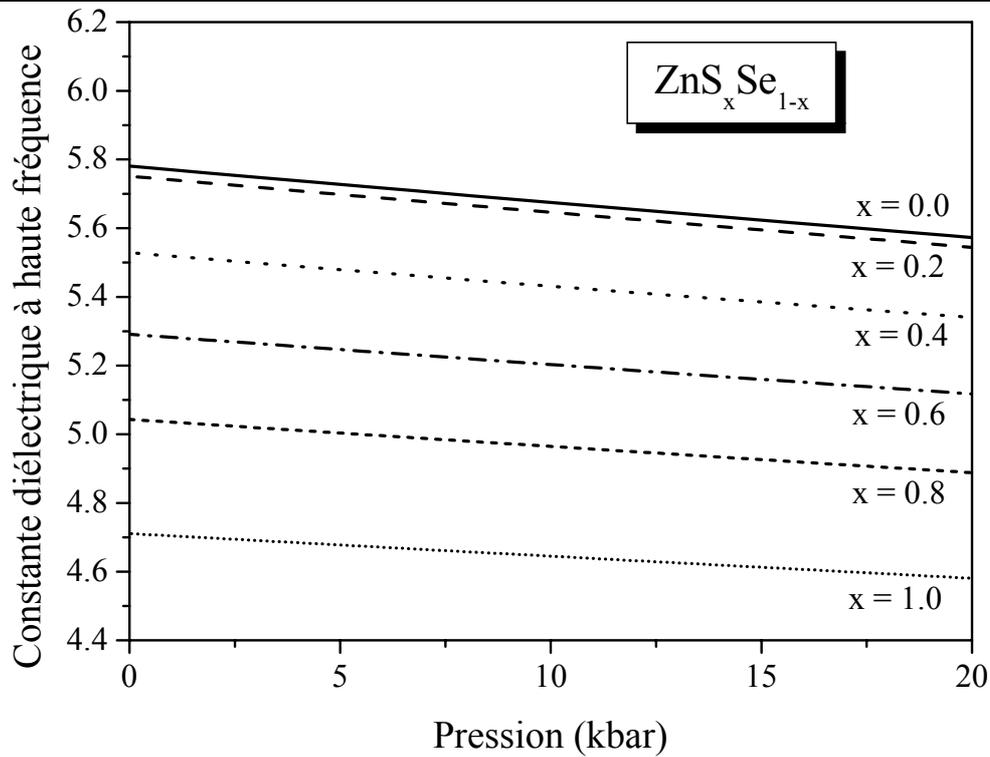


Figure VI-46 : Variation de la constante diélectrique optique en fonction de la pression hydrostatique de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour des différentes compositions  $x$  du Soufre.

Tableau VI-17 :  $\partial \epsilon_\infty / \partial p$  de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  pour des différentes compositions  $x$ .

Matériau	$\partial \epsilon_\infty / \partial p$ (kbar <sup>-1</sup> )
ZnSe	-0.01041
$ZnS_{0.10}Se_{0.90}$	-0.01065
$ZnS_{0.30}Se_{0.70}$	-0.00998
$ZnS_{0.50}Se_{0.50}$	-0.00913
$ZnS_{0.70}Se_{0.30}$	-0.00823
ZnS	-0.00650

