

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET
FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE



THÈSE

Présentée par :

Mme. KADARI Fatima

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Énergies Renouvelables

THÈME

**Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques et optiques de
l'alliage quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$.**

Soutenu le 05/12/2019 Devant le Jury composé de :

Président	R. RIANE	Professeur	Université Ibn Khaldoun de Tiaret
Examineur	M. GUEMMOU	MCA	Université Ibn Khaldoun de Tiaret
Examineur	H. BALTACHE	Professeur	Université Mustapha Stanbouli de Mascara
Examineur	R. KHENATA	Professeur	Université Mustapha Stanbouli de Mascara
Directeur de Thèse	A. ABDICHE	Professeur	Université Ibn Khaldoun de Tiaret

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Je tiens remercier vivement le Professeur **A. Abdiche** pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de doctorat, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon doctorat.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse:

*Monsieur **R. Riane** Professeur à l'université Ibn Khaldoun- Tiaret qui a accepté de présider le jury de cette thèse, je le remercie vivement; Monsieur **Baltache Hadj** Professeur à l'université Mustapha Stanbouli- Mascara, **Guemmou Mhamed** maître de conférences à l'université Ibn Khaldoun-Tiaret et monsieur **Khenata Rabah** Professeur à l'université Mustapha Stanbouli- Mascara qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à **mes chers parents** pour leurs encouragements.*

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

Liste des abréviations

A	Atome
ABC	Alliages de trois éléments ternaires
ABCD	Alliages de quatre éléments quaternaires
a_{AB}	La constante de maille du composé AB
a_{AC}	La constante de maille du composé AC
a_{ABC}	La constante de maille du composé ABC
a_{ABCD}	La constante de maille du composé ABCD
B	Module de compressibilité
B'	Le premier dérivé du module de compressibilité par rapport à la pression
BC	bande de conduction
BV	bande de valence
CLOA	combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
C_G, A_{lm}	Les coefficients du développement en harmonique sphérique
D(E)	La densité d'états
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
E_{tot}	L'énergie totale
E_c	Le bas de la bande de conduction
E_g	Le gap énergétique
$E_{XC}^{GGA}[\rho]$	La fonctionnelle du gradient généralisé (GGA)
$E_{XC}^{LDA}[\rho]$	La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA
\hat{H}	L'opérateur hamiltonien
n	L'indice de réfraction
T_e	L'opérateur d'énergie cinétique des électrons
T_n	L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux
TB-mBJ	Tran Blaha- modified Becke Johnson
V_{ee}	L'opérateur d'énergie de répulsion électron/électron
V_{ne}	L'opérateur d'énergie d'attraction noyaux /électron
V_{nn}	L'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau
ϵ	Le constant diélectrique du milieu
ϵ_{XC}	L'énergie d'échange-corrélation
ψ	La fonction d'onde du système
ω	Pulsation

Liste des figures

Figure I.1 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende	9
Figure I.2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende	10
Figure I.3: Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite	12
Figure I.4 : Transition inter bande, (a) direct, (b) indirect.....	14
Figure I.5: Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur Massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p)	16
Figure I.6 : Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p)	16
Figure I.7: Energie de bande interdite à 4 k en fonction de paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).....	18
Figure II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité	30
Figure II.2: Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle	31
Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires	43
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires	45
Figure III.3 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$	46
Figure III.4 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$	47
Figure III.5 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	48
Figure III.6 : La Variation du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	48

Figure III.7 : Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition	
en cadmium y et en zinc x , des solutions solides quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	49
Figure III.8. Structures de bandes des alliages binaires	50
Figure III.9: Structures de bandes des alliages ternaires	52
Figure III.10 : La variation des énergies de bande interdite direct et indirect	
en fonction de la concentration x des alliages ternaires	53
Figure III.11. Structure de bande pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	54
Figure III.12 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations	
x et y pour l'alliage quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	55
Figure III.13 : Densité d'état électronique des alliages binaires	57
Figure III.14 : Densité d'état électronique des alliages ternaires	58
Figure III.15 : Densité d'état électronique des alliages quaternaires	61
Figure III.16 : Constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires	
$Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ pour les différentes concentrations x et y	62
Figure III.17 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie, pour	
les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ pour les différentes concentrations x et y	63
Figure III.18 : Perte d'énergie pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	64
Figure III.19 : Energie du gap directe et indirecte en fonction de la pression des composés	
(a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$	66
Figure III.20 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour	
l'alliage quaternaire	67
Figure III.21: L'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les alliages	
quaternaires	68
Figure III.22. La variation de l'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les	
alliages quaternaires $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ et $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$	68
Figure III.23. Perte d'énergie sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires	
$Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	69

Liste des tableaux

Tableau I.1: Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.....8

Tableau I.2:le paramètre de maille et l'énergie de gap des composés binaires II-VI.....19

Tableau III.1. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires ZnTe, CdTe et HgTe..... ;.....44

Tableau III.2. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires.....46

Tableau III. 3. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le composé quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$48

Tableau III.4. Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.....50

Tableau III.5. Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaire.....52

Tableau III.6. Les énergies de gap direct et indirect des alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$54

Tableau III.7. L'indice de réfraction pour les alliages quaternaire.....62

Tableau III.8. Energies de gap directe et indirecte des alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ sous pression hydrostatique.....65

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les matériaux étudiés

I.1. Introduction	6
I.2. Définition	6
I.3. Les alliages de substitutions	6
I.4. Solution solide homogène	7
I.5. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI	8
I.5.1. Propriétés structurales	8
I.5.1.a Première zone de Brillouin	9
I.5.1.b Les points de haute symétrie	9
I.5.1.c Les lignes de haute symétrie	10
I.5.1.d Les transitions de phase	10
I.5.1.e Composés binaires	10
I.5.2. Propriétés électroniques	12
I.5.2.1 Gap direct et gap indirect	12
I.5.2.2 Transitions inter bandes	13
I.5.2.3 Structure de bandes	14
I.5.2.4 Densité d'états	16
I.5.3 Propriétés optiques	17
I.5.3.1 Calcul de l'indice de réfraction	17
I.6 Applications des semi-conducteurs	19
I.6.1 Photovoltaïque	19
Références	20
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	
II.1. Introduction	25
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	25
II.3. Approximations fondamentales	26
II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	26
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	27
II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	28
II.4 L'approche de Kohn et Sham	28
II.5 Approximation de la densité locale (LDA)	29
II.6 Le gradient généralisé(GGA)	29

II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	31
II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.7.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	33
II.8 Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	34
II.9 Développement en orbitales locales.....	35
II.9.1 La méthode LAPW+LO.....	35
II.9.2 La méthode APW+LO	35
II.10 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	36
II.11 Le code de calcul Wien2k.....	37
Références	38

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul	41
III.2 Propriétés structurales	42
III.3 Variation des propriétés structurales en fonction de la composition	46
III.3.1 Les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$	46
III.3.2 L'alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	47
III.4 L'énergie de formation des alliages quaternaires	49
III.5 Propriétés électroniques	49
III.5.1 Structure de bande	50
III.5.1.1 Les alliages binaires	50
III.5.1.2 Les alliages ternaires	51
III.5.1.3 Les alliages quaternaires	53
III.5.2 Densité d'état	55
III.6 Propriétés optiques	61
III.6.1 Constantes diélectrique	61
III.6.2 Indice de réfraction	63
III.6.3 Perte d'énergie	63
III.7 Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques	64
III.8 Conclusion	70
Références	71
Conclusion générale.....	75

Introduction générale

L'activité de recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés dans le domaine des semi-conducteurs est importante pour répondre à des besoins différents de l'industrie actuelle, à cause de leurs utilisations: électronique, aérospatiale et énergie solaire...etc. Ces matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique, dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences ; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique [1-2-3-4].

Le développement technologique n'aura pas eu lieu sans excellente connaissance des différents matériaux et leurs propriétés physiques. Les matériaux formés des éléments des groupes II et VI constituent une nouvelle classe de matériaux caractérisées par des propriétés spécifiques qui leurs rendent très utiles pour des applications technologiques. Par exemple, des semi-conducteurs binaires comme tellure de mercure (HgTe), tellure de zinc (ZnTe), tellure de cadmium (CdTe), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications électroniques.

Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne.. Une recherche très active, vue le développement très rapide de l'électronique portable, est donc menée aujourd'hui pour améliorer des composés qui offrent l'avantage d'adapter et ajuster les différents paramètres et caractéristiques, en variant la composition à fin d'obtenir de nouveaux matériaux améliorés en qualité et ayant les propriétés physiques souhaitées selon l'application [5].

Dans ce projet nous comptons étudier les différentes propriétés de ces matériaux en utilisant des simulations ab initio qui avec la montée en puissance des ressources informatiques a permis d'étudier la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont pas encore été observés dans la nature et l'étude de leurs propriétés physique.

Pour comprendre les différentes propriétés des semi-conducteurs, en général il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons.

Cette étude est reliée aux méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en trois groupes.

- Les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres [6].

- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement [7].

-Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger [8].

L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [9].

Cette méthode est parmi l'une des méthodes les plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10].

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en sciences des matériaux. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences.

L'approche ab initio ou du premier principe, qui ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré, permet d'étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessibles à l'expérience et même prévoir de nouveaux matériaux. D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes.

Le présent travail de ce manuscrit, est développé autour des problématiques qui constituent une poursuite des travaux récents. Ces problématiques se résument essentiellement dans la détermination des différentes propriétés (structurales, électroniques et optiques) des alliages à base de tellure, ainsi que l'investigation des effets de la pression sur les différentes propriétés afin de prévoir la stabilité des matériaux considérés.

Notre travail est donc subdivisé en trois chapitres, le premier est généralités sur les matériaux étudiés (les éléments ii-vi), alors que le deuxième chapitre est consacrée aux méthodes théoriques dans les quelles notre travail a été effectué. Les fondements de la DFT sont exposés, ainsi que les détails de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et le code de calcul Wien2k basé sur ces théories [11]. Le troisième chapitre est réservé aux résultats et discussions. Cette dernière dans laquelle une étude sur les propriétés physiques fondamentales a été faite pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ y compris les alliages binaires et ternaires relatifs à toutes les combinaisons possibles de $(x, y = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ et } 1)$. Nous avons considéré toutes les concentrations que prennent nos alliages et apporté des réponses aux propriétés physiques fondamentales de notre alliage tel que les propriétés structurales, électroniques et optiques en notant que ces deux derniers ont été investigués sous l'effet de la pression hydrostatique.

Références

- [1] R.M. Wentzcovitch and M.L. Cohen, "Theory of structural and electronic properties of BAs," J. Phys. C: Solid State Phys. 19, pp. 6791, (1986).
- [2] Guemou, M., Abdiche, A., Riane, R., "Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ alloys." Physica B: Condensed Matter 436: 33-40(2014).
- [3] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, J. Appl. Phys. 94, 2779 (2003)
- [4] B. U. Haq, R. Ahmed, F.E.H. Hassan, R. Khenata, M.K.Kamin and S. Goumri Said, Solar Energy 100 1 (2014).
- [5] F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh. "First-principles investigation of $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ and $\text{BP}_x\text{As}_{1-x}$ ternary alloys." Materials Science and Engineering: B 121.1: 170-177(2005).
- [6] M. L. Cohen and T. K. Bergstrasser , Phys. Rev. 141. 789. (1966).
- [7] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath, Rev. Mod. Phys 46, 465 (1974).
- [8] K. Parlinski, Y. Kawazoe and Y. Waseda, J. Chem. Phys 114, 2395 (2001).
- [9] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Solid state calculations using WIEN2K, Mater. Sci. 28, 266 (2003).
- [10] S. Grimme and M. Waletzke, A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. The Journal of chemical physics, 111(13), 5645-5655. (1999).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties (Vienna University of Technology: Vienna, (2001).

Chapitre I
Généralités sur les matériaux
étudiés

Table de matière

I.1. Introduction	6
I.2. Définition	6
I.3. Les alliages de substitutions	6
I.4. Solution solide homogène	7
I.5. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI	8
I.5.1. Propriétés structurales	8
I.5.1.a Première zone de Brillouin	9
I.5.1.b Les points de haute symétrie	9
I.5.1.c Les lignes de haute symétrie	10
I.5.1.d Les transitions de phase	10
I.5.1.e Composés binaires	10
I.5.2. Propriétés électroniques	12
I.5.2.1 Gap direct et gap indirect	12
I.5.2.2 Transitions inter bandes	13
I.5.2.3 Structure de bandes	14
I.5.2.4 Densité d'états	16
I.5.3 Propriétés optiques	17
I.5.3.1 Calcul de l'indice de réfraction	17
I.6 Applications des semi-conducteurs	19
I.6.1 Photovoltaïque	19
Références	20

I.1. Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semiconducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photodétectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge.

I.2. Définition

Un alliage est un assemblage d'atomes différents, qui conduit à une solution solide, on peut obtenir des alliages, en créant un défaut ponctuel, par l'incorporation d'un ou plusieurs atomes étrangers dans un cristal natif. Cette procédure se fait par deux mécanismes différents, ce qui engendre deux types d'alliages :

- Les alliages d'insertion
- Les alliages de substitution

Lorsque les impuretés d'additions s'entraînent entre les atomes de l'élément majoritaire, en occupant des sites interstitiels dans le cristal, il en résulte alors un alliage d'insertion, par ailleurs, lorsque les atomes de l'élément majoritaire sont remplacés par les impuretés, il s'agit d'un alliage de substitution, ce qui est bien le cas étudié généralement pour les matériaux formés par les éléments de la colonne II-VI du tableau périodique.

I.3. Les alliages de substitutions:

Ceux sont des composés formés par la substitution volontaire des éléments d'un cristal natif B par un ou plusieurs atomes A, ce qui conduit à un système binaire avec un taux de substitution bien contrôlable en composition x, on note :

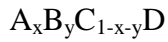
L'alliage binaire A_xB_{1-x}

Il existe d'autres types d'alliages plus complexe, ceux sont les alliages ternaires, ces alliages sont formés à travers l'association de deux éléments binaires AB et AC, la notation de cet alliage sera :

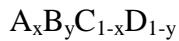
$A_xB_{1-x}C$

AB_xC_{1-x} Cependant, il existe encore un type plus complexe, il s'agit des alliages quaternaires formés par l'association de quatre éléments chimiques, ces alliages sont distingués à leurs tour par deux catégories différentes ;

Les alliages formés par trois composés binaires, dites quaternaires triangulaires :



D'autre part les alliages formés par quatre composés binaires, dites quaternaires quadratiques :



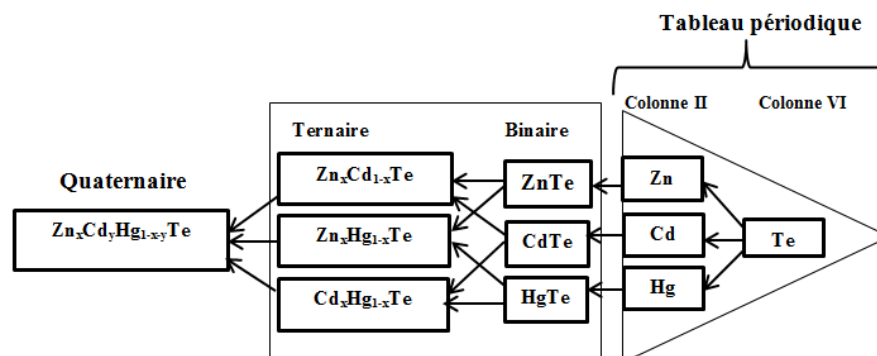
Les alliages quaternaires sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y , ce qui présente l'avantage de contrôler la composition afin de concevoir des composés avec des propriétés physique désirées.

I.4. Solution solide homogène

Un alliage formé par la dissolution des atomes d'un élément B dans un réseau cristallin matif d'un élément A, par substitution, est dit sous une notion thermodynamique, une solution solide A_xB_{1-x} de substitution.

L'homogénéité de ce dernier est limité par le degré de solubilité des éléments A dans le cristal de base des éléments B, un alliage homogène avec une solubilité total à l'état solide, ne peut être obtenu que sous certaines conditions de base énoncées par William Hume Rothery[1], quatre facteurs essentiels présentent les règles fondamentales pour atteindre une solubilité totale :

- Les deux constituants A et B doivent avoir la même structure cristalline.
- La différence entre les diamètres des éléments A et B ne doit pas dépasser 15%, dans le cas contraire la solubilité de A dans B sera très limité.
- La similitude de valence et de l'électronégativité des deux éléments est nécessaire. Dans ce travail les binaires, les ternaires et quaternaires étudiés sont résumés dans le diagramme suivant :



I.5. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI

I.5.1. Propriétés structurales

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende. Ils sont formés des éléments des colonnes II^B (Zn, Cd, Hg) et VI^B (S, Se, Te) du tableau périodique de *Mendeleïev*, comme il est montré dans le tableau suivant :

I-A	I-B	II-A	II-B	III-B	IV-B	V-B	VI-B	VII-B
Li ³	Cu ²⁹	Be ⁴	Zn³⁰	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Ag ⁴⁷	Mg ¹²	Cd⁴⁸	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
	Au ⁷⁹	Ca ²⁰	Hg⁸⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
				In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
				Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau I-1 : Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.

Les atomes de la colonne II ne possèdent que deux électrons de valence sur leur dernière orbitale *s* alors que les orbitales *s* et *p* de l'atome VI possèdent six électrons. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'atome VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [2]. La liaison II-VI est donc iono-covalente contrairement à la liaison IV-IV (Si, Ge) qui est purement covalente. Cette iconicité va conférer aux matériaux II-VI leurs propriétés remarquables, les bonnes (large bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité). Le caractère covalent, donc directionnel, de la liaison II-VI impose à chaque anion d'être au centre d'un tétraèdre formé par les cations et réciproquement. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte (34%) est soit cubique (on parlera de la maille blende dite aussi sphalérite), soit hexagonale (maille wurtzite).

Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de 60° d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison II-VI [2]. Les composés ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe and HgTe, cristallisent dans la structure zinc-blende représentée sur la figure (I-1), tandis que les composés CdS et CdSe cristallisent dans la structure wurtzite. Pour le ZnS les deux structures sont stables. Seul le HgS cristallise dans la structure rocksalt (NaCl).