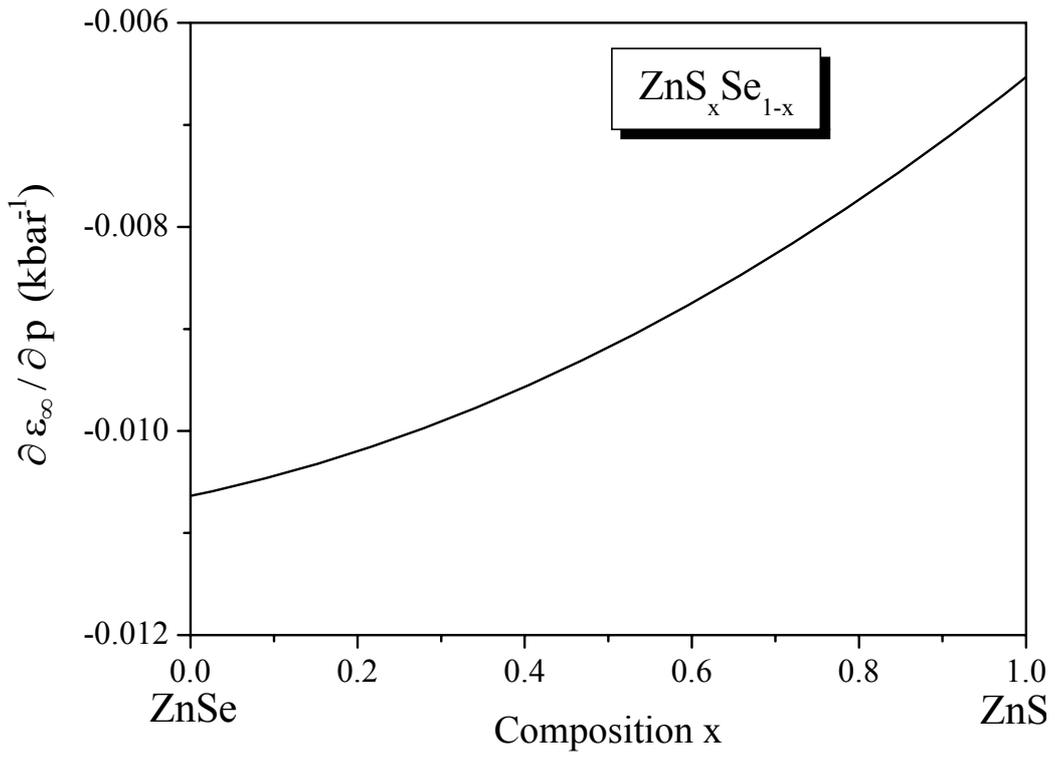


Figure VI-47 : Variation de  $\partial \epsilon_{\infty} / \partial p$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semi-conducteur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  à la pression normale.

## **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié quelques propriétés électroniques de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  et ces composés binaires ZnS, ZnSe à la pression normale et sous pression hydrostatique. La méthode utilisée qui est celle du pseudo-potentiel empirique (EPM) couplée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), a fait preuve d'une efficacité particulière pour l'estimation des gaps directs  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  et indirects  $E_{\Gamma}^X$  et  $E_{\Gamma}^L$  ; et l'estimation du paramètre de courbure. Ce dernier a été parfaitement vérifié par une comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques. Les autres propriétés électroniques obtenues, telle que, les structures de bandes, les densités de charges électroniques, la masse effective et la constante diélectrique optique sont en bon accord avec les prédictions théoriques et expérimentales.

Nous avons calculé les propriétés électroniques du composé ZnS structure zinc-blende sous haute pression hydrostatique jusqu'à 120 kbar. Nos résultats ont prouvé que le matériau étudié va plus d'un gap direct à un gap indirect à la pression 3.37 kbar, qui correspond à un gap d'énergie d'intersection de 3.68 eV, sans aucune transformation structurale de phase. La dépendance de pression de la largeur de la bande de valence et de la distribution de la somme de charge de valence a indiqué une diminution du caractère d'ionicté de ZnS sous compression.

L'effet du désordre compositionnel, les dépendances de la composition et de la pression sur les propriétés optoélectroniques pour la structure zinc-blende de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  et ces composés binaires ZnS, ZnSe ont été étudiés sur la gamme de la composition (0-1) et la gamme de la pression (0-20 kbar).

Nous avons déterminés les structures de bandes de l'alliage  $ZnS_xSe_{1-x}$  et ces composés binaires sous l'influence de la pression hydrostatique.

Nous avons étudiés les coefficients de pression des bandes interdites en des points de haute symétrie ( $\Gamma$ , X, L) de la zone de Brillouin, la densité de charge, la masse effective, la constante diélectrique optique à haute pression et sa dérivé avec la pression. Nos résultats ont été comparés à l'expérience, dans la mesure du possible, et ils sont en un accord, généralement, satisfaisant.

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

(i). La contribution du désordre compositionnel joue un rôle important dans la détermination des gaps de bande d'énergies de  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . La variation de ce paramètre en fonction de la composition du soufre (S) présente une forme nonlinéaire (ii). Il n'y a aucun croisement des gaps direct et indirects, par conséquent, l'alliage d'intérêt est direct ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) dans tout l'intervalle de la composition de x. (iii). Le paramètre de courbure optique du gap de bande fondamental ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) s'avère diminuer d'une façon monotonique avec l'augmentation de la pression. (vi). les densités de charge électroniques de valence et de conduction dérivées des calculs pseudo-potentiels à la pression normale et sous pression sont présentées et des tendances dans la liaison et l'ionicité sont discutées. (v). Contrairement à une relation linéaire entre la constante diélectrique à haute fréquence optique et la composition x proposée par Ozaki et Adachi, nous avons trouvé un comportement non linéaire de  $\epsilon_\infty$  avec x. (vi). La variation de  $\epsilon_\infty$  avec la pression dépend de la composition x et donne les mêmes tendances qualitatives pour différentes concentrations x. (vii). La variation de  $\partial\epsilon_\infty / \partial p$  en fonction de la composition x a montré un comportement non linéaire.

L'effet de la pression sur les bandes interdites est similaire à celui de l'effet de la composition du Soufre (S), il permet de faire varier la largeur des gaps d'énergies, même dans les composés binaires (augmentation de  $E_\Gamma^\Gamma$  et  $E_\Gamma^L$  et diminution de  $E_\Gamma^X$  avec la pression). On remarque selon les études entreprises qu'à la fraction molaire constante les pentes de la transition directe ( $\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C$ ) et indirecte ( $\Gamma_{15}^V \rightarrow L_1^C$ ) sont positives et celle de la transition indirecte ( $\Gamma_{15}^V \rightarrow X_1^C$ ) est négative.

Nous avons montré également qu'en étudiant la densité de charge électronique au point  $\Gamma$ , on peut se renseigner sur la nature des liaisons chimiques de ces composés. On peut confirmer qu'il y a une présence d'une mixture des caractères de covalonicité et d'ionicité dans l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  et ces composés, mais le caractère ionique est légèrement prononcé que le caractère covalent. Ainsi, par cette étude de la densité de charge électronique au point X et plus particulièrement dans les bandes de conduction, on peut faire changer le type de transition de la bande interdite en insérant des impuretés dans les sites interstitiels.