Dans cette thèse, les matériaux binaires, ternaires et quaternaires seront étudiés dans la structure zinc-blende, (de Groupe d'espace $\bar{F}43m$: notation internationale d'Herman-Mauguin).

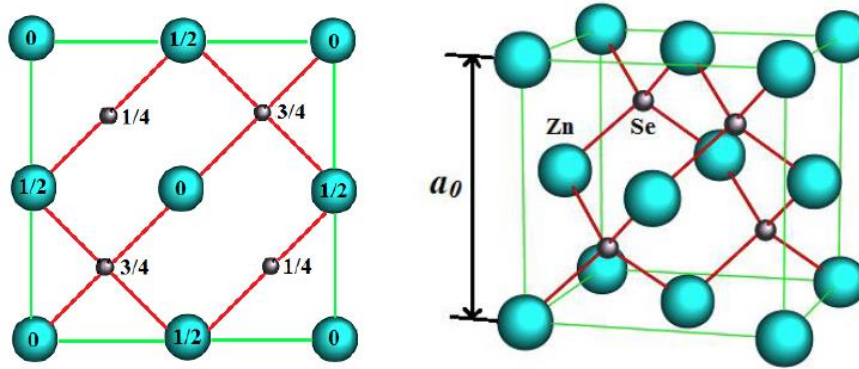


Figure I.1 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

I.5.1.a Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [3]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de **WeignerSeitz** qui représente la première zone de Brillouin [4]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un (Figure I-2), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [5].

I.5.1.b Les points de haute symétrie

Γ : 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 :

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

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 direction 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.5.1.c Les lignes de haute symétrie

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

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

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

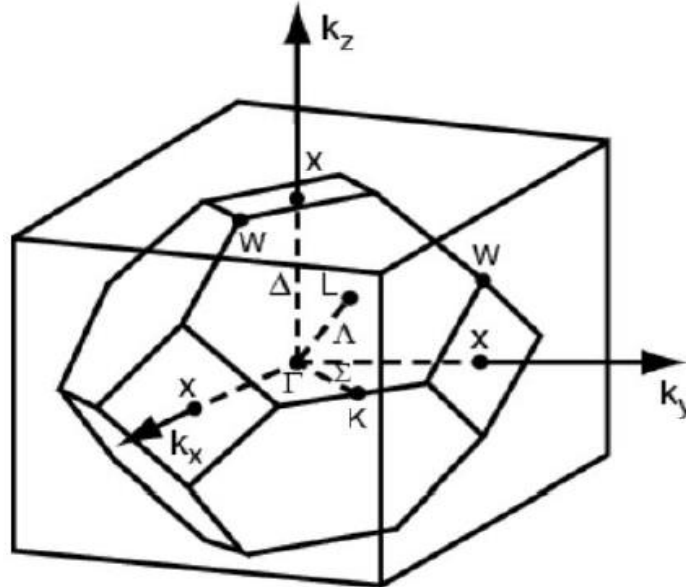


Figure I.2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

I.5.1.d Les transitions de phase

Les études des propriétés structurales à l'équilibre et sous haute pression des semi-conducteurs II-VI ont été réalisées expérimentalement et théoriquement pour confirmer la phase cristalline stable parce que les matériaux II-VI offrent une large gamme des propriétés physiques. Par exemple, ces matériaux peuvent cristalliser dans une structure cristalline différente (zinc blende, wurtzite,...).

I.5.1.e Composés binaires

Les chalcogénures de zinc ZnX ($X = S, Se$ et Te) sont le prototype de semi-conducteurs II-VI qui ont fait l'objet d'intenses recherches à cause de leurs transitions de phase et applications considérables dans les dispositifs optoélectroniques. Dans les conditions ambiantes, les chalcogénures de zinc cristallisent dans la structure zinc blende. Bien que ces trois composés ZnS , $ZnSe$ et $ZnTe$ sont de la même famille et ont la même phase naturelle, leurs transitions de phase induites par la pression élevée ne sont pas les mêmes. Généralement à une pression élevée, le composé $ZnSe$ subit une transition de phase du premier ordre de la phase zinc blende (B3) à la phase NaCl (B1) [6, 7]. Jusqu'à présent, plusieurs expériences ont été menées sur leur transition de phase. Ces expériences mesurent la pression de transition de phase de $ZnSe$ et donnent des valeurs d'environ 13.5 GPa[8]. Les

expériences de Raman ont montrées l'existence des anomalies au-dessous de cette pression[9, 10]. **McMahon** et **Nelmes**[11] ont observé cependant une transition continue très lente de NaCl \rightarrow Cmcn à 30.0 GPa. Ils ont également observé la possibilité d'une autre déformation au-dessus de 48 GPa. Les transitions de phase de ces composés ont été aussi étudiées par de nombreux auteurs avec diverses méthodes de calcul où ils ont montré que la transition phase de haute pression de ZnSe se produit à une pression autour de 13.7 GPa[12,13, 14].Le composé ZnTe présente un comportement différent sous haute pression, en transformant à la phase du cinnabare à 9.5 GPa[15]. D'autres résultats des études expérimentaux et théoriques de la phase de transition de ZnTe [8, 16, 17] ont confirmé l'existence de trois phases de transitions (zinc blende \rightarrow cinnabare \rightarrow Cmcn), bien que la présence d'une structure roksalte après Cmcn reste incertaine.

Le semi conducteur dont il est question dans cette recherche est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale *s*, sa configuration électronique étant : [Zn] = [Kr] 4d¹⁰ 5s².

L'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant : [S] = [Ne] 3s² 3p⁴, il possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *p* et l'atome de Sélénium possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *p*: [Se]= [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁴. La liaison de ZnS résultant de l'hybridation *sp* des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionocité. La nature de la liaison entre le soufre et du sélénium et de (2anion) très électronégatif et le zinc (Zn⁺² cation) très électropositif est ion- covalente.

L'élément Zn sur son dernière orbitale *s* contre 4 sur les orbitales *s* et *p* de l'élément IV S, Se et Te. La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion (Se, S et Te) et le cation (Zn). Cette ionocité donne aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi-conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

a) Structure Zinc Blende (sphalérite)

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, ayant le groupe ponctuel de symétrie $\bar{F}43m$ (n° 216), présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type II sont situés en : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2),(1/2,1/2,0), et les atomes du type VI en : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4),(3/4,3/4,1/4). Chaque atome est entouré de quatre atomes de

l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure I.3.a). Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes.

b) Structure hexagonale (wurtzite).

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure I.3.b). La structure hexagonale dite aussi wurtzite confère au matériau une classe de symétrie ponctuelle ($6mm$) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$. Bien que le II-VI à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020°C [18].

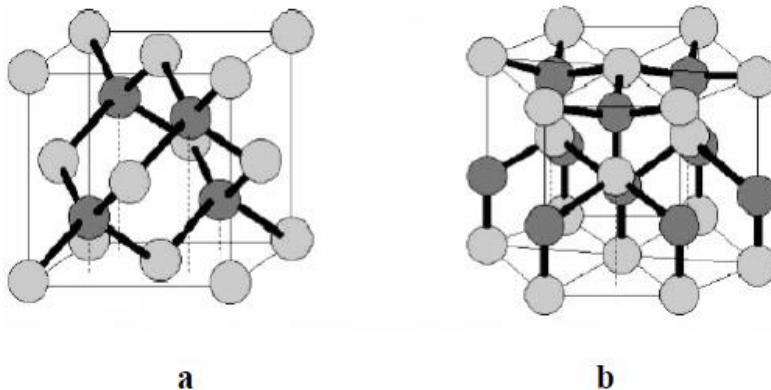


Figure I.3: Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI
(a) Zinc blende à gauche, (b) wurtzite [19]

I.5.2 Propriétés électroniques

Les semi-conducteurs II-VI à base de Cadmium et à base de Zinc sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situées dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet. Ces semi-conducteurs possèdent un gap direct qui varie de 3.741 eV (ZnS [20]) à 1.525 eV (CdTe [21]).

I.5.2.1 Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap

direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de k différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

I.5.2.2 Transitions inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [22] :

➤ les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (figure I.4.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

➤ les transitions indirectes

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale négligeable (figure I.4.b). Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non nul. La bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{K} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors

$$\vec{K} + \vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_c + \vec{k} \sim 0$$

$$h\nu_e - E_p = E_g \quad (\text{Emission de phonon d'énergie } E_g = \hbar\Omega) \text{ ou}$$

$$h\nu_a - E_p = E_g \quad (\text{Absorption de phonon})$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

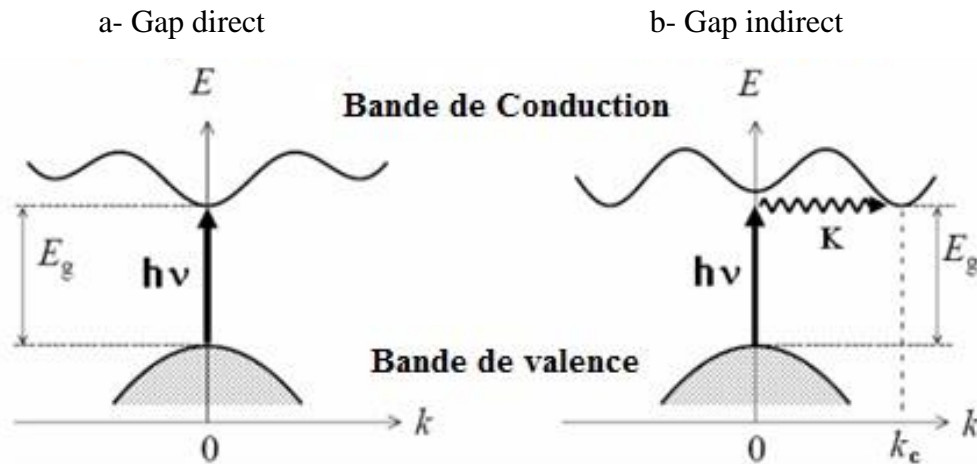


Figure I.4 : Transition inter bande, (a) direct, (b) indirect.

I.5.2.3 Structure de bandes

Dans un atome soumis à un potentiel coulombien crée par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes ψ qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{2m}{h} (E - V)\Psi = 0 \quad (\text{I.1})$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Schrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal. Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi-conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer :

- La méthode CLOA, appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- La méthode OPW (Orthogonalised Plane waves) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

-Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence telle que l'atome de silicium. Le couplage de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales de type s et p (liantes et anti liantes) (Figure I.6). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s, px, py, pz)) donne naissance aux bandes d'énergie (Figure I.5). Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales p liantes et la bande de conduction d'orbitales s anti liantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap du semi-conducteur.

a). Structure de bandes

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [23]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [24].

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (figure I.5) [2].

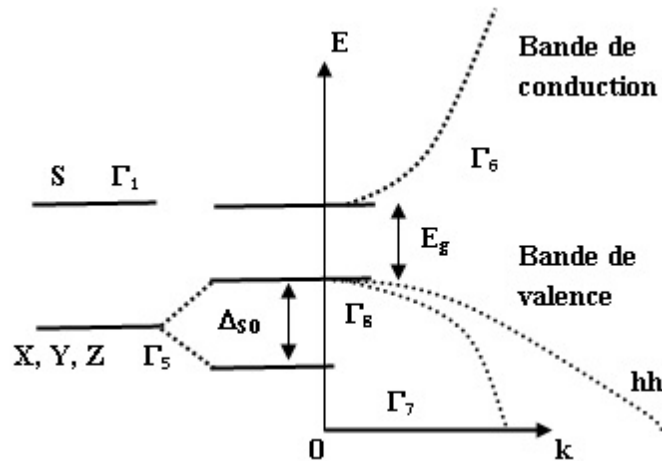


Figure I.5: Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p).

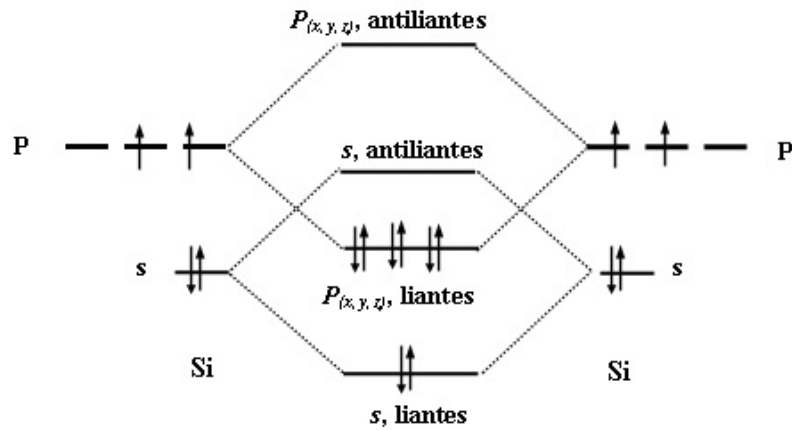


Figure I.6 : Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés (en ne tenant compte que des niveaux s et p).

I.5.2.4 Densité d'états

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , D , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$D(E) = \int_{ZB} \frac{d^3K}{(2\pi)^3} A(k, E) \quad (I.2)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques Ils permettent de faire des simulations sous différentes pressions, température, etc. Les

programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.5.3 Propriétés optiques

L'application d'un champ électrique à un cristal résulte une réponse décrite par une fonction complexe appelée la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, \vec{k})$ [25], cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés optiques des solides. Les relations de dispersions relient les deux parties réelle et imaginaire de cette quantité complexe qui décrit une relation linéaire entre deux grandeurs, la relation de causalité et les conditions à l'infini, il s'agit des relations de Kramers Kronig [26]. La constante diélectrique complexe est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.3})$$

on peut aussi formuler la relation de dispersion pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [27]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3 k \quad (\text{I.4})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.5})$$

Dans un cristal cubique, l'indice de réfraction est aussi complexe et relié directement à la constante diélectrique ε par la relation : $n(\omega) = \varepsilon^{1/2}(\omega)$ (I.6)

I.5.3.1 Calcul de l'indice de réfraction :

Le calcul de ce paramètre reste toujours important pour les matériaux candidats des applications optoélectroniques, comme il est le cas des semi-conducteurs II-VI.

Ce paramètre peut être relié directement au gap énergétique du matériau étudié, pour cela, plusieurs approches ont été envisagées.

La première relation décrivant la liaison entre l'indice de réfraction et le gap énergétique, basé sur un modèle atomique, était trouvé par Moss [28] :

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV} \quad (\text{I.7})$$

Où E_g est le gap énergétique.

Une autre relation linéaire entre n et E_g , a été proposé par Ravindra et al [28] :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{I.8})$$

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

Reddy a proposé le modèle [28] :

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154 \quad (\text{I.9})$$

Un autre modèle basé sur la théorie des oscillations classique, proposé par Herve et Vandamme [28] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (\text{I.10})$$

Avec $A = 13.6\text{eV}$, $B = 3.4\text{eV}$.

Un autre modèle proposé par Kumar and Singh model:[28]

$$n = kE_g^c \quad (\text{I.11})$$

avec $k = 3.3668$ and $c = -0.32234$

et le modèle de Penn [29]:

$$\varepsilon_\infty = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_p}\right)^2 S_0 \quad (\text{I.12})$$

avec $\hbar\omega_p$ est l'énergie de valence du l'énergie de plasma, et S_0 est une unité d'ordre et le gap de penn : $E_p = E_g + k$ (I.13)

avec k est un constant

la relation (I.12) devient come suite .

$$n = \sqrt{\varepsilon_\infty} = \left[1 + \frac{C}{(E_g + K)^2}\right]^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

avec $C = 191.99$ et $k = 4.04$ [30]

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent de leurs structures électroniques car elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Cette transition peut se faire sans changement de vecteurs d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux gap indirect.

Selon ces propriétés, le choix des matériaux se fait pour les différentes applications désirer.

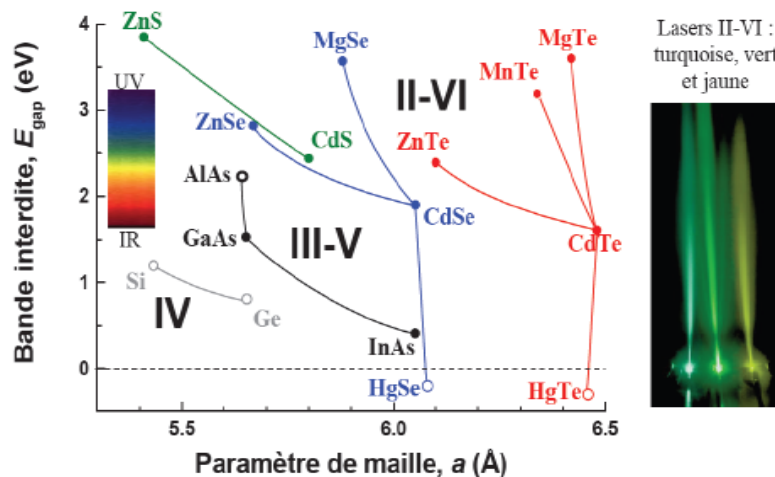


Figure I.7: Energie de bande interdite à 4 k en fonction de paramètre de maille Cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).

L'image du laser et tiré du référence [31]

La figure I.7 montre que la principale utilisation des matériaux II-VI à base de Zinc et Cadmium est la réalisation des dispositifs fonctionnant dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet, tels que les diodes électroluminescentes les diodes lasers ou les détecteurs [2]. Nous remarquons aussi que l'incorporation de mercure permet de diminuer considérablement le gap pour réaliser des dispositifs qui fonctionnent dans l'infrarouge moyen jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces matériaux sont très utilisés pour des applications militaires.

Propriétés	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe	HgTe
a[Å]	5.410[20]	5.573[20]	6.101[20]6.101 ^a ,6.074 ^b , 6.15 ^g , 6.158 ⁱ ,	6.479[34] 6.466 ^b ,6.421 ^s , 6.416 ^t	6.458 ^s , 6.461 ^a ,6.486 ^k , 6.52 ^l , 6.66 ^m ,
Eg[eV]	3.765[32]	2.704[33]	2.276[21]2.35 ^a ,2.10 ^b , 1.57 ^d ,2.283 ^f ,2.26 ^g ,2.23 ^h , 2.28 ^h ,	1.525[35] 1.39 ^b , 0.622 ^r	-0.18 ^a , -0.3[38]:[40], -0.141 ^o

^aRef.[37],^bRef.[34],^gRef.[44],ⁱRef.[45],^kRef.[46],^lRef.[47],^mRef.[48],^sRef.[36].^rRef.[50].

^dRef.[39],^fRef.[41],^gRef.[42],^hRef.[43],^oRef.[49],^rRef.[36].

Tableau I.2: le paramètre de maille et l'énergie de gap des composés binaires II-VI

I.6 Applications des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical.

I.6.1 Sources de la lumière

a) Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

b) Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

I.6.1 Photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [51] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi-conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [52]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO_2 .

Références

- [1] A. Bladin, Battelle Conference on the phase stability of metals and Alloys 1966 (McGraw Hill).
- [2] Frank Tinjoux, "Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I*, (2003).
- [3] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1927).
- [4] Slater, J. C. *Rev.* 35, 210. (1930).
- [5] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 515. (1992).
- [6] I. Nomura, Y. Nakai, K. Hayami, T. Saitoh, K. Kishino, *Phys. Stat.Solids (b)* 243-924 (2006).
- [7] C. Verie, *J. Crystal Growth* 185/185 1061. (1998).
- [6] S. Ves, W. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *phys. Rev. B* 42,9113 (1990).
- [7] K.J. Chang, S. froyen and M.L. Cohen, *Solid State Commun.* 50 105. (1984).
- [8] R.J. Nemes and M.I. McManhon, *Semiconductor and Semimetals*, vol. 54 (1998), ed. T. Suzuki, P. Willian, and R. K. Willardson and references therein, Academic, New York(1998).
- [9] R. G. Greene, H. A. Luo, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* 56, 521. (1995).
- [10] Ch.-M. Lin, D.-S.Chuu, T.-J.Yang, W.-Ch. Chou, J.-A.Xu, and E. Huang, *Phys. Rev. B* 55, 13641. (1997) .
- [11] R. J. Nemes, and M. I. McMahan, *Phys. Rev. Lett.* 77, 663. (1996).
- [12] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, *J.Alloy. Compd.* 5 22. (2003).
- [13] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, *Phys. Rev. B* 52 4658. (1995).
- [14] S. Ves, K. Stroössner, N.E. Christensen, C.K. Kim, M. Cardona, *Solid State Commun.* 56 .479. (1985).
- [15] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, *Phys. Rev. B* 48 .8683. (1993).
- [16] G.-D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev. B* 53, 7622 (1996).
- [17] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 55 ,13 025. (1997).
- [18] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes *Chem. Mater.* 12 1018. (2000).
- [19] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, *Mat.ChemAnd Phys.* 68 : 22 (2001).

- [20] P.Baranski, V.Klotekov, I.Potykeritch, "electronique des semiconductoeurs ",Ed Mir Moscow, (1978).
- [21] I. Hemàndes. Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors" in II-VI semiconductor Materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [22] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [23] A.S. Povarenkyh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [24] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [25] Y. Farge, M. Fontana, Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques, Ed Masson, Paris 24, 25. (1974).
- [26] T. Ouahrani, A. H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-laRoza and V. Luana J.SolidStateChem. 18346. (2010).
- [27] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175.1. (2006).
- [28] S. K. Tripathy, Opt. Mater. 46,240(2015).
- [29] Penn D. R. physis rev 128. 2093 (1962).
- [30] VishnuGopal Infrared phys. Vol 22. pp255 to 257. (1982).
- [31] M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, Phys. Stat. Sol. b229 935-942. (2002).
- [32]Haitao Chen. Yipei Hu, XiaghuaZeng ;Green photoluminescence mechanism inZnS nanostructures, Springer, (2010).
- [33] Chung-Liang cheng Yang-FrangChen ; Low temperature synthesis of ZnSe nanowires by self-catalyticliquid-solid growth; Materials Chemistry and physics 115 158-160. (2009).
- [34] H. Okoyama, Y.Kishita and A. Ishibashi, Phys. Rev. B57, 2257 (1998).
- [35]Rogalski, Antoszewski, and Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays, J. Appl. Phys. 105, 091101(2009).
- [36]Gang Wang, Song Wu, Zhao-HuaGeng, Song You Wang and Liang-Yao Chen, Journal of the KoreanPhysicalsociety,56,1307(2010).
- [37]S.N. Grinyaev and S.G kataev. physica. B191. 317-322(1993).
- [38] L. Viña, C.Umbach, M. Cardona, L. Vodopyanov. Phys. Rev. B 29, 6752 (1984).

- [39] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, 1296 (2006).
- [40] X. Liu and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 95, 7754. (2004).
- [41] I. Hernández Calderón, (Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors), in *II-V Semiconductor Materials and their applications*, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [42] G. Lastra ,P.A. Luque , M.A.Quevedo-Lopez , A.Olivas. *Materials Letters* 126 271 (2014).
- [43] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra. *Thin Solid Films* 517 4527 (2009).
- [44] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri , N. Benkhattou. *Super lattices and Microstructures* 75.818–830. (2014).
- [45] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Racio, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68.195208. (2003).
- [46] Z.W.Lu,D.Singh,H.Krakauer,Phys.Rev.B39.10154. (1989).
- [47]Imad Khan, FazleSubhan,Iftikhar Ahmad and Zahid Ali, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 83.75–84.(2015).
- [48] O.M. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, thirded., Springer, Berlin, (2004).
- [49] M. Lee, Choong-Un Kim. *Physica B* 304.267–275. (2001).
- [50] K. H Hellwege, O. Mandelung, *Landolant-Börnstein Semiconductors, physics of Group IV Elements and and III-V Compounds New Series, Group III*, vol. 17, Pt, Springer- Verlag, Berlin, (1982).
- [51] M.Graetzel, *Coord. Chem Re.* 111 167. (1991).
- [52] P. V. Kamat, D. Meisel, *C. R. Chem.* 6 999. (2003).

Chapitre II

*La théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT et méthode des ondes
planes augmentées FP-LAPW*

Table de matière

II.1. Introduction	25
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	25
II.3. Approximations fondamentales.....	26
II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	26
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	27
II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	28
II.4 L'approche de Kohn et Sham.....	28
II.5 Approximation de la densité locale (LDA)	29
II.6 Le gradient généralisé(GGA)	29
II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	31
II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.7.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	33
II.8 Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	34
II.9 Développement en orbitales locales.....	35
II.9.1 La méthode LAPW+LO.....	35
II.9.2 La méthode APW+LO	35
II.10 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	36
II.11 Le code de calcul Wien2k.....	37
Références	38

II.1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnel de densité, théorie de base des calculs de premier principe. Nous citerons ensuite les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. On passera ensuite aux méthodes du premier principe avec les différentes améliorations apportées à la méthode APW et on finira par une présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéaires FP-LAPW.

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de **Schrödinger**. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

Où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale et H est l'hamiltonien total correspondant du système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

Dans cette équation l'opérateur hamiltonien, associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique, et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes.

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

T_{ne} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux – électrons

V_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{nn} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Tel que :

$$T_e = \sum_{i=1} T_e = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \right)$$

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_i \sum_{\alpha} V_{i\alpha}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

On exprime les équations en unités atomiques (Hartree) pour plus de clarté : $m_e = 1, \frac{\hbar^2}{M} = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$

r_i et R_{α} Désignant respectivement les vecteurs positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux α , centrés sur ses sites atomiques.

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [1] permet de simplifier l'équation de **Schrödinger** en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des

noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-3})$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de **Schrödinger** à cause de la dépendance des mouvements d'électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de **Schrödinger** est proposée par **Hartree** [2]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

L'approximation **Hartree** est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, **Fock** [3] a proposé le principe d'exclusion de **Pauli**, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de **Schrödinger** avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par **Tomas** [4] et **Fermi** [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par **Dirac** [6], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg** et **Kohn** [7].

➤ Le premier théorème de Hohenberg-Kohn

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$. Le terme unique veut dire unique à une constante additive près, en effet la fonction d'onde de l'état fondamental du système, et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [8]. D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique.

➤ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

La fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ peut être définie par le terme de densité $\rho(r)$, elle est valable pour n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. L'état fondamental exacte pour le système est le minimum globale pour cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité d'état fondamentale exacte $\rho_0(r)$ [9].

En fixant à une valeur près le potentiel (ex : en ajoutant une condition comme le potentiel doit tendre vers zéro à l'infini), l'énergie électronique peut être considérer comme une fonctionnelle de la densité, puisque tout les termes sont déterminés en ayant la densité.

Les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* ont déplacé le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* multiélectronique . Car la DFT énonce que tout le problème réside dans la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$, puisqu'on connaît sa forme, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. En particulier, il n'ya pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

II.4 L'approche de Kohn et Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Malheureusement on doit résoudre un problème d'interaction à plusieurs corps. Une approche a été proposée par *W. Kohn* et *L. Sham* [10] en 1965 pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Le système à plusieurs corps en interaction va être donc transformé en un système non interagissant, tout en ayant la même densité.

II.5 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [11] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(r)\epsilon_C[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.5})$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock et $[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.6})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [12] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [13]. D'autres travaux tels [11] ou [14] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

II.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations).

L'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est de plus en plus remplacée par la GGA. En utilisant les équations de Kohn et Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]dr \quad (\text{II.7})$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [15], Becke(B88) [16], Perdew et Wang (PW86et PW91) [17-18] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [19] ainsi que sous sa

forme modifiée [20]. Par rapport à la LDA, ces fonctionnelles améliorent certaines propriétés telles que les énergies de liaisons et les longueurs des liaisons pour les molécules mais pour les solides, les gaps des isolant et des semi-conducteurs sont toujours sous-estimés.

La présence de cette approximation a pour but de correction c.à.d. d'après LDA les résultats obtenus étaient importantes et intéressantes, mais parfois, ils étaient loin par rapport à ceux tranchés par l'expérience, pour cela il fallait ajouter un terme à l'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

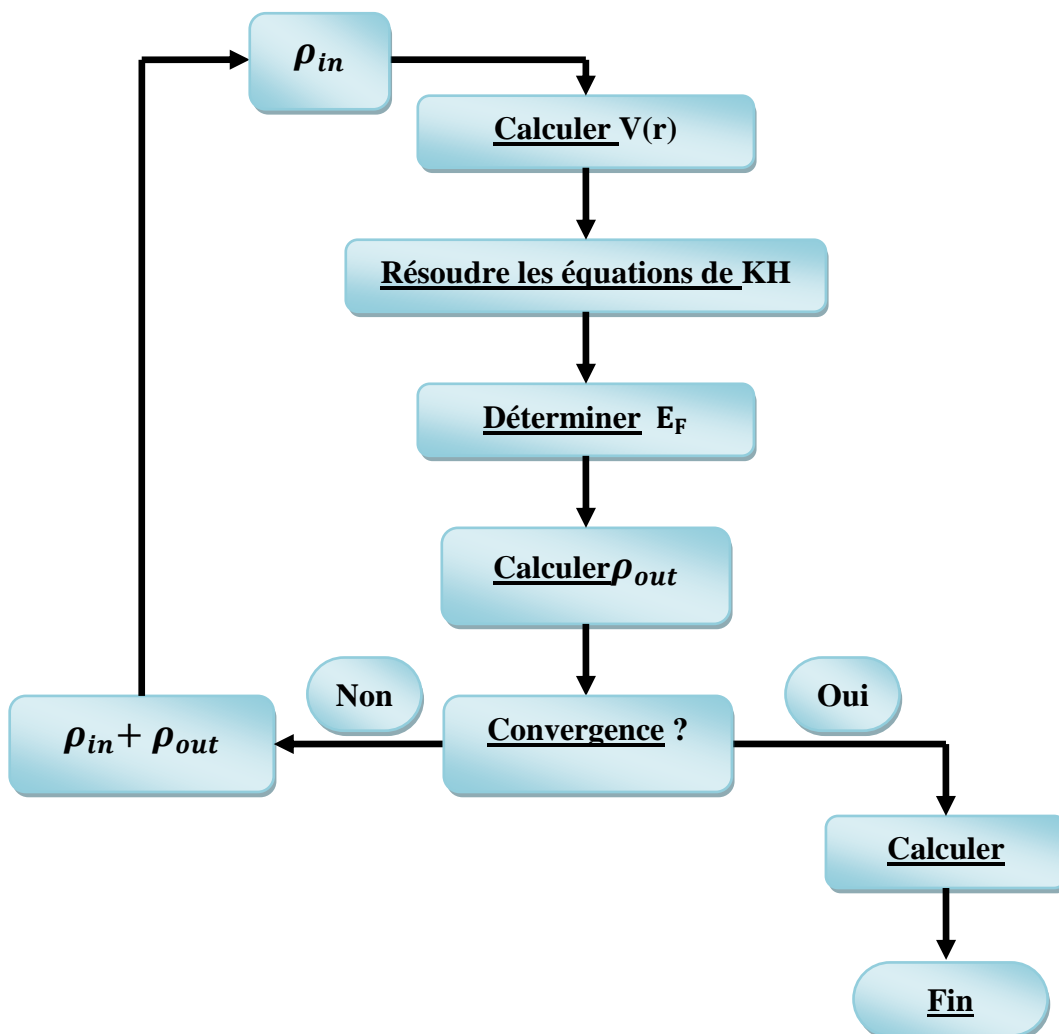


Figure II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [21]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [22],[17],[23]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [17]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).

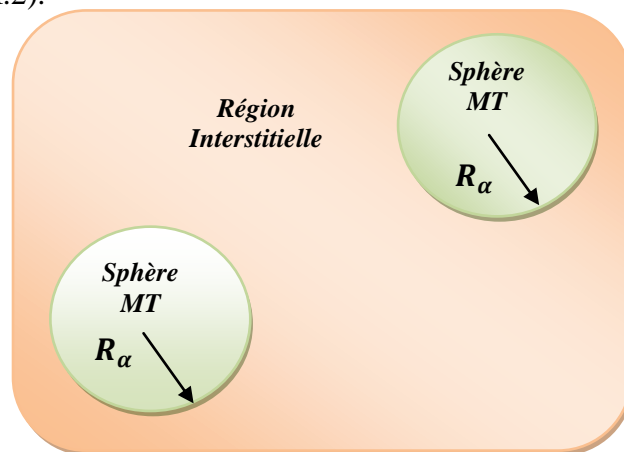


Figure II.2: Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW
Région « Muffin-Tin », Région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où : $R\alpha$ est le rayon de la sphère MT.

Ω est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_1(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad (\text{II.9})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin.

E_1 est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.9) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [9] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.10})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.10) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.11})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_1 sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.11). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [24] et par Andersen [21]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.7.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (III.10) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.12})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.14})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une

erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [25] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [26] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

II.8 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.9 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [21]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [27], [28] et les métaux de transition [29], [30]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.9.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [26] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.9.2 La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix

d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [31] ont apporté une amélioration en réalisant une base quicombine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [32].

II.10 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [33] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

II.11 Le code de calcul Wien2k

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Le code **Wien2k** consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script :

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

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

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457. (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89(1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795. (1930).
- [4] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376. (1930).
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73. (1928).
- [6] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.* 26376-385. (1930).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. R36*, 867 ev. B 864, 136. (1964).
- [8] J. Callaway and N. H. March. *Density functional methods : theory and applications*, *Solid State Physics*,38, 135-221 (1984).
- [9] P. Honenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B 1* (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. 140*, 1133 (1965)
- [11] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, (1981).
- [12] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, (1980).
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C4*, 2064 (1980).
- [14] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjkon, KA.,Perderson, M.R., sigh, D.J. and F.Olhais, C.. *Phys. Rev. B46*, 6671. (1992).
- [15] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, 8822 (1986), *ibid*, 34, 7406 (1986).
- [16] A.D. Becke, *Phys. Rev. A 38*, 3098 (1988).
- [17] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemsitry* 1, 35 (1964).
- [18] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B 24*, 864
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [20] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602 (1927)
- [21] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B 12*, 3060 (1975).

- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [24] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [25] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [26] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [27] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [28] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [29] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [30] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [31] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [32] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [33] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

Chapitre III
Résultats et discussions

Table de matière

III.1. Détails de calcul	41
III.2 Propriétés structurales	42
III.3 Variation des propriétés structurales en fonction de la composition	46
III.3.1 Les alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$	46
III.3.2 L'alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$	47
III.4 L'énergie de formation des alliages quaternaires	49
III.5 Propriétés électroniques	49
III.5.1 Structure de bande	50
III.5.1.1 Les alliages binaires	50
III.5.1.2 Les alliages ternaires	51
III.5.1.3 Les alliages quaternaires	53
III.5.2 Densité d'état	55
III.6 Propriétés optiques	61
III.6.1 Constantes diélectrique	61
III.6.2 Indice de réfraction	63
III.6.3 Perte d'énergie	63
III.7 Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques ..	64
III.8 Conclusion.....	70
Références	71

III.1. Détails de calcul:

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW). La base de fonction d'onde utilisée est mixte, fonctions atomiques et ondes planes. Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de région, les sphères atomiques (dite sphères de muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères de muffin tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) tel que développé par Perdew, Burk et Ernzerhof[2] et l'approximation TB-mBJ. Ce code utilise les forces pour optimiser la structure. Les calculs périodiques des propriétés à l'espace k par des techniques de transformée de Fourier, utilisés dans les expansions à la fois des fonctions d'ondes électroniques et du potentiel généré par le noyau.

Afin de modéliser les alliages ternaires et quaternaires avec différentes compositions x et $y = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$, nous avons utilisé une cellule cubique avec huit atomes. La taille de la matrice a été définie avec un paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ égal à 8, où R_{mt} désigne le rayon minimal de la sphère dans la cellule unitaire, et K_{max} donne l'étendue du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane. Pour l'énergie de coupure entre les états de noyau et de valence, on a utilisé une valeur égale à $-6,0$ Ry, alors que la valeur l_{max} a été 10 pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques et la densité de charge a été élargie en série de Fourier Jusqu'à $G_{max} = 12$ (Ryd)^{1/2}. La convergence de l'énergie totale a été choisie comme 0,0001 Ry.