La variation de la masse effective en fonction de la concentration du Soufre, est non-linéaire, avec des paramètres de courbures positifs. Ces derniers sont, relativement, grands par rapport aux composés semi-conducteurs III-V, dans le cas où on tient compte de l'effet du désordre (VCAA). Nous avons trouvé que l'effet du désordre est important et nous ne pouvons pas le négliger. Ce dernier a une influence très claire sur les masses effectives.

L'effet de la pression hydrostatique sur la masse effective de l'alliage semi-conducteur  $ZnS_xSe_{1-x}$  et ces composés binaires ZnS, ZnSe est vraiment remarquable. Nous constatons qu'en appliquant des pressions hydrostatiques la masse effective augmente en fonction de la concentration  $x$  du Soufre. Nous remarquons aussi que la masse effective diminue en allant de 0 à 0.2 de la concentration du Soufre et à partir de cette concentration (c.à.d 0.2) elle commence à augmenter. En plus, la variation de la masse effective avec la pression est linéaire.

Ces résultats ont un intérêt important pour le développement des dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes luminescentes (LEDs) ou les lasers de semi-conducteur. Il est également employé comme guides d'ondes et couches de confinement dans les diodes de laser (LDs). Dans le cas des diodes laser, on peut changer les couches de confinement avec d'autres matériaux binaires, ternaires où même quaternaires qui possèdent les mêmes caractéristiques réelles que la couche réelle (l'indice de réfraction :  $n$  et le gap :  $E_g$ ) ; et ceci soit par dopage, soit sous l'effet d'une perturbation externe telle qu'une pression hydrostatique ou la température ou l'effet combiné du dopage et la perturbation.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002).
- [2] N. R. Pawaskar, S. D. Sathaye, M. M. Bhadhade and K. R. Patil, *Mater. Res. Bull.* 37, 539 (2002).
- [3] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He and Y. Qian, *Chem. Mater.* 13, 1213 (2001).
- [4] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune and J.C. Bernecde, *Mater. Chem. Phys.* 68, 175 (2001).
- [5] S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai *J. Cryst. Growth.* 86, 252 (1998).
- [6] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72, 1525 (1992).
- [7] T.V. Prevenslik, *J. Lumin.* 89, 1210 (2000).
- [8] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Mater. Res. Bull.* 34, 1491 (1999).
- [9] W. Tang, and D.C. Cameron, *Thin Solid Films* 280, 221 (1996).
- [10] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin and L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1465 (1995).
- [11] A.E. Rakhshani, *J. Appl. Phys.* 81, 7988 (1997).
- [12] K. Lischka, *Phys. Stat. Sol. B* 202, 673 (1997).
- [13] B.M. Basol, *Sol. Cells* 23, 69 (1988).
- [14] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe and H. Kasada, *Phys. Stat. Sol. B* 229, 1065 (2002).
- [15] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li and Z. L. Wang, *Int. J. Nanotechnology* 1, 431 (2004).
- [16] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal and C.M. Lieber, *Nature* 421, 241 (2003).
- [17] V.L. Covin, M.C. Schlamp and A.P. Alivisatos, *Nature*, 370, 354 (1994).

- [18] P. T. Tran, E. R. Goldman, G. P. Anderson, J.M. Mauro and H. Mattousi, *Phys. Stat. Sol. B* 229, 427 (2002).
- [19] W. C. Chan, and S.M. Nie, *Science* 281, 2016(1998).
- [20] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems*, Springer-Verlag, (1986).
- [21] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa, and K. Akimot. *Electron. Lett.* 28, 1798 (1992).
- [22] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, V. Nurmikko, G. C. Hua, and N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.* 61, 3160 (1992).
- [23] P. Y. Yu and M. Cardona *Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties*, Springer-Verlag (2001).
- [24] P. L. Smith, and J. E. Martin, *Phys. Lett.* 19, 541 (1965).
- [25] R. J. Nelmes, and M. I. McMahon, *Semicond. Semimetals* 54, 145 (1998).
- [26] M. Uchino, T. Mashimo, M. Kodama, T. Kobayashi, E. Takasawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, Y. Syono, T. Kondo, and T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids* 60, 827 (1999).
- [27] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 42, 9113 (1990).
- [28] Y. H. Zhou, A. J. Campbell, and D. L. Heinz, *J. Phys. Chem. Solids* 52, 821 (1991).
- [29] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993);  
J. E. Jaffe, R. Pandey, and M. J. Seel, *Phys. Rev. B* 47, 6299 (1993).
- [30] S. Desgreniers, L. Beaulieu, and I. Lepage, *Phys. Rev. B* 61, 8726 (2000).
- [31] J. Z. Jiang, L. Gerward, D. Frost, R. Secco, J. Peyronneau, and J. S. Olsen, *J. Appl. Phys.* 86, 6608 (1999).