Les intégrales sur la zone de Brillouin sont prises jusqu'à 100 k points pour les composés binaires et 60 k points pour les alliages ternaires et quaternaires.

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) tel que développé par Perdew, Burk et Ernzerhof[2] ainsi que l'approximation du gradient généralisé celle que développée par Wu and Cohen [3] (WC-GGA)

, les résultats obtenus ont été ajustés en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[4]. Pour les propriétés électroniques, la structure de bande a été calculée en utilisant l'approche TranBlaha- modified Becke Johnson (TB-mBJ) avec la paramétrisation de Koller et al [5].

Les densités totales et partielles des états (DOS) ont été calculées. Pour le calcul du DOS, nous avons distingué les électrons Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Cd ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), Hg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) comme des électrons de cœur, bien que Zn ($3d^{10} 4s^2$), Cd ($4d^{10} 5s^2$), Hg ($4f^{14} 5d^{10} 6s^2$) and Te ($5s^2 5p^4$) les électrons de valence. Pour chaque configuration des alliages ternaires et quaternaires, la structure de bande, les constantes diélectriques et l'indice de réfraction ont été étudiés sous l'effet de la pression hydrostatique pour différentes valeurs ($P = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ GPa).

III.2 Propriétés structurales :

L'étape essentiel et la plus importante pour le développement des calculs des propriétés qui suivent, consiste à effectuer une optimisation de la structure afin de déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Nous avons donc, effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan[4] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{(B'_0-1)} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B'_0-1)} \quad (\text{III.1})$$

V : volume de la maille élémentaire

B_0 : module de compression

B'_0 : la dérivée première de B_0

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

B_0 représente Le module de compression, déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les figures III.1 et III.2 représentent les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés binaires et ternaires respectivement. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres structuraux des composés binaires et ternaires sont comparés avec des résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature et présentés dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement.

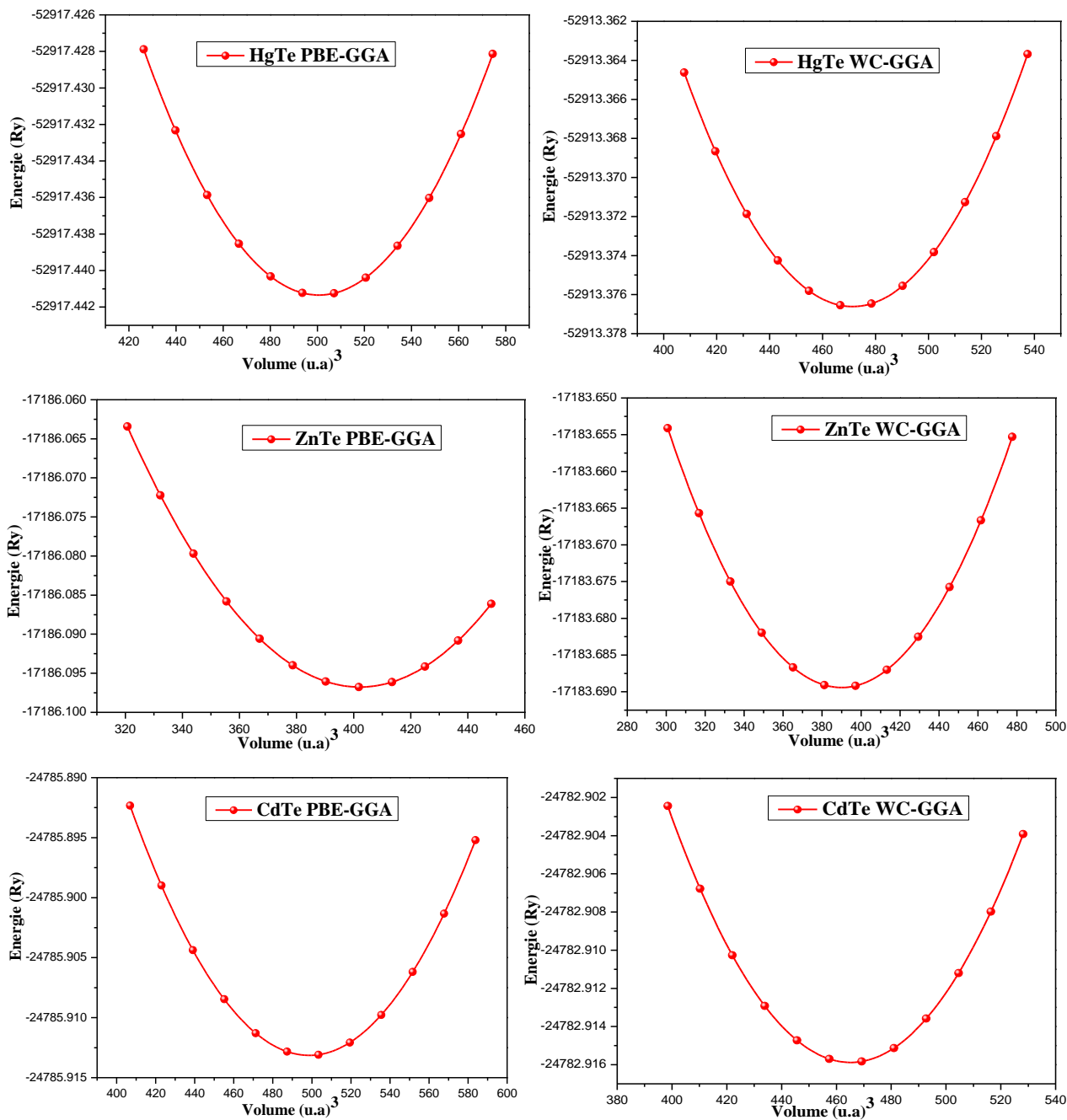


Figure. III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires

Composition x	paramètres	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	WC-GGA	théorique	expérimental
ZnTe	a/Å	6.1748	6.0682	6.101 ^a , 6.074 ^b , 6.198 ^c , 6.054 ^d , 6.042 ^f 5.97 ^g , 6.15 ^g , 6.158 ⁱ ,	6.103 ^b , 6.089 ^g , 6.102 ^j
	B/GPa	43.6541	50.2539	51.75 ^d , 47.7 ^e , 55.0 ^f , 52.21 ^g , 46.16 ^g ,	51 ^h , 50.50 ^j
	B'	4.5430	4.7677	47.70 ⁱ , 4.86 ^g , 4.70 ⁱ	4.70 ^h , 5.00 ^j
CdTe	a/Å	6.6141	6.4879	6.466 ^b , 6.421 ^s , 6.416 ^t	6.479 ^b , 6.467 ^s
	B/GPa	35.3860	42.1289		
	B'	4.9982	4.1733		
HgTe	a/Å	6.6385	6.5141	6.458 ^s , 6.461 ^a , 6.486 ^k , 6.52 ^l , 6.66 ^m , 6.53 ⁿ	6.492 ^s , 6.453 ^o , 6.46 ^p , 6.462 ^r , 6.4603 ^q
	B/GPa	35.5737	42.0112		42.3 ^q
	B'	4.7824	5.4946	46.20 ^l , 35.2 ^m , 47.1 ⁿ	

^aRef.[6], ^bRef.[7], ^cRef.[8], ^dRef.[9], ^eRef.[10], ^fRef.[11], ^gRef.[12], ^hRef.[13], ⁱRef.[10], ^jRef.[14], ^kRef.[15], ^lRef.[16], ^mRef.[17], ⁿRef.[18], ^oRef.[19], ^pRef.[20], ^qRef.[21], ^rRef.[22], ^sRef.[23], ^tRef.[24].

Tableau III.1. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés binaires **ZnTe**, **CdTe** et **HgTe**.

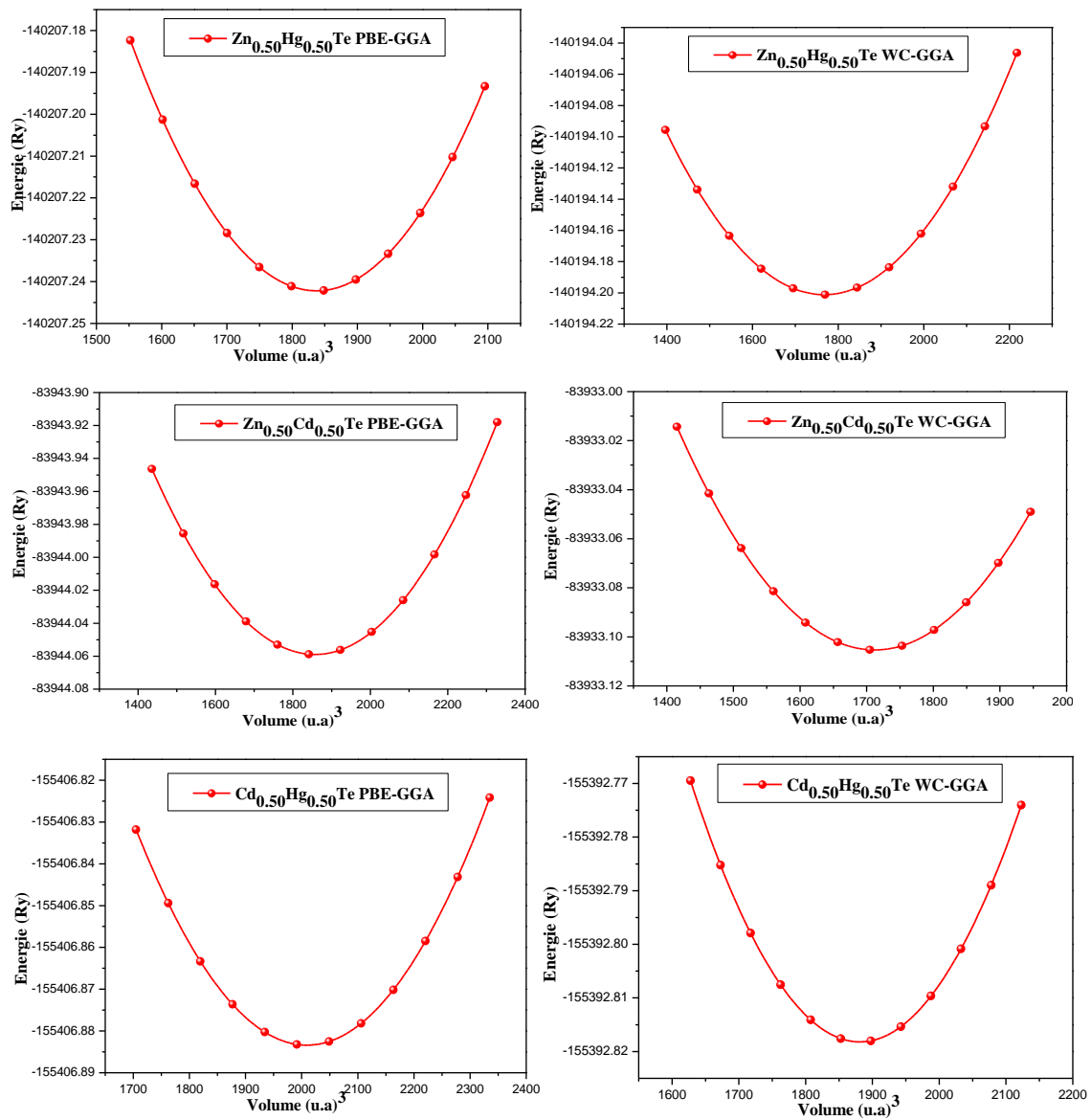


Figure. III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaires.

Composition x	paramètres	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	théorique	théorique	expérimental
Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te	a/Å	6.4257	6.2992	/	/
	B/GPa	38.3666	44.6877		
	B'	4.8450	4.3253		
Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te	a/Å	6.4503	6.3280	/	/
	B/GPa	37.8547	45.0842		
	B'	4.7658	4.9648		
Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te	a/Å	6.6281	6.5054	6.440 ^a	6.478 ^a
	B/GPa	35.0788	41.4975		
	B'	4.9627	5.2784		

^aRef.[23].

Tableau III.2. Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés ternaires.

III.3 Variation des propriétés structurales en fonction de la composition

III.3.1 Les alliages ternaires Zn_xCd_{1-x}Te, Zn_xHg_{1-x}Te et Cd_xHg_{1-x}Te

La différence peut être observée entre la valeur du paramètre de réseau du composé ZnTe ($a_0 = 6,17$ Å) et celle du composé HgTe ($a_0 = 6,63$ Å), bien qu'elles aient le même anion (Te), cette différence peut être expliquée par la différence du rayon atomique de l'atome Zn par rapport à celle de l'atome Hg, ce qui permet de noter que la diminution du paramètre de réseau dans les composés ternaires Zn_xCd_{1-x}Te, Zn_xHg_{1-x}Te et Cd_xHg_{1-x}Te (figures III.3, III.5, III.7), a une relation inverse avec l'augmentation de la composition x (zinc).

En opposition à la constante de réseau a_0 et en concordance avec la proportionnalité entre le module de compressibilité et les constantes de réseau : $B \propto V_0^{-1}$ [2625], le module de compressibilité augmente avec l'augmentation du Zinc (figures III.4, III.6, III.8).

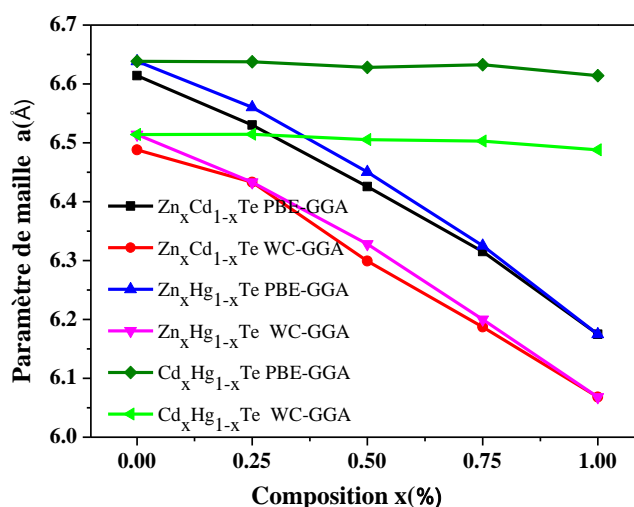


Figure III.3 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire Zn_xCd_{1-x}Te, Zn_xHg_{1-x}Te et Cd_xHg_{1-x}Te.

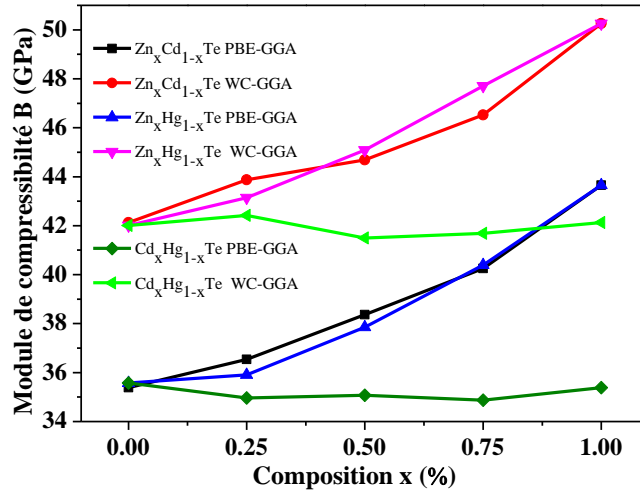


Figure.III.4 : La Variation du module de compressibilité(B) en fonction de la composition, x, de l'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$.

On peut observer une légère déviation par rapport à la loi de Vegard [26], l'origine physique de cette déviation devrait être principalement due à la différence du rayon atomique de l'atome de Zinc de celle des atomes Cd et Hg. Nous avons utilisé des fonctions polynomiales quadratiques pour ajuster les valeurs calculées, données comme suit :

$$a(x) = xa_{ZnTe} + (1-x)a_{HgTe} - x(1-x)b \quad (III.3)$$

$$a(x) = xa_{ZnTe} + (1-x)a_{CdTe} - x(1-x)b \quad (III.4)$$

$$a(x) = xa_{CdTe} + (1-x)a_{HgTe} - x(1-x)b \quad (III.5)$$

Où a_{ZnTe} , a_{CdTe} et a_{HgTe} , sont les paramètres de réseau des composés binaires $ZnTe$, $ZnTe$ et $CdTe$, respectivement, b représente le paramètre de courbure par rapport à la loi de Vegard.

Avec la même procédure utilisée précédemment, nous avons ajusté ces courbes par des fonctions quadratiques et les valeurs des paramètres de courbures ont été déduites. Les valeurs des paramètres pour tous les alliages ternaires sont résumés dans le tableau III.2

III.3.2 L'alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$

Pour les alliages quaternaires, les variations des paramètres de réseau et des modules de compressibilités par rapport aux compositions x et y sont résumés dans le Tableau III.3 et représentées sur les Fig. III.5 et III.6. Le comportement de nos alliages quaternaires triangulaire est dû à son ensemble de définition ($x + y \leq 1$) pour les compositions x et y, qui ne comprend que trois paires (x, y) : (0,25, 0,25), (0,25, 0,50) et (0,50, 0,25). Cette combinaison nous donne trois configurations possibles pour ce quaternaire : $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ et $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$.

Nous notons également la diminution de la constante du réseau avec l'augmentation de la composition de zinc et une diminution avec l'augmentation de la fraction de cadmium, inversement pour le module de compressibilité, ce qui confirme la relation de proportionnalité entre le module de

compressibilité et les constantes de réseau, ces variations sont clairement dues au rayon atomique de zinc et le cadmium.

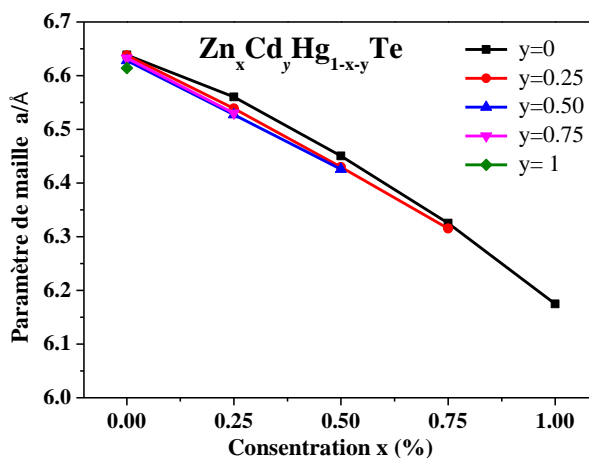


Figure.III.5 : La Variation du paramètre de maille (a) en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$

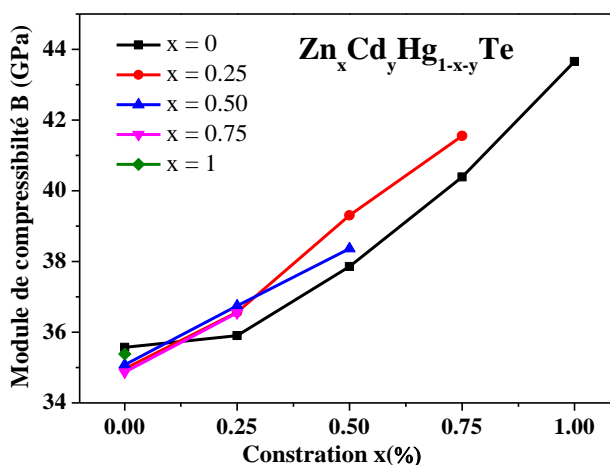


Figure.III.6 : La Variation du module de compressibilité(B), en fonction de la composition, x et y, de l'alliage quaternaire $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$.

Composition x	Paramètres	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	WC-GGA	théorique	expérimental
$Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$	a/Å	6.5347	6.4153		
	B/GPa	37.0840	44.1270	-	-
	B'	5.2008	5.0504		
$Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$	a/Å	6.5405	6.4057		
	B/Gpa	36.2719	43.9484	-	-
	B'	4.9604	4.9432		
$Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$	a/Å	6.4391	6.3108		
	B/Gpa	38.3709	46.5526	-	-
	B'	5.1052	4.9244		

Tableau III. 3 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (Gpa) pour le composé quaternaire $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$.

III.4 L'énergie de formation des alliages quaternaires :

Nous avons calculé l'énergie de formation $E_{\text{form}}(x, y)$ de l'alliage quaternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ en utilisant l'équation suivante :

$$E_{\text{form}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = E_{\text{ZnCdHgTe}}(x, y) - xE_{\text{ZnTe}} - yE_{\text{CdTe}} - (1-x-y)E_{\text{HgTe}} \quad (\text{III.6})$$

Où E_{ZnTe} , E_{CdTe} et E_{HgTe} sont les énergies totales des composés binaires correspondants.

La variation de l'énergie de formation est représentée dans un contour graphique Figure. III.7 . Il est clair que la formation de notre alliage a plus de chance quand la concentration de cadmium est de 30%, tandis que, le matériau formé dans la zone sombre c'est le matériau le plus stable, cependant, les énergies obtenues sont négatives pour toutes les concentrations, ce qui signifie que notre alliage quaternaire peut être formé pour toutes les compositions considérées.

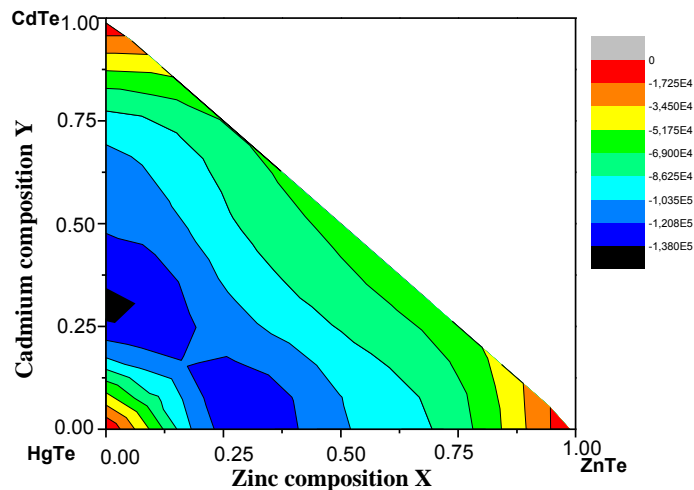


Fig. III.7 : Contour de l'énergie de formation calculée en fonction de la composition en cadmium y et en zinc x , des solutions solides quaternaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$.

III.5 Propriétés électroniques

Dans cette section, les structures de bande d'énergie et les densités d'états ont été calculées pour étudier les propriétés électroniques des composés binaires et leurs alliages ternaires et quaternaires relatifs; pour une large gamme de matériaux, l'approximation du gradient généralisé (GGA) donne des résultats extrêmement utiles dans les propriétés structurales, mais il est connu qu'elle sous-estime les énergies de gap dans les propriétés structurales de la plupart des semi-conducteurs et conduit à une prédiction incorrecte en comparaison avec les résultats expérimentaux, à cet égard, nous avons utilisé l'approche modifiée TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson) [5], qui donne des résultats de bande interdite très améliorés pour une variété de matériaux, y compris les semi-conducteurs.

III.5.1 Structure de bande

III.5.1.1 Les alliages binaires

La figure III.8 représente les structures de bandes pour les composés binaires ZnTe, HgTe, et CdTe à partir de cette figure, on note que les composés considérés sont des semi conducteurs, avec une bande interdite de nature directe pour les trois composés.

Les valeurs calculées des énergies de gap directe et indirecte pour les matériaux binaires sont listées dans le tableau III.4 pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par différentes méthodes, il est clair que nos résultats présentent un excellent accord avec celles disponibles dans la littérature.

Composés binaires	Energies de gap (eV)	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	GGA-mBJ	Théorique	Expérimental
ZnTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ $E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.07277 2.50915	2.13861 2.92939	2.35 ^a , 2.10 ^c , 1.01 ^d , 1.57 ^d , 2.283 ^f , 2.26 ^g , 2.23 ^h , 2.28 ^h , 1.012 ⁱ	2.28 ^c , 2.23 ^j , 2.26 ^c , 2.38 ^k , 2.34 ^m , 2.18 ^p
CdTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ $E_{\Gamma \rightarrow X}$	0.49776 2.61829	1.54131 3.26162	1.39 ^c , 0.622 ^r	1.43 ^a , 1.56 ^c , 1.645 ^s , 1.6063 ^s 1.606 ^t
HgTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$ $E_{\Gamma \rightarrow X}$	-0.02075 1.89822	0.00000 2.33412	-0.18 ^a , -0.3 ^{b,e} , -0.141 ^o	0.303 ⁿ , -0.303 ^t

^aRef.[6], ^bRef.[27], ^cRef.[7], ^dRef.[8], ^eRef.[28], ^fRef.[29], ^gRef.[30], ^hRef.[31], ⁱRef.[32], ^jRef.[33], ^kRef.[34], ^lRef.[35], ^mRef.[36], ⁿRef.[37], ^oRef.[38], ^pRef.[39], ^rRef.[23], ^sRef[40]. ^tRef[41]

Tableau III.4. Les énergies de gap direct et indirect des composés binaires.

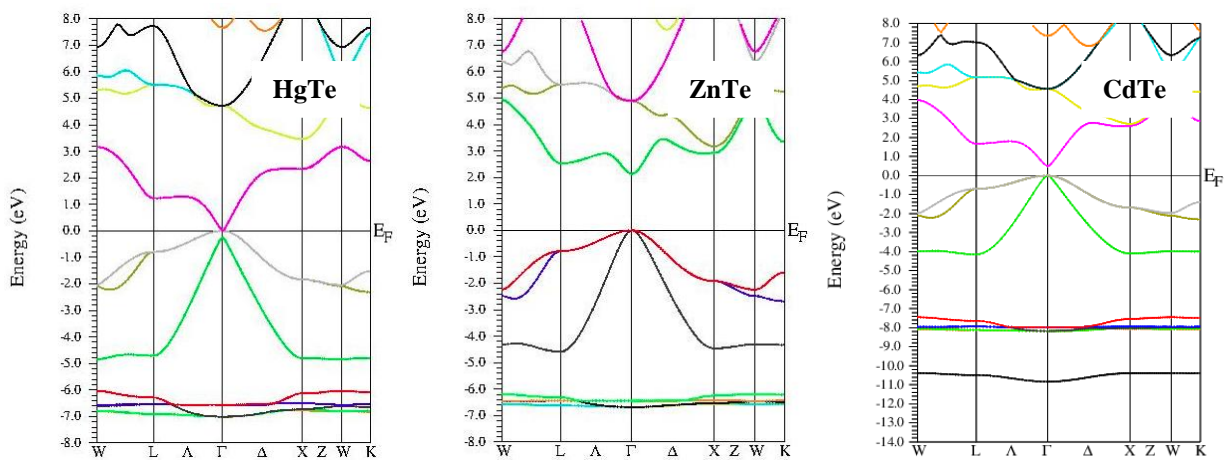


Fig.III.8 : Structures de bandes des alliages binaires

III.5.1.2 Les alliages ternaires

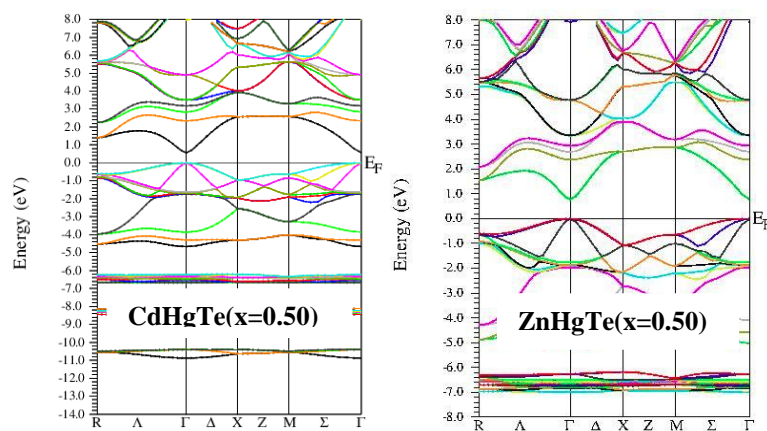
La structure de bande a été aussi calculé pour les alliages ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$, pour les différentes concentrations $x = (0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00)$ ou un prototype pour une concentration égal à 0.50 est montré sur la figure III.9, les valeurs obtenues des énergies de la bande interdite sont résumées dans le tableau III.5.

Nous avons représenté les variations des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la composition x des alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$ dans la figure III.10. Les résultats obtenus montrent que nos alliages ternaires ont une de bande interdite de type direct suivant toute l'intervalle de composition x , ce qui définit l'importance de ces matériaux dans la technologie optoélectronique.

Composés ternaires	Energies de gap (eV)	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	GGA-mBJ	Théorique	Expérimental
$Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.65705	1.69656		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.70880	3.33082		
$Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.24213	0.77311		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.48551	2.70270		
$Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00000	0.57189	0.004 ^a	0.592 ^a
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.18173	2.56803		

^a Ref[40].

Tableau III.5. Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaire



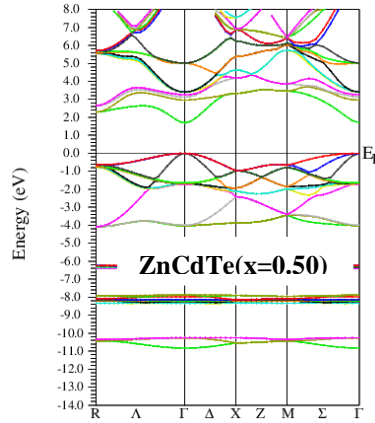


Fig. III.9 : Structures de bandes des alliages ternaires.

De plus, les valeurs calculées des énergies de bande interdite ont été ajustées par des fonctions polynômiales quadratiques, où les facteurs de courbures des énergies de bande interdite directe sont égaux à - 0.002, 0.927 and 0.640 pour $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$ respectivement. Les équations des courbes ajustées sont les suivantes :

pour $Zn_xCd_{1-x}Te$

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.53322 + 0.61256x - 0.00298 x^2 \quad (III.7)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.20777 - 0.86581x + 0.63373 x^2 \quad (III.8)$$

pour $Zn_xHg_{1-x}Te$

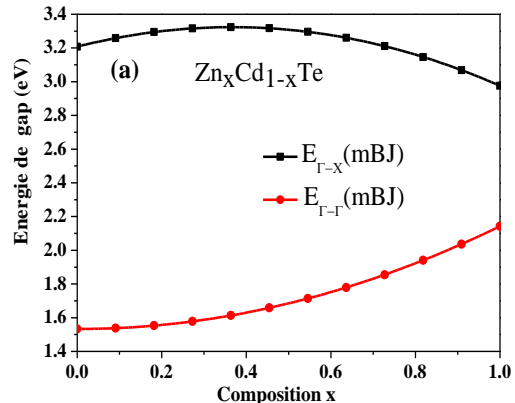
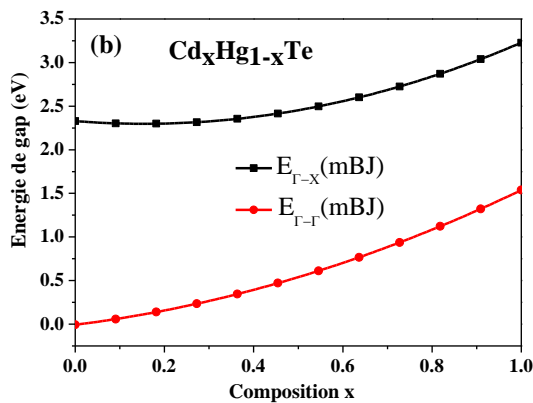
$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -0.01398 + 1.23395x + 0.92769 x^2 \quad (III.9)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.27237 - 0.22390x + 0.93667 x^2 \quad (III.10)$$

pour $Cd_xHg_{1-x}Te$

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -0.00742 + 0.90431x + 0.64091 x^2 \quad (III.11)$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 2.32895 + 1.30019x - 0.40045 x^2 \quad (III.12)$$



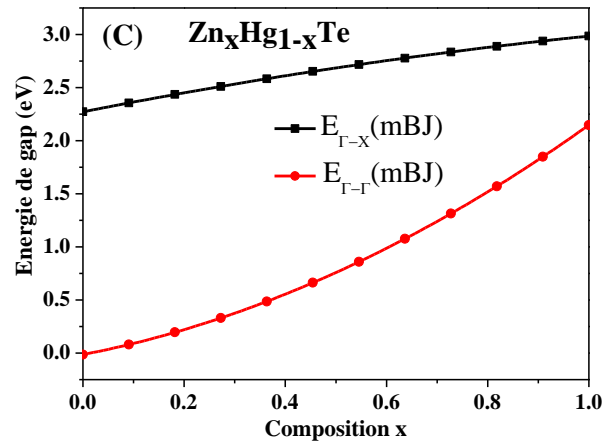


Fig. III.10 : La variation des énergies de bande interdite direct et indirect en fonction de la concentration x des alliages ternaires.

III.5.1.3 Les alliages quaternaires

D'autre part, la structure de bande électronique des alliages quaternaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ a été également calculée, un prototype pour la concentration ($x=0.25, y=0.50$) est présenté sur la figure III.11. Il est clair que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de caractère directe d'environ 0.67689 eV, 1.07493 eV et 1.20426 eV pour $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.50}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.50}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0.50}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ respectivement. Le tableau III.6 récapitule les valeurs calculées des énergies de gap qui ont été ensuite représentées graphiquement en fonction des compositions x et y sur la figure III.12

Pour l'alliage $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$, Les figures montrent le comportement non linéaire du gap direct et indirecte, avec une augmentation du gap direct par rapport à la composition, à une composition fixe en cadmium, le gap direct augmente avec l'augmentation de zinc (composition x), tandis que le gap indirect augmente avec l'augmentation de la composition y . La valeur la plus basse observée est de 0,00 eV, ce qui correspond à l'alliage binaire HgTe. La valeur la plus élevée est égale à 2.13861 eV et correspond au composé binaire CdTe.

Il est important de noter que nous n'avons pas trouvé de travaux antérieurs dans la littérature concernant les alliages triangulaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ quaternaires (propriétés électroniques), faisant de ce travail une première prédiction à vérifier par des futures études expérimentales et théoriques.

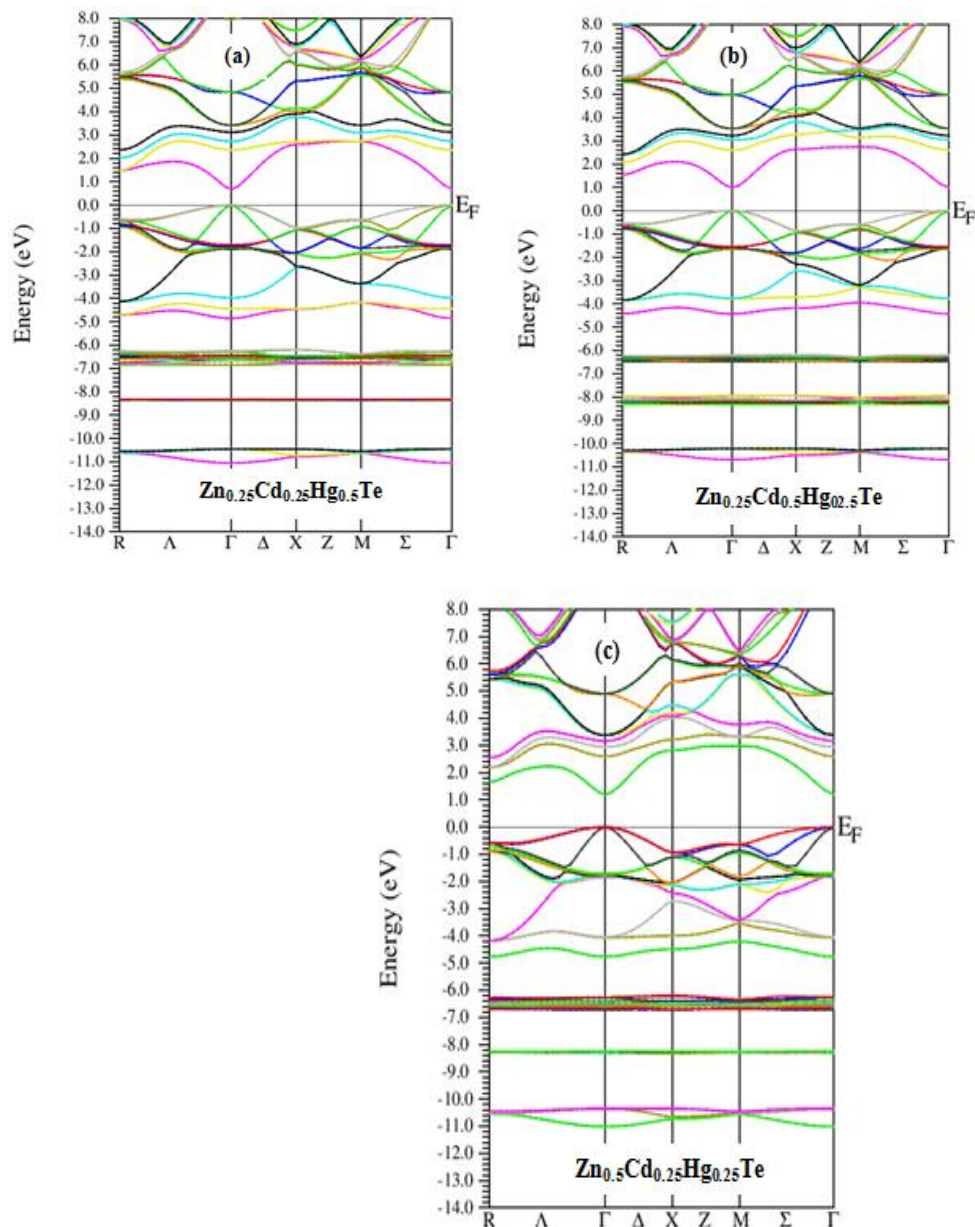


Fig III.11. Structure de bande pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$.