- [32] S. B. Qadri, E. F. Skelton, A. D. Dinsmore, J. Z. Hu, W. J. Kim, C. Nelson, and B. R. Ratna, *J. Appl. Phys.* 89, 115 (2001).
- [33] A. Qteish, M. Abu-Jafar, and A. Nazzal, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 5069 (1998).
- [34] J. Lôpez-Solano, A. Mujica, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, *Phys. Status Solidi B* 235, 452 (2003).
- [35] A. Qteish, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 5639 (2000).
- [36] A. Nazzal, and A. Qteish, *Phys. Rev. B* 53, 8262 (1996).
- [37] A. Qteish, and M. Parrinello, *Phys. Rev. B* 61, 6521 (2000).
- [38] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53, 11 425 (1996).
- [39] R. G. Greene, H. A. Luo, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* 56, 521 (1995).
- [40] Ch.-M. Lin, D.-S. Chuu, T.-J. Yang, W.-Ch. Chou, J.-A. Xu, and E. Huang, *Phys. Rev. B* 55, 13 641 (1997).
- [41] V. K. Arora, E.-K. Suh, U. Debska, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* 37, 2927 (1988).
- [42] V. K. Arora, and T. Sakuntala, *Phys. Rev. B* 52, 11052 (1995).
- [43] R. J. Nelmes, and M. I. McMahon, *Phys. Rev. Lett.* 77, 663 (1996).
- [44] V. I. Smelyansky, and J. S. Tse, *Phys. Rev. B* 52, 4658 (1995).
- [45] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 55, 13 025 (1997).
- [46] A. Qteish, and A. Munoz, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 1705 (2000).
- [47] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Munoz, J. Zuniga, J. P. Itié, A. Polian, and P. Munsch, *Phys. Rev. B* 65, 012109 (2002).
- [48] H. Okoyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57, 2257 (1998).

- [49] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B36, 1032 (1987).
- [50] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [51] W. Van Haeringen and H. G. Junginger, Solid State Commun. 7, 1135 (1969).
- [52] R. Keon, Phys Rev. 150, 568 (1966).
- [53] L. R. Saravia and D. Brust, Phys. Rev. 170, 683 (1969).
- [54] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin and R. A. Short, The physics of semi-conductors (Physical Society of Japan, Kyoto, 1966).
- [55] L. A. Hemstreet Jr, C. Y. Fong and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 6, 2054 (1970).
- [56] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15, 5049 (1977).
- [57] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Barraf and M. Schuller, Phys. Rev. B24, 4745 (1981).
- [58] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, Phys. Rev. B 29, 3470 (1984).
- [59] F. J. Himpsel, J. F. Van Der Veen and D. E. Eastman, Phys. Rev. B 22, 1967 (1980).
- [60] P. J. Dean, E. C. Lightwellers and D. R. Wright, Phys. Rev. 140, A 352 (1965).
- [61] E. O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [62] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., 55, 2471(1985).
- [63] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937).  
J. C. Slater, Phys. Rev. 92, 603(1953).  
M. M. Saffren and J. C. Slater, Phys. Rev. 92, 1126(1953).
- [64] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169(1940).
- [65] E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804(1933).  
E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509(1934).
- [66] J. Koringa, Physica 13, 392(1947).

- [67] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111(1954).
- [68] F. Seitz, « The modern theory of solids », New-York (1964).
- [69] W. Shockely, Phys. Rev. 78, 173 (1950).
- [70] G. Dresslhaus, A. Kip and C. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955).
- [71] E. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 82 (1956).
- [72] D. Brust, J. C. Phillips and F. Bassani, Phys. Rev. Lett. 9, 94 (1962).
- [73] D. Brust and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 9, 389 (1962).
- [74] W. A. Harisson, « Pseudopotentiels in theory of metals », Benjamin, New york (1966).
- [75] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, 789 (1966).
- [76] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Phys. 24, 37 (1970).
- [77] J. C. Phillips, « Bond and Bands in Semiconductors » Academic, New york (1976).
- [78] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, « Electronic structure and optical properties of semiconductors », Spring-Verlag, Berlin, (1989).
- [79] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1956).
- [80] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [81] F. Herman, Phys.Rev. 93, 1214 (1954).
- [82] M. L. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 112, 1821 (1961).
- [83] N. W. Aschroft, Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).
- [84] I. V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 13, 529 (1965).
- [85] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 552 (1976).

- [86] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 5, 23 (1936).
- [87] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249 (1957).
- [88] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.* 24 (1954).
- [89] D. L. Greenway and G. Harbeke, in international school of monographs in the science of the solid state on « optical properties and structure of semiconductors », Vol. 1 (1968).
- [90] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- [91] J. C. Phillips. *Phys. Rev.* 112, 685 (1958) ;  
F. Bassani and V. Celli, *J. Phys. Chem. Solid* 20, 64 (1961);  
M. L. Cohen and V. Heine, *Phys. Rev.* 122, 1821 (1961);  
B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, *Phys. Rev.* 127, 276 (1962).
- [92] D. Brust, *Phys. Rev.* 134 A, 1337 (1963);  
D. Brust. J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 9, 94 (1962).
- [93] M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 141, 789 (1966) ;  
M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 164, 1069 (1976).
- [94] W. Pickett, *Computer Phys. Reports* 9, 115 (1989).
- [95] M. Cardona, *Phys. Rev. B* 35, 6182 (1987).
- [96] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 32, 674 (1974);  
W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* 14, 702 (1976).
- [97] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag *Infrared Phys. Technol.* 36, 755 (1995).
- [98] J. C. Phillips and K.C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* 30, 787(1973);
- [99] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 287 (1956).
- [100] P. K. Lam and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 25, 6139 (1982).