Composés quaternaires	Energie de gap (eV)	Nos calculs		Autres calculs	
		PBE-GGA	GGA-mBJ	Théorique	Expérimental
$Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00000	0.67689		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.12728	2.59352	-	-
$Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.17472	1.07493		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.20880	2.68488	-	-
$Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.25662	1.20426		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.33724	2.81977	-	-

Tableau III.6. Les énergies de gap direct et indirect des alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$.

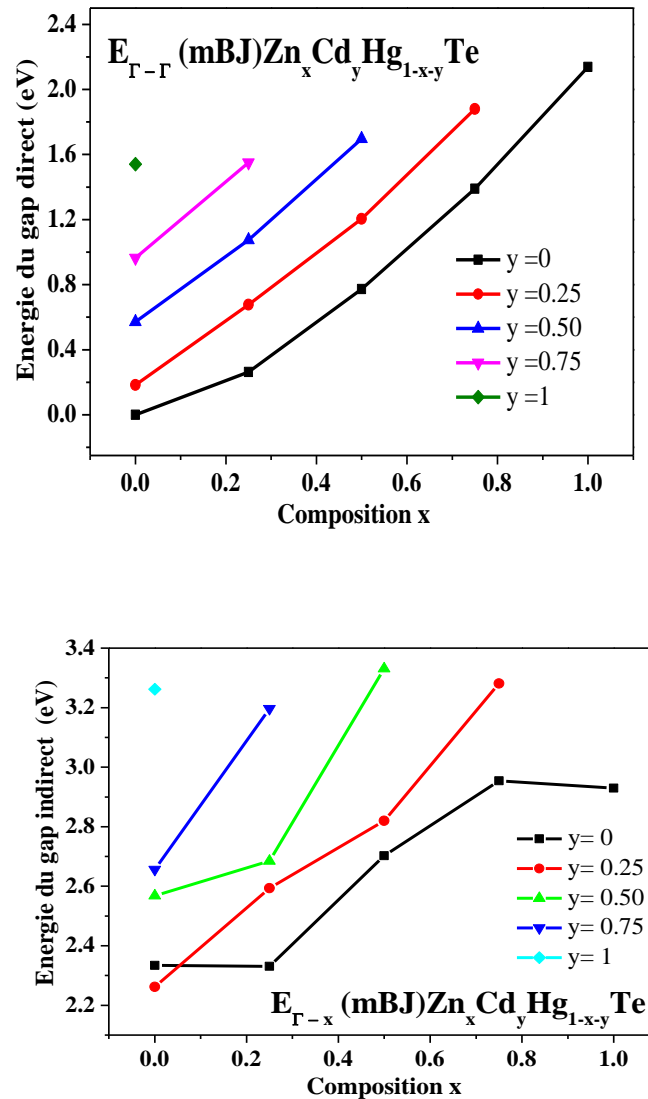


Fig. III.12 : L'évolution des énergies de gap direct et indirect en fonction des concentrations x et y pour l'alliage quaternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$.

III.5.2 Densité d'états

Pour confirmer les structures de bande calculées, nous avons calculé la densité d'état total et partiel de chaque composé, binaire, ternaire et quaternaire.

La densité d'états nous indique combien d'états par unité d'énergie existent à proximité d'un certain niveau d'énergie. Cela peut être calculé à partir des orbitales Kohn-Sham [42]. La Figure.III.13-a-b montre les densités totales et partielles des états des alliages HgTe et ZnTe respectivement. la bande de valence comprend deux régions : la première région et la deuxième région de bande de valence est divisé en deux région gauche et droit. Pour le composé HgTe la première région de l'énergie -7,02 eV à -5,93 eV, les états 5d-Hg et 5p Te sont dominants, la deuxième région de bande de valence est

divisée en deux régions : la région gauche de l'énergie -5,17 eV à -2,58 eV, est un mélange de l'état 6s-Hg et 5p-Te, La région droite est dominée par le 5p-Te avec une petite contribution de 5p-Hg. Pour le composé ZnTe la première région de l'énergie - 6,87 à -6,22 eV, l'état 3d-Zn est dominée avec une petite contribution pour 5p-Te, la deuxième région de bande de valence est divisée en deux régions : la région gauche de l'énergie -2,58 eV et -5,05 eV, est un mélange de l'état 4s-Zn, 5p-Te, La région droite est dominée par le 5p-Te et 3p-Zn.

La figure III-14-c présentent le DOS total et partiel pour $\text{Zn}_{0,25}\text{Hg}_{0,75}\text{Te}$. La bande de valence est divisée en deux régions qui sont: la première région des bandes de valence de l'énergie de -6,76 eV à -5,81 eV est dominée de Zn-4d, Hg-5d avec une petite contribution de 5p-Te. Pour la deuxième région est divisée en deux régions de bandes de valence: la région gauche de l'énergie de -4,88 eV à -2,24 eV provient de Hg-6s et une petite contribution d'un mélange Zn-4s, Te-5p. Alors que la région droite à l'énergie de -2,24 eV est essentiellement dominée par Te-5p, Hg-5p. La bande de conduction est dominée par 4s-Zn, 3p-Zn et 6s-Hg, 5p-Hg, 4f-Hg et 5p-Te, 4d-Te pour $\text{Zn}_{0,25}\text{Hg}_{0,75}\text{Te}$.

Nous avons calculé les densités totales et partielles des états quaternaires $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,25}\text{Hg}_{0,5}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,5}\text{Hg}_{0,25}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,25}\text{Hg}_{0,25}\text{Te}$ pour compléter les propriétés électroniques; nos résultats sont tracés sur la figure III-15, la bande de valence est divisée en trois régions, les premières régions proviennent de Cd- 4d où la deuxième région est dominée par le Zn-3d et Hg-5p avec une petite contribution du Te-5p . La troisième région est divisée en deux régions: la région de gauche résulte des contributions de Hg-6s et Zn-4 avec un petit mélange de Te-5p et Cd-5s, la région de droite est dominée par Te-5p et une petite contribution du Zn-3p et du Cd-4p. La bande de conduction résulte d'un mélange Zn-4s, Zn-3p, Cd-5s, Cd-4p, Hg-6s, Hg-5p, Te-5s et Te-5p avec une petite contribution des états Te-4d. Pour ces trois quaternaires, nous avons observé une contribution constante de la même orbitale avec une variation de la tendance ascendante selon les valeurs de x et y.

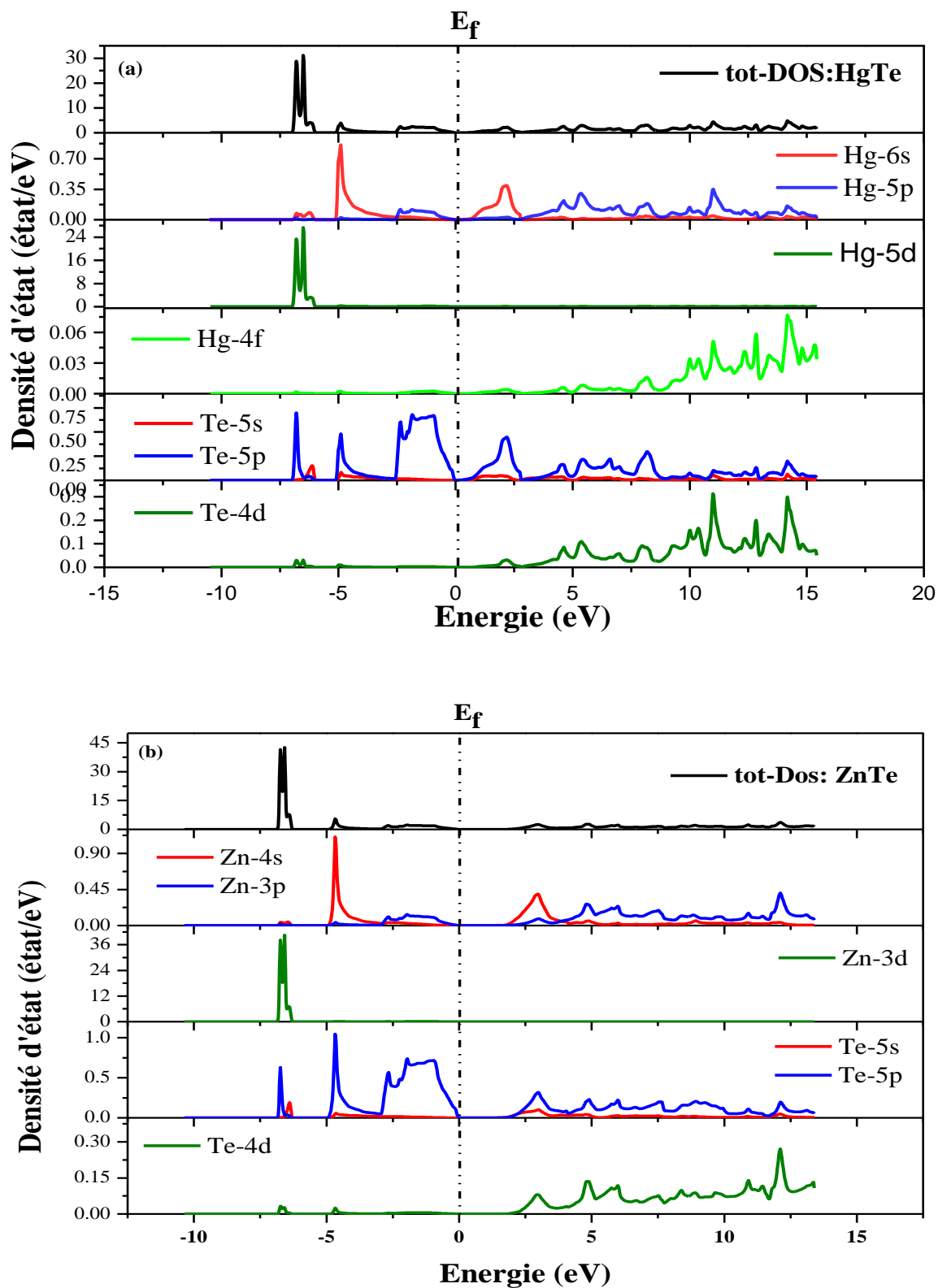


Fig. III.13 : Densité d'état électronique des alliages binaires.

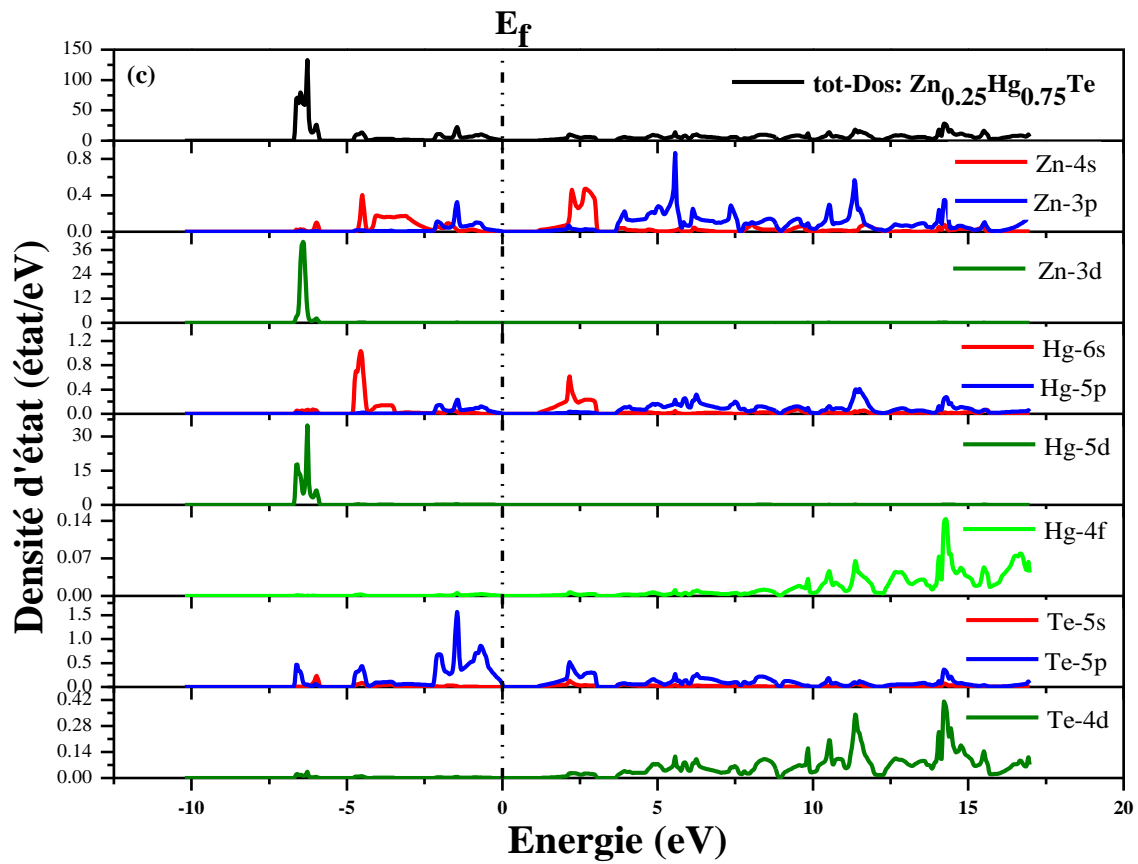
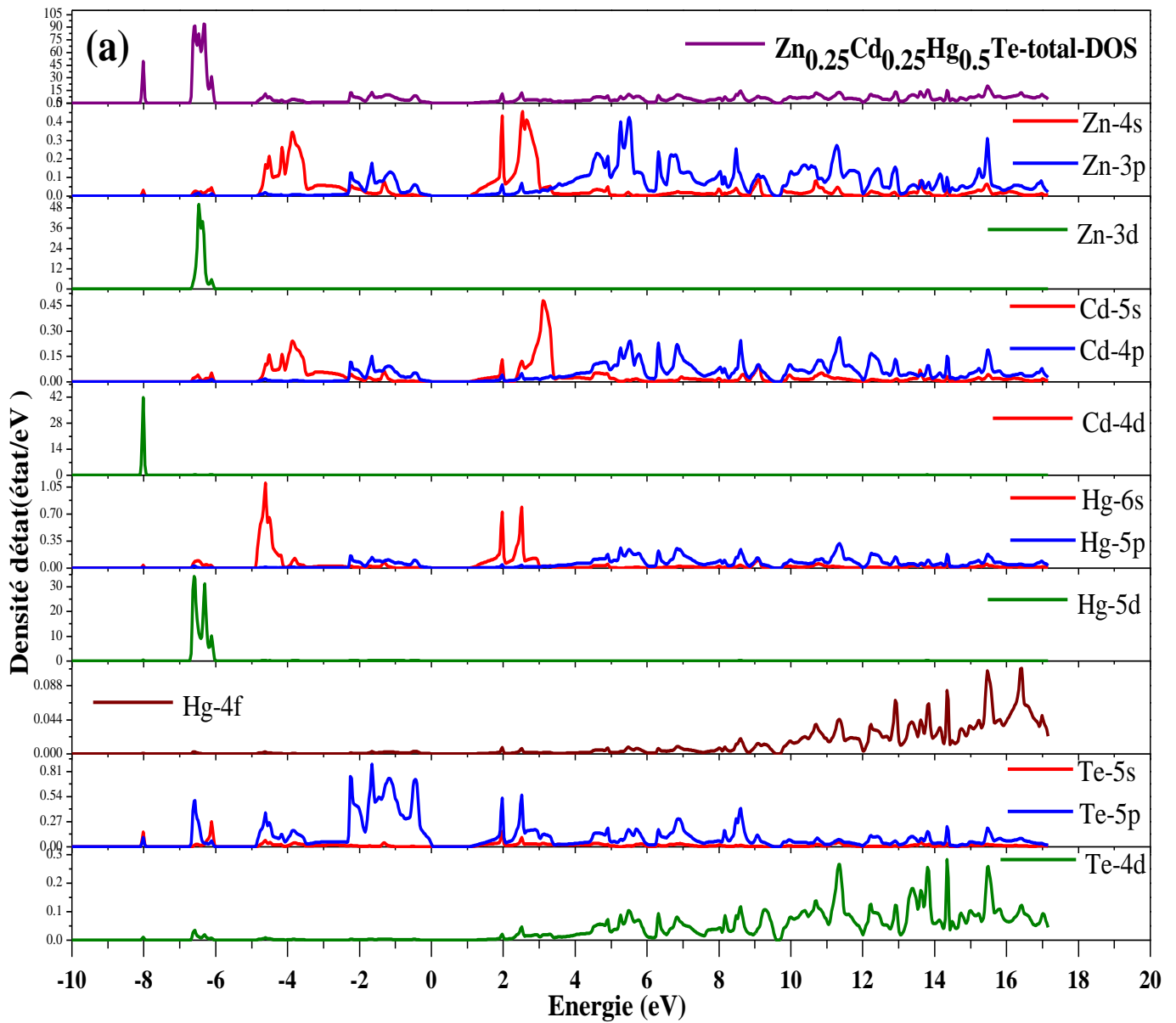
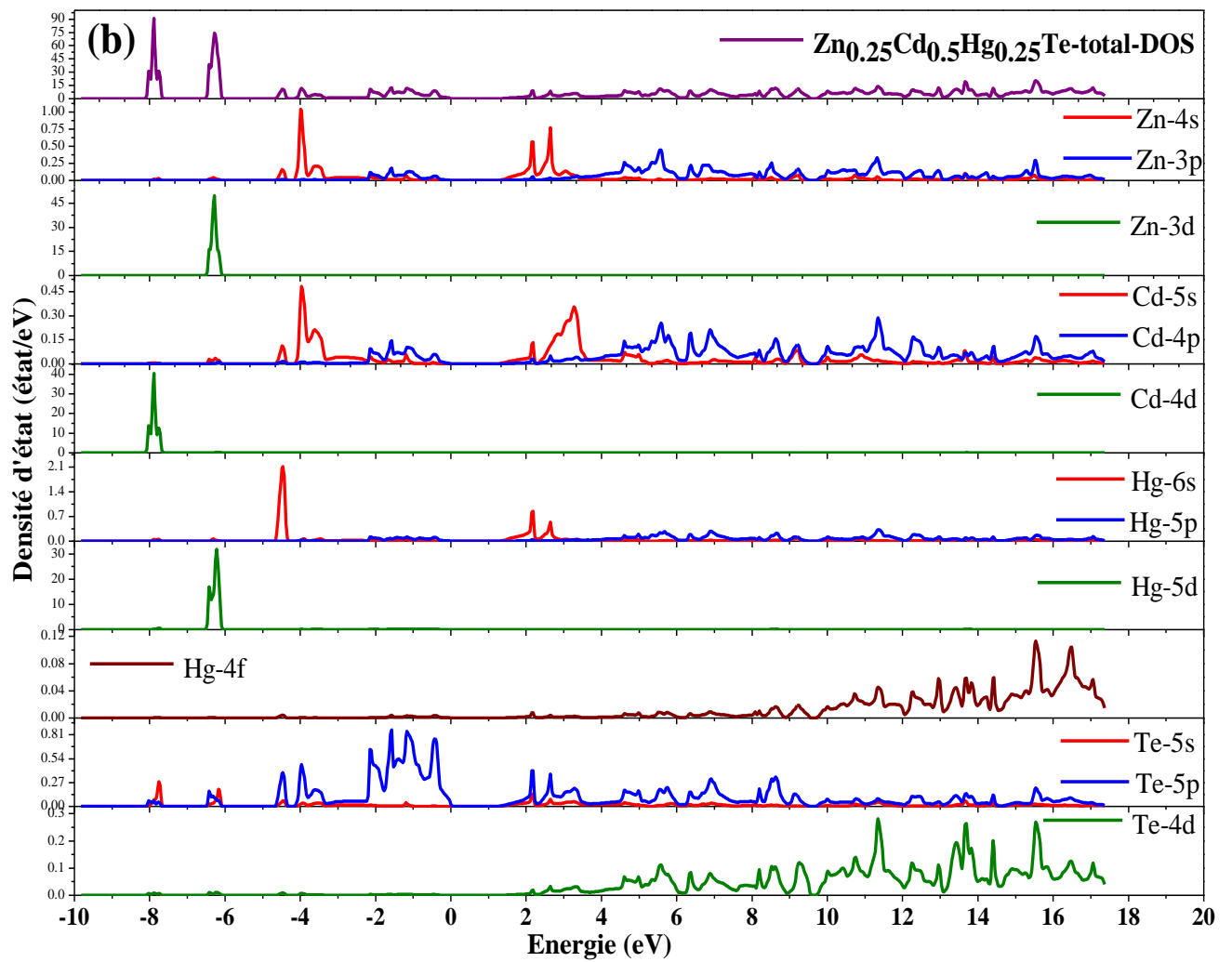