- [101] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 31, 1582 (1973);  
J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974);  
J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B10, 5095 (1974).
- [102] I.V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 13, 559 (1965).
- [103] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics 24, Eds, H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnbull ( Academic press, New York) p37-248 (1970).
- [104] I. V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 13, 529 (1965).
- [105] M. Gell and al. Phys. Rev. B35, 1196 (1987).
- [106] H. Nara and T. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 41 1429 (1976).
- [107] H. Nara and A. Morita, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1852 (1966).
- [108] B. Freytag, P. Pavone and U. Rossler, Solid. State. Commun. 94, 103 (1995).
- [109] H. Stanzel, T. Reisinger, K. Wolf, M. Kastner, B. Hahn and W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol (b) 187, 303 (1995).
- [110] R. H. Park, M. B. Troffer, E. M. Rouleau, J. M. Depuydt and M. A. Haase, Appl. Phys. Lett. 57, 2127 (1990).
- [111] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59, 1272 (1991).
- [112] H. Okuyama, K. Nakano, T. Mryajuna and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 30L 1620, (1992).
- [113] R. A. Wood and R. J. Pasko, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1608, (1983).
- [114] D. D. Edwall, E. R. Gertner and W. E. Tennant, J. Appl. Phys. 55, 1453 (1981).
- [115] G. B. Stringfellow, Rep. Prog. Phys. 45 (1982).
- [116] H. Jeong, B. Kahng, S. Lee, C. Y. Kwak, A.-L. Barabasi and J. K. Furdyna, Phys. Rev. E 65, 031602 (2002).

- [117] M. C. Kuo, K. C. Chui, T. H. Shih, Y. J. Lai, C. S. Yang, W. K. Chen, D. S. Chuu, M. C. Lee, W. C. Chou, S. Y. Jeng, Y. T. Shih and W. H. Lan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 5145 (2004).
- [118] T. Abe, H. Maeta, J. Naruse, K. Ikumi, T. Kubota, T. Fujiwara, H. Kasada, and K. And, *Phys. Stat. Sol. (c)* 1, 1054 (2004).
- [119] L. S. Mak, S. K. Chan, G. K. L. Wong, I. K. Sou, *Chalcogenide Letters* 2, 77, (2005).
- [120] S. K. Ghandi and I. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* 44, 779 (1984).
- [121] D.W. Parent, A. Rodriguez, P. Li, X. G. Zhang, G. Zhao, J. E. A. Yers, and F. C. Jain, *J. Electronic Materials* 29, 713 (2000).
- [122] J. P. Hirtz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 56 (1981).
- [123] M. J. Ludwise, *J. Appl. Phys* 58, R31 (1985).
- [124] J. H. Song, E. D. Sim, K. S. Baek, S. K. Chang, *J. Crystal. Growth.* 214, 460 (2000).
- [125] J. H. Song, E. D. Simb, Y. S. Joha, Y. G. Kima, K. S. Baeka and S. K. Changa, *Solid State Communications* 128, 413 (2003).
- [126] A. N. Voloshinski, N. V. Ryzhanova, L. Yu. Vishnekov and A.G. Obukhov, *Phys. Stat. Sol. (b)* 133, 735 (1986).
- [127] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. Koo Kim, *J. Phys. Condens. Matter.* 2, 3253 (1990).
- [128] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* 36, 755 (1995).
- [129] N. Bouarissa and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* 36, 973 (1995).
- [130] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev.* B36, 3199, (1987).
- [131] L. Veagard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [132] La cellule à haute pression à enclumes de diamant, *Pour la Science* (Juin 1984).
- [133] J. S. Schilling and R. N. Shelton, *Physics of Solids Under Pressure*, New York (1981).

- [134] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46, 2774 (1975).
- [135] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 30, 244 (1944).
- [136] R.W.G. Wyckoff, *crystal structures*, Interscience, New York, vol.1 (1963).
- [137] Landolt – Bornstein .numerical data and functional relationships in science and technology- crystal and solid state physics, springer, Berlin, volume 18 (1984).
- [138] M. L. Cohen *Phys. Rev B*32, 7988, (1985).
- [139] D. L. Camphausen, G. A. Neville Connell and W. Paul, *phys. Rev. Lett.* 26, 184 (1971).
- [140] N. E. Christensen and O. B. Christensen, *Phys. Rev. B*33, 4739. (1986);  
I. Gorczyca, *Phys Stat Sol (b)* 125, 229 (1984).
- [141] K. Strössner, S. Ves, C. K. Kim, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 33, 4044 (1986).
- [142] S. Ves, K. Strössner, C. K. Kim, and M. Cardona, *Solid State Commun.* 55, 327 (1985).
- [143] H. Müller, R. Trommer, M. Cardona, and P. Vogl, *Phys. Rev. B* 21, 4879 (1980).
- [144] S. J. Lee, J. Sanchez–Dehesa, and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* 32, 1152-1155 (1985).
- [145] V. Lemos, J.R. Moro, Q. A. G. de Souza and P. Motisuke, *Solid Stat. Commun.* 60, 853 (1986).
- [146] E. Ghahramani and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* 40, 12516-12519 (1989).
- [147] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35, 5856 (1987).
- [148] K. Aoki, A. K. Sood, H. Presting, and M. Cardona, *Solid State Commun.* 50, 287 (1984).
- [149] H. Abid, N. Badi, B. Soudini, N. Amrane, M. Driz, M. Hammadi, H. Aourag and B. Khelifa,  
*Materials Chemistry and Physics*, 38, 162 (1994).
- [150] M. Driz, H. Aourag, H. Abid, B. Khelifa and N. Badi, *Materials Science and Engineering B*, 25,  
159 (1994).