Fig. III.14 : Densité d'état électronique des alliages ternaires





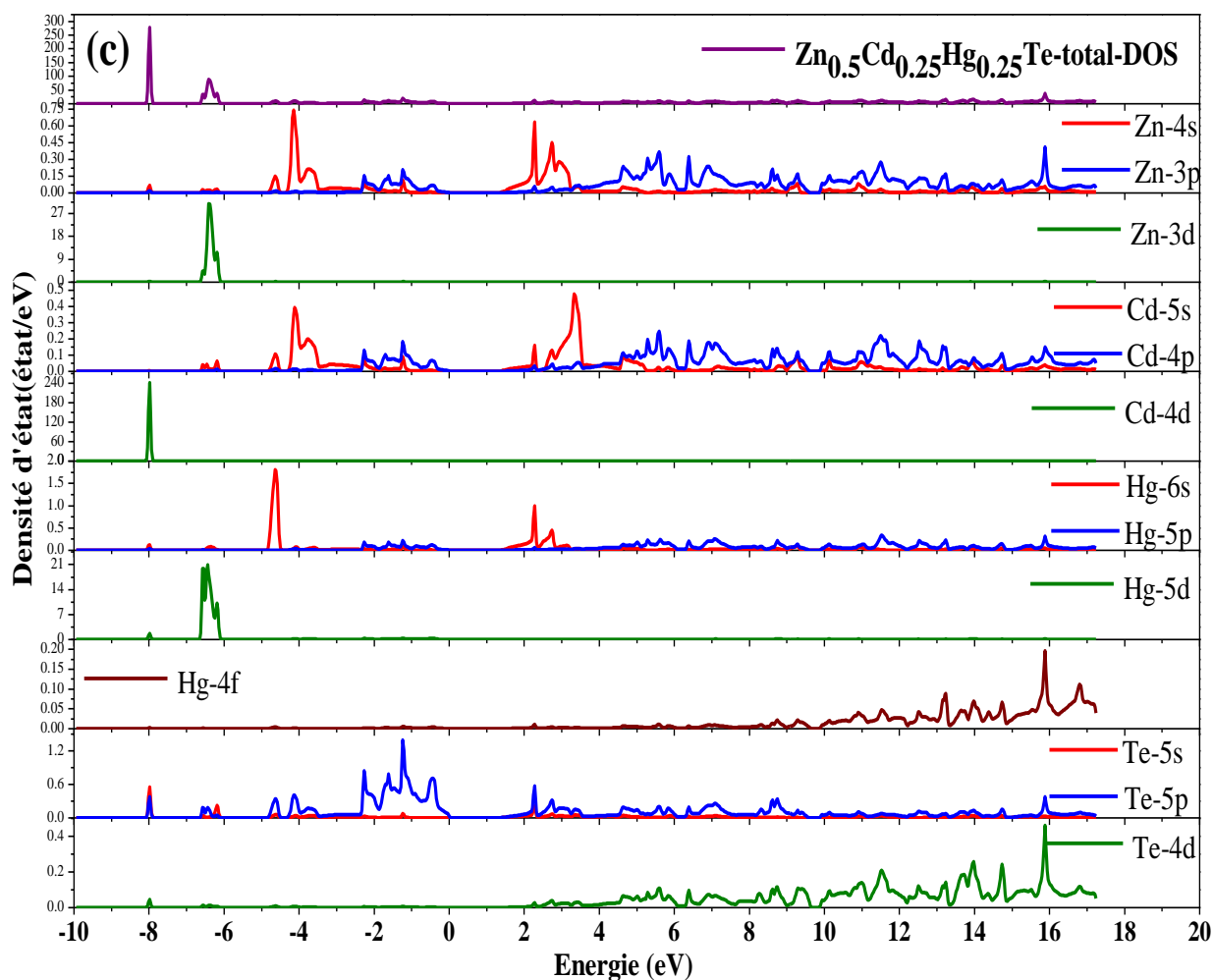


Fig. III.15 : Densité d'état électronique des alliages quaternaires

III.6 Propriétés optiques

III.6.1 Constantes diélectriques

Dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique représentée sur la Fig.III.16, l'absorption des matériaux est visible dans les pics principaux autour de 20.47, 18.17 et 10.05, correspondant aux énergies d'environ 2.35 eV, 3.68 eV et 4.58 eV, respectivement. Ces pics peuvent appartenir à la transition électronique directe du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, ce qui est connu comme le bord d'absorption fondamental. Dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour les composés considérés représentées sur la même Figure, des pics majeurs à faible énergie situés à environ de 1.1 eV et une diminution avec l'augmentation de l'énergie, avec l'apparition de quelques petits pics.

Composés	FP-LAPW $n(\omega=0)$	Herve-Vandam $n(\omega=0)$	Ravindra $n(\omega=0)$	Reddy $n(\omega=0)$	Moss $n(\omega=0)$	Kumar $n(\omega=0)$	Penn $n(\omega=0)$
$Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$	$n=3.11593$ $\epsilon =9.7090$	3.88	3.58	4.71	3.44	3.82	3.1
$Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$	$n=2.93110$ $\epsilon =8.5913$	3.6	3.33	3.84	3.1	2.89	2.89
$Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$	$n=2.93646$ $\epsilon =8.6227$	3.08	3.25	3.68	2.98	3.17	2.82

Tableau III.7. L'indice de réfraction pour les alliages quaternaires

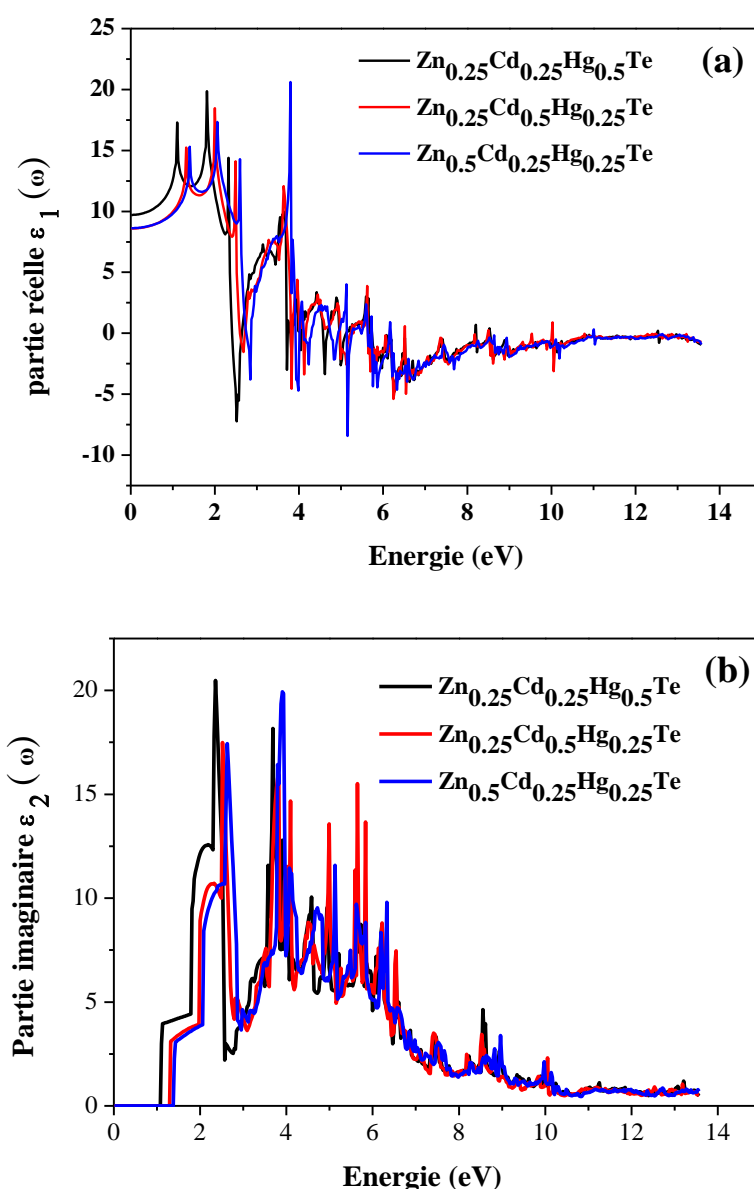


Fig. III.16 : Constante diélectrique, partie réel et imaginaire des alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ pour les différentes concentrations x et y.

III.6.2 Indice de réfraction

La figure III.17 représente les courbes de variation d'indice de réfraction $n(\omega)$ de l'alliage quaternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ pour toutes les concentrations x et y . Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ ont été calculées en utilisant la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ et montrent un excellent accord avec les valeurs calculées à l'aide des différents modèles présentés dans les équations 7-14 (chapitre I). Les valeurs calculées sont résumées dans le tableau III.7.

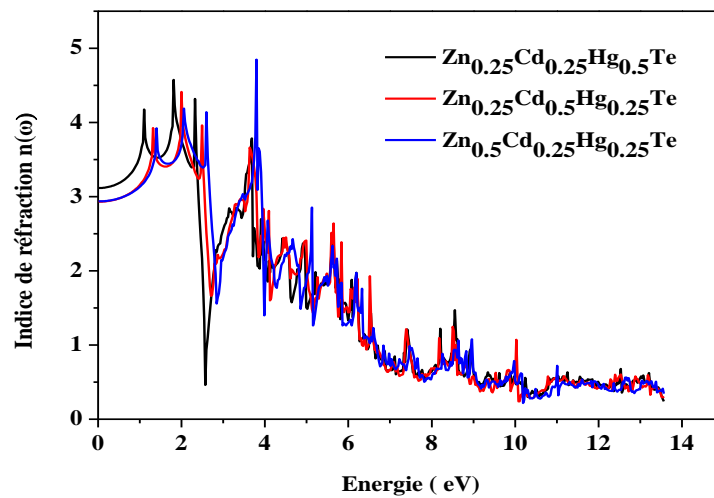


Fig. III.17 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie, pour les alliages quaternaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ pour les différentes concentrations x et y .

III.6.3 Perte d'énergie

De plus, les spectres de la fonction de perte pour les alliages quaternaires $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.50}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.50}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0.50}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ ont été calculés et présentés sur la figure III.18. Globalement, les constantes optiques des alliages quaternaires changent légèrement avec les compositions de zinc et de cadmium. Les spectres de la fonction de perte décrivent la perte d'énergie d'un électron rapide traversant les alliages. On observe à partir de la figure que pour un photon dont l'énergie est inférieure à l'écart de bande du composé considéré, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune diffusion ne se produit. Les pics à environ 2.7, 8.14, 10.78 et 12.39 pour les trois quaternaires, dans la fonction de perte sont des pics de résonance plasmatique et sont les points de la transition d'un caractère métallique au diélectrique.

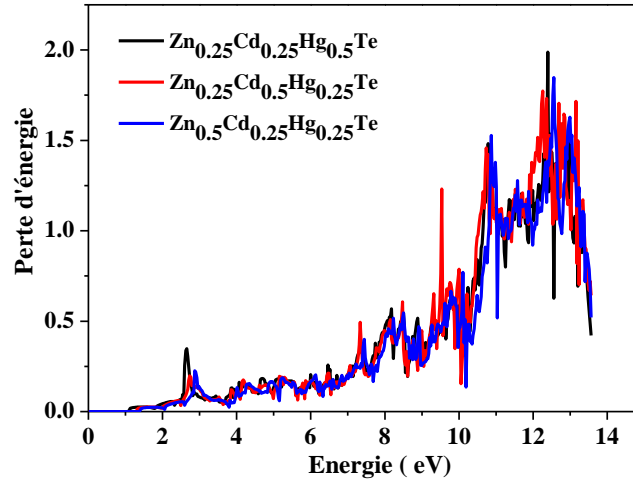


Fig. III.18 : Perte d'énergie pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$.

III.7 Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques et optiques

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de celui-ci sous l'effet de perturbations externes telles que : pression, température, champ électrique, champ magnétique, ...etc. Dans notre étude nous avons choisi la pression hydrostatique comme interaction extérieure, nous avons donc étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques précisément sur le gap énergétique ainsi sur les propriétés optiques tel que la constante diélectrique, l'indice de réfraction et la perte d'énergie (loss energy).

Nous avons d'abord calculé les valeurs des constantes de réseau en fonction de la pression à P égal à 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa en utilisant la formule ci-dessous [43]:

$$a(P) = a(0) \left[1 + \left(\frac{B'}{B} \right) P \right]^{(-1/3B)^2} \quad (III.13)$$

Où B est le module de compressibilité, B' est la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression et a(P) est le paramètre du réseau à la pression P. En suite nous avons calculé la structure de bande des alliages quaternaires sous l'effet de la pression hydrostatique pour les différentes compositions (x, y) en utilisant l'approche TB-mBJ, après cela, nous avons calculé les énergies de gap direct et indirect, les résultats obtenus ont été résumés dans le tableau III.8 et tracés en fonction de la pression dans la figure III.19.

A partir de cette figure, on observe un déplacement vers le haut des énergies de bande interdite directe $E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ mais pour la bande indirecte $E(\Gamma \rightarrow X)$ on observe une augmentation à la pression 0,5 et 10Gpa après il ya une diminution lorsque la pression hydrostatique appliquée augmente, ce qui est probablement dû à la diminution de la constante de réseau par la pression.