- [151] N. Badi, N .Amrane, H .Abid, M .Driz, B .Soudini, B. Khelifa and H. Aourag Phys. Stat Sol. (b) 185, 379 (1994).
- [152] M. Ferhat, H. Aourag, and B. Khelifa, computational materials science 1, 369 (1993).
- [153] M. Driz, N. Badi, B. Soudini, N. Amrane, H. Abid, N. Bouarissa, B. Khelifa and H. Aourag, Computational Materials Science, 2, 287 (1994).
- [154] H. Kalai, B. Khelifa, N. Badi, H. Abid, N. Amrane, B .Soudini and H. Aourag, Computational Materials Science 39, 180 (1995).
- [155] M. T. Yin, M. L. Cohen, Phys. Rev B26, 5668 (1982).
- [156] N. Badi, H. Abid, B. Soudini, N. Amrane, M. Hammadi, M. Driz, B. Khelifa and H. Aourag. Computational Materials Science 3, 50 (1994).
- [157] Y. F. Tsay and S. S. Mitra, Phys Rev B 10, 1476 (1974).
- [158] C. D Langer, in proceeding of the seventh international conference on physics of semiconductors, 241, edited by M. Hulin, Dunod, Paris (1964).
- [159] G. Martinez, Hand book of semiconductors, tome 1, 195 (1990).
- [160] R. Zallen and W. Paul, Phys. Rev. Lett. 134, A1628 (1964).
- [161] M. Cardona, W. Paul, and H. Brooks, J. Phys. Chem. Solids 8, 204 (1959).
- [162] J. C. Phillips, Bonds and Bands, Academic, New York (1973).
- [163] J. C. Phillips, Mod, Phys. Rev. B42, 317, (1970);  
J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 20, 550 (1968);  
J. C. Phillips and J. A. Van Vachten, Phys. Rev. B2, 2147 (1970).
- [164] C. S. Wang and B. M. Klein, Phys. Rev. B24, 3393 (1981).
- [165] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, Phys. Rev. B 29, 3470 (1984).

- [166] J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, D. Vanderbilt, and C. T. Chan, *Int. J. of Quant. Chem.: Quant. Chem. Symposium* 18, 105 (1984).
- [167] D. Vanderbilt and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 30, 6118 (1984).
- [168] J. R. Chelikowsky and J. K. Burdett, *Phys. Rev. Lett.* 56, 961-964 (1986).
- [169] Z. Pawloska, N. E. Christensen and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* 34, 5977 (1986).
- [170] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1004, (1980).
- [171] K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 30, 5376, (1984).
- [172] K. J. Chang and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34, (1986).
- [173] G. D. Lee, M. H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52, 1459 (1995) and references therein.
- [174] W. B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.* 59, 29 (1996).
- [175] J. V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, 631 (1998) and references therein.
- [176] *Wide-band-gap Semiconductors*, Edited by C.G. Van der Walle (North Holland, Amsterdam, 1993).
- [177] O. Zakharov, A. Rubio, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 51, 4926 (1995).
- [178] S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60, 5404 (1999).
- [179] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, N. Bouarissa, *Solid State-Electr.* 47, 1335 (2003).
- [180] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970).
- [181] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* 16, 790 (1977).
- [182] P. A. Feldders, C. W. Myles, *Phys. Rev. B* 29, 802 (1984).
- [183] A. Baldereschi, E. Hess, K. Maschke, H. Neumann, K. R. Schulze, K. Unger, *J. Phys. C* 10, 4709 (1977).

- [184] Y. P. Freng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C. K. Ong, *J. Appl. Phys.* 74, 3948 (1993).
- [185] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, *Physica B* 337, 363 (2003).
- [186] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 84, 273 (2004).
- [187] S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 43, 1662 (1991).
- [188] N. Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245, 285 (1998).
- [189] N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures* 26, 279 (1999).
- [190] T. Kobayashi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci.* 2, 7, Tohoku Univ. (1993).
- [191] U. Lunz, C. Schumacher, J. Nurnberger, K. Schull, A. Gerhard, U. Schussler, B. Jobst, W. Faschinger, G. Landwehr, *Semicond. Sci. Technol.* 12, 970 (1997).
- [192] O. Madelung, editor. *Semiconductors—basic data*. Berlin: Springer; (1996).
- [193] K. Kassali, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 76, 255 (2002) and references cited therein.
- [194] B. K. Agrawal, P. S. Yadav, S. Agrawal, *Phys. Rev. B* 50, 14881 (1994).
- [195] K. J. Chang, S. Froyen, M. L. Cohen, *Solid State Commun.* 50, 105 (1984).
- [196] N. Bouarissa, A. Tanto, H. Aourag, T. Bent-Meziane, *Comput. Mater. Sci.* 3, 430 (1995).
- [197] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65, 107 (2000).
- [198] N. Bouarissa, *Europ. Phys. J. B* 26, 153 (2002).
- [199] S. L. Richardson and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35, 1388 (1987).
- [200] M. Wentzcovitch, S.L. Richardson and M.L. Cohen, *Phys. Lett. A* 114, 203 (1986).
- [201] H. Aourag, B. Khelifa, A. L. Hamerlain, H. Belarbi and A. Belaidi, *Phys. Lett. A* 145, 445 (1990).
- [202] A. Fleszar and W. Hanke, *Phys. Rev. B* 71, 45207 (2005)

- [203] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs and B. Sahraoui, *Mat. Sci. and Eng. B* 100, 163 (2003).
- [204] Q. Guo, H. C. Poon, Y. P. Feng and C. K. Ong, *Semicond. Sci. Technol.* 10, 677 (1995).
- [205] R. A. Pollak, L. Ley, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J. Chadi, L.M Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 29, 1103 (1973).
- [206] W. D. Gorbman, D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* 29, 1508 (1972).
- [207] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9, 600 (1974).
- [208] A.-B. Chen, A. Sher, *Semiconductor Alloys*, Plenum Press (1995).
- [209] Reported in: S. Ben Afia, H. Belmabrouk, M. Said, S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Bouarissa, *Mater. Sci. Eng. C*25, 691 (2005).
- [210] D.Theis, *J.Phys.Chem.Solids* 38, 1125 (1977).
- [211] N. Bouarissa, R. N. West and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 188, 723 (1995).
- [212] J. R. Chelikowsky, T. J. Wagner A. Tin and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B*40, 9644 (1989).
- [213] K. Kassali, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 44, 501 (2000).
- [214] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook series on semiconductor parameters*, vol. 2, World Scientific, Singapour, (1999) and references cited therein.
- [215] A. F. Wright, J. S. Nelson, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3465 (1995).
- [216] N. Dai, F. Brown, R.E. Doezema, S. J. Chung, K. J. Goldammer, M. B. Santos, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3132 (1998).
- [217] M. Wada, S. Araki, T. Kudou, T. Umezawa, S. Nakajima, T. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2722 (2000).
- [218] S. Ozaki and S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 75, 7470 (1994).

- [219] N. Bouarissa, S. Bougouffa, A. Kamli, *Semicond. Sci. Technol.* 20, 265 (2005).
- [220] M. Boucenna, N. Bouarissa, *Czech. J. Phys.* 55, 65 (2005).
- [221] F. Benmakhlouf and N. Bouarissa, *International Journal of Modern Physics B*, accepted, (2006).
- [222] A. Bechiri, F. Benmakhlouf and N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 77, 507 (2002).
- [223] K. Kassali and N. Bouarissa, *Microelectronic Engineering* 54, 277 (2000).
- [224] W. G. Bi and C. W. Tu *App. Phys. Lett.* 72 , 1161 (1998) and references cited therein.
- [225] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager et al., *J. Appl. Phys.* 86, 2349 (1999) and references cited therein.
- [226] N. Bouarissa, *Infrared. Phys. Technol.* 39, 265 (1998).
- [227] N. Bouarissa, F. Annane, *Mater. Sci. Eng. B* 95, 100 (2002).
- [228] N. Bouarissa and H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 190, 227 (1995).
- [229] N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 44, 2193 (2000).
- [230] K. Kassali, Thèse de doctorat d'état, université de Ferhat Abbas-Setif (2004).
- [231] D. W. Palmer, *The Semiconductors Information, Properties of the II-VI compound semiconductors* (2002).
- [232] T.-Y. Chung, J. H. Oh, S.-G. Lee, J.-W Jeong and K. J. Chang, *Semicond. Sci. Technol.* 12, 701 (1997).
- [233] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35, 609 (1994).

**Abstract:**

In this work, we have studied the electronic properties of the semiconductor alloy  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  and its binary compounds ZnS, ZnSe under the normal pressure and under hydrostatic one.

The used method is the empirical pseudopotential (EPM) coupled with the virtual crystal approximation (VCA), which has shown a particular efficiency in the estimation of the direct  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  and indirect gaps  $E_{\Gamma}^X$  and  $E_{\Gamma}^L$ ; and the estimation of the bowing. This last was perfectly checked by a comparison with the experimental and theoretical values. The other obtained electronic properties, such as, the band structures, the electronic charge densities, the electron effective mass and the optical high-frequency dielectric constant are in perfect agreement with the theoretical and experimental predictions.

We have computed electronic properties of zinc-blende ZnS under high-hydrostatic pressure up to 120 kbar. Our results showed that the material under investigation goes over from a direct to an indirect band-gap semiconductor at pressure of 3.37 kbar, which corresponds to a cross over energy band-gap of 3.68 eV, without any structural phase transformations. The pressure dependence of the valence-band width and total valence charge distribution indicated a decrease of the ionicity character of ZnS under compression as is generally well known for semiconductors.

The effect of compositional disorder, the composition and pressure dependence on optoelectronic properties of zinc-blende  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  and these binary compounds ZnS and ZnSe have been studied over the composition range (0-1) and pressure range (0-20 kbar).

We determined the structure bands of the  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  alloy and these binary compounds under the influence of the hydrostatic pressure.

Our results have been compared with experiment, as far as possible, and have been showed, generally, a satisfactory agreement.

**Key words:** II-VI semiconductor compounds; Alloy  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ; Empirical pseudopotential method; Virtual crystal approximation; Hydrostatic pressure.

## ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية للسبيكة نصف الناقلية  $ZnS_xSe_{1-x}$  و مركباتها الثنائية:  $ZnSe$ ،  $ZnS$  في الضغط العادي و تحت الضغط .

الطريقة المستعملة تتمثل في طريقة شبه الكمون التجريبي المحلي المقرون بتقريب البلورة الافتراضية، التي أثبتت بفاعلية خاصة على تقدير النطاق الممنوع المباشر  $E_F^F$  و غير المباشر  $E_F^X$  و  $E_F^L$ ، و تقدير عامل الإنحاء. هذا الأخير تم فحصه بإتقان بمقارنته مع القيم التجريبية و النظرية.

الخواص الإلكترونية الأخرى المحصل عليها كعصابات الطاقة، كثافة الشحنات الإلكترونية، الكتلة الفعالة و ثابت العزل الكهربائي الضوئي للترددات العالية. موافقة جدا للتنبؤات النظرية و التجريبية.

قمنا بحساب الخواص الإلكترونية للمركب  $ZnS$  ذو بنية كبريت-الزنك تحت ضغط هيدروستاتيكي يصل إلى 120 kbar. نتائجنا، أثبتت أن المادة المدروسة تنتقل من النطاق الممنوع المباشر إلى نطاق ممنوع غير مباشر عند ضغط 3.37 kbar و الذي يوافق الفاصل الطاقى للتصالب 3.68 eV بدون تحول لبنية الطور. تعلق الضغط بعرض عصابة التكافؤ و توزيع مجموع شحن التكافؤ يشير إلى انخفاض خاصية أيونية المركب  $ZnS$  تحت الضغط .

تأثير العشوائية التركيبية و ارتباطات الخاصة بالتركيب و الضغط على الخواص الإلكترونية-الضوئية لبنية كبريت-الزنك للسبيكة نصف ناقلية  $ZnS_xSe_{1-x}$  و مركباته الثنائية  $ZnSe$ ،  $ZnS$  على مجال التركيب [0-1] و على مجال الضغط [0-120 kbar] .

قمنا بتحديد بنيات عصابات الطاقة للسبيكة  $ZnS_xSe_{1-x}$  و مركباتها الثنائية تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي .

نتائجنا قورنت مع التجربة بقدر الإمكان وبيّنت تطابق مرضى على العموم .

**الكلمات المفتاحية:** المركبات نصف ناقلية II-VI؛ سبيكة  $ZnS_xSe_{1-x}$ ؛ طريقة شبه الكمون التجريبي؛ تقريب البلورة الافتراضية؛ ضغط هيدروستاتيكي.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques de l'alliage semi-conducteurs  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  et ces composés binaires ZnS, ZnSe à la pression normale et sous pression hydrostatique.

La méthode utilisée qui est celle du pseudo-potentiel empirique (EPM) couplée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA), a fait preuve d'une efficacité particulière pour l'estimation des gaps directs  $E_F^\Gamma$  et indirects  $E_F^X$  et  $E_F^L$ ; et l'estimation du paramètre de courbure. Ce dernier a été parfaitement vérifié par une comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques. Les autres propriétés électroniques obtenues, telle que, les structures de bandes, les densités de charges électroniques, la masse effective et la constante diélectrique optique à haute fréquence sont en parfait accord avec les prédictions théoriques et expérimentales.

Nous avons calculé les propriétés électroniques du composé ZnS structure zinc-blende sous haute pression hydrostatique jusqu'à 120 kbar. Nos résultats ont prouvé que le matériau étudié va plus d'un gap direct à un gap indirect à la pression 3.37 kbar, qui correspond à un gap d'énergie de croisement 3.68 eV, sans aucune transformation structurale de phase. La dépendance de pression de la largeur de la bande de valence et de la distribution de la somme de charge de valence a indiqué une diminution du caractère d'ionicté de ZnS sous compression.

L'effet du désordre compositionnel, les dépendances de la composition et de la pression sur les propriétés optoélectroniques pour la structure zinc-blende de l'alliage semi-conducteur  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  et ces composés binaires ZnS, ZnSe ont été étudiés sur la gamme de la composition (0-1) et la gamme de la pression (0-20 kbar).

Nous avons déterminés les structures de bandes de l'alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  et ces composés binaires sous l'influence de la pression hydrostatique.

Nos résultats ont été comparés à l'expérience, dans la mesure du possible, et ils ont montré un accord généralement satisfaisant.

**Mots clés :** Composés semi-conducteurs II-VI; Alliage  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ; Méthode pseudopotentielle empirique; Approximation du cristal virtuel; Pression hydrostatique.