Nous avons adapté nos résultats à une fonction quadratique donnée dans la formule empirique[43] :

$$E_g = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \quad (\text{III.14})$$

Où $E_g(0)$ représente l'énergie de la bande interdite à pression nulle, P est la pression en GPa, α et β sont respectivement les coefficients de pression du premier et du deuxième ordre. Les équations des courbes ajustées sont les suivantes :

pour $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 0.68947 + 0.05639 P - 9.70314 \times 10^{-4} P^2 \quad (\text{III.15})$$

$$E_{\Gamma-X} = 2.61421 + 0.01775 P - 8.81814 \times 10^{-4} P^2 \quad (\text{III.16})$$

pour $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 1.08672 + 0.06098 P - 0.00125 P^2 \quad (\text{III.17})$$

$$E_{\Gamma-X} = 2.7073 + 0.02173 P - 9.80464 \times 10^{-4} P^2 \quad (\text{III.18})$$

pour $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 1.21556 + 0.06659 P - 0.00152 P^2 \quad (\text{III.19})$$

$$E_{\Gamma-X} = 2.84736 + 0.00781 P - 6.55486 \times 10^{-4} P^2 \quad (\text{III.20})$$

Pression hydrostatique P (GPa)							
Composition x	Energie de gap (eV)	0	5	10	15	20	25
Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.67689	0.96806	1.15985	1.30685	1.41823	1.50204
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.59352	2.71469	2.71088	2.66407	2.59855	2.52218
Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.07493	1.38035	1.57363	1.71152	1.79579	1.83831
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.68488	2.82804	2.83446	2.79378	2.72980	2.65475
Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.20426	1.52837	1.73471	1.86472	1.92817	1.94191
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.81977	2.91191	2.88288	2.77235	2.73180	2.64962

Tableau III.8. Energies de gap directe et indirecte des alliages quaternaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ sous pression hydrostatique.

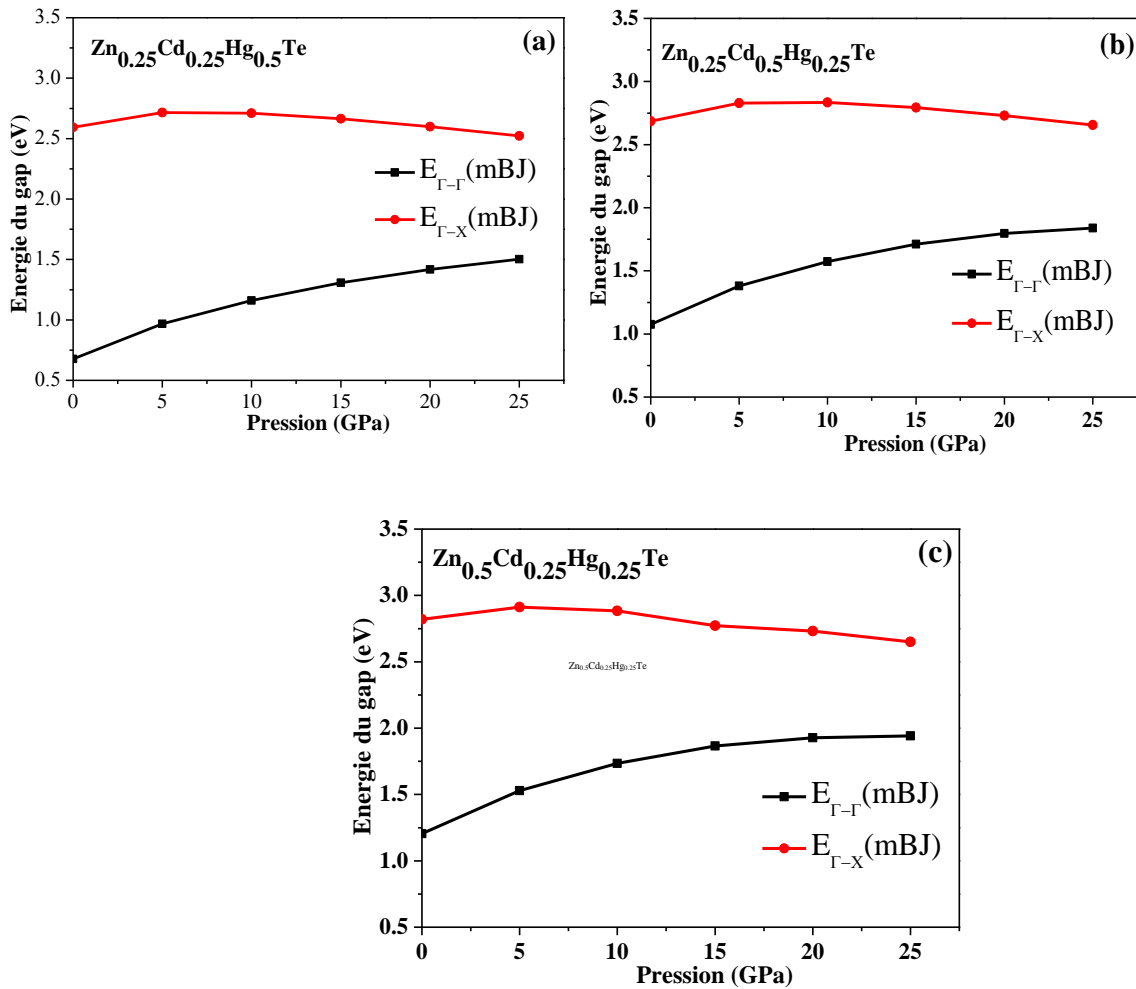


Fig. III.19 : Energie du gap directe et indirecte en fonction de la pression des composés :

(a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$.

Nous avons rapporté sur les propriétés optiques sous différentes valeurs de pression pour les alliages quaternaires. Les fonctions diélectriques en fonction de l'énergie des photons et le comportement des indices de réfraction ainsi que l'énergie perdue à différentes pressions hydrostatiques ont été étudiés.

La Figure III.20 représente la fonction diélectrique de l'alliage quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ pour différentes compositions (x, y) à pression hydrostatique égale à 0, 10 et 20 GPa. On peut voir la similarité des spectres de la fonction diélectrique sous différentes valeurs de pression, à l'exception d'un léger décalage expliqué par l'effet de la pression sur les énergies de bandes.

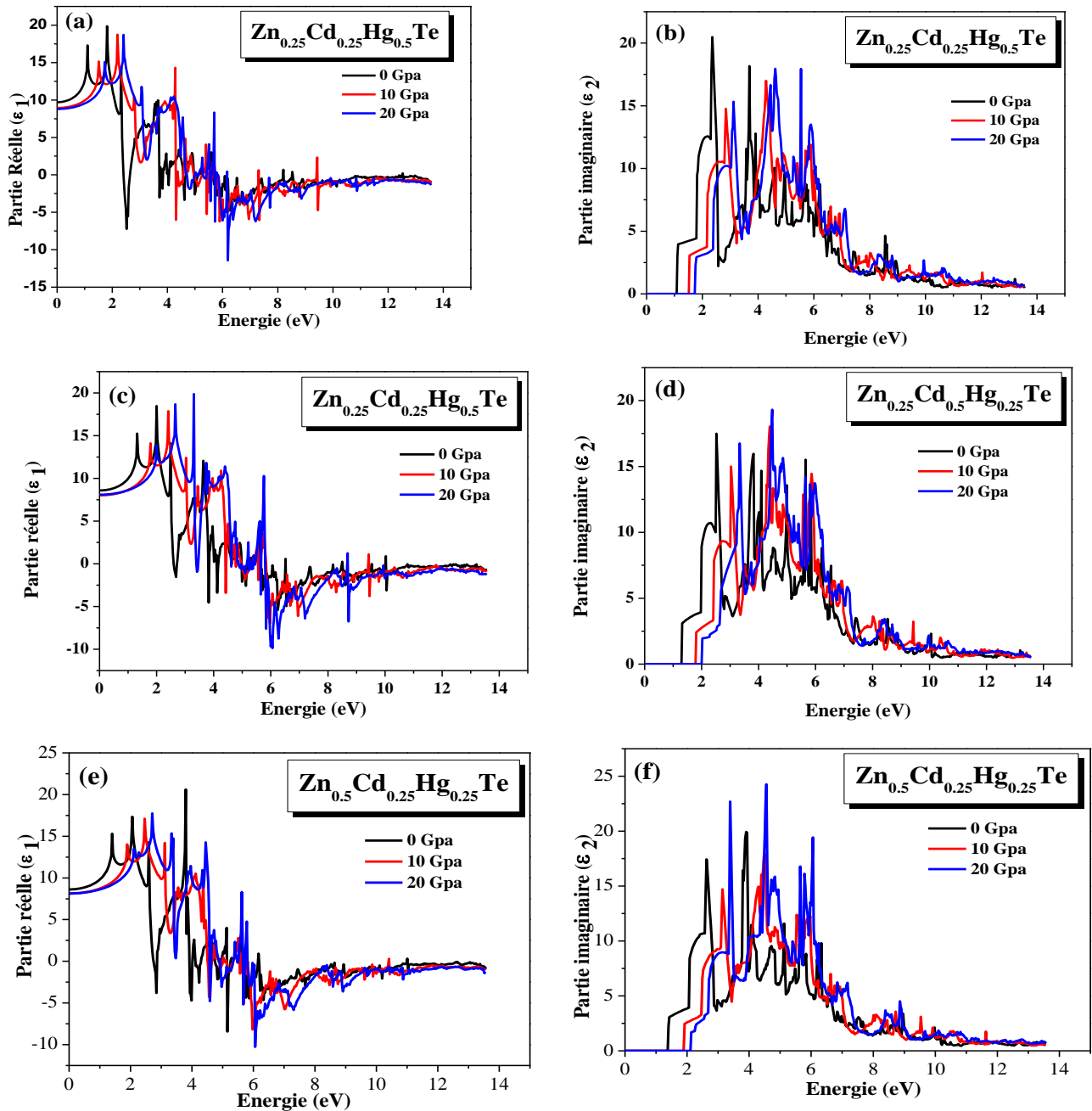


Fig. III.20 : Constante diélectrique sous pression hydrostatique pour l'alliage quaternaire

D'autre part, l'indice de réfraction a été aussi calculé sous l'effet de la pression hydrostatique pour les alliages quaternaires avec les différentes compositions (x, y). La figure III.22 représente l'indice de réfraction des alliages quaternaires pour des pressions égales à 0, 10 et 20GPa. A partir on observe une diminution de la valeur de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la pression en raison de la condensation des atomes et de la compression du volume cellulaire unitaire. En gros, on peut constater que la pression ne présente aucun effet significatif et ceci confirme la stabilité des propriétés optiques de ces matériaux.

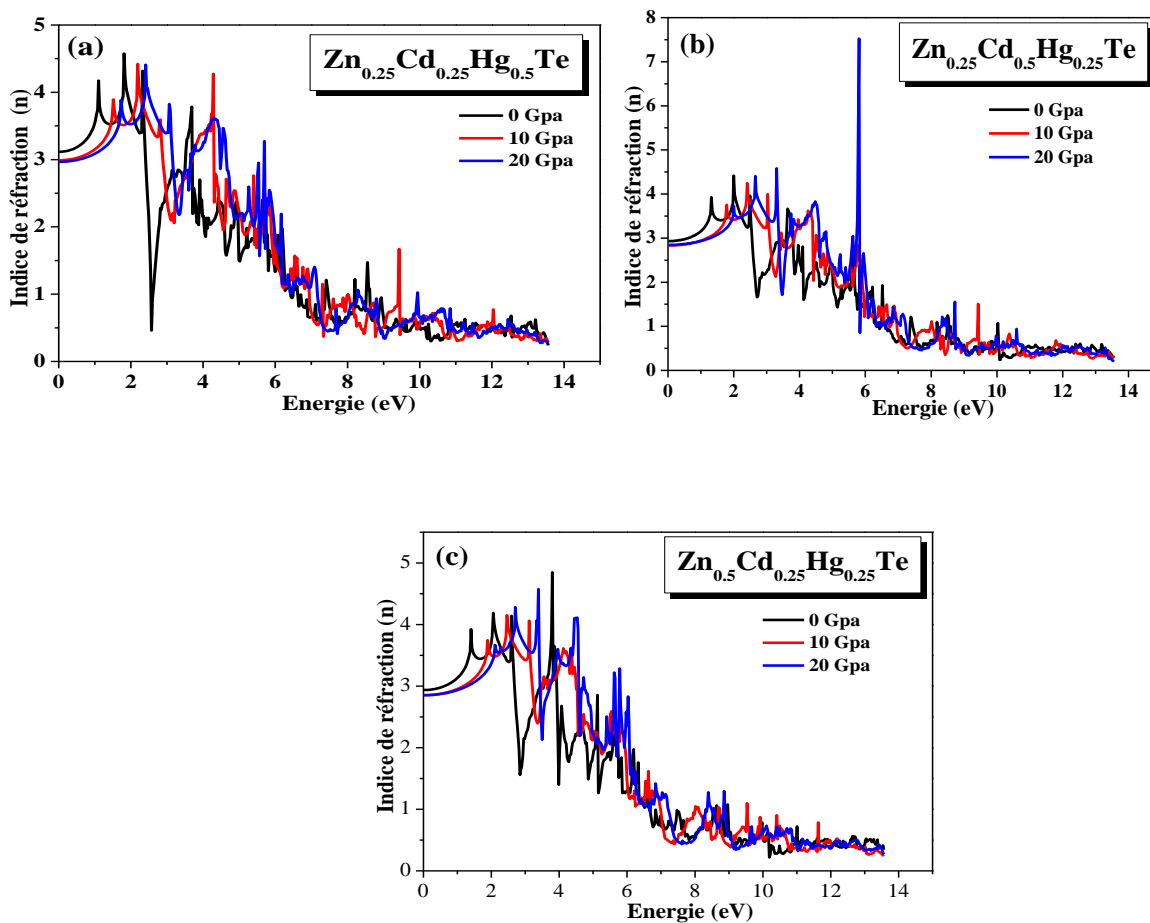


Fig. III.21: L'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires

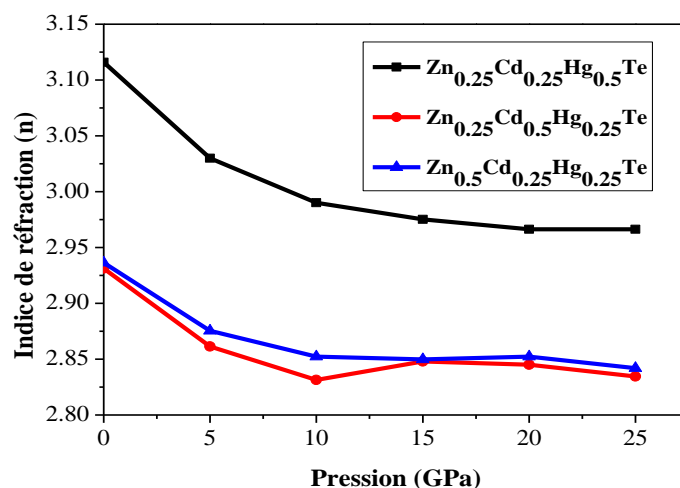


Fig III.22 : La variation de l'indice de réfraction sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ et $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$

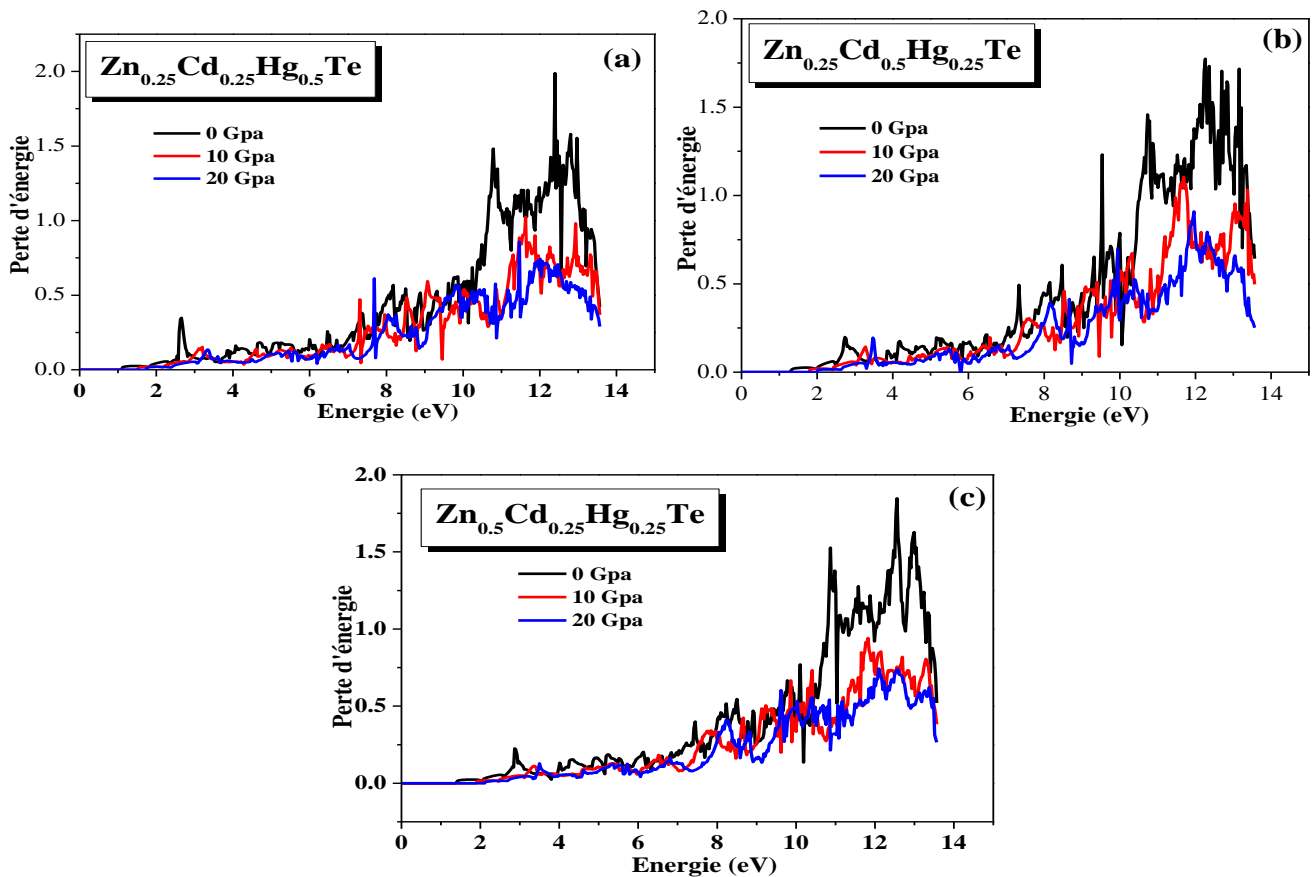


Figure III.23: Perte d'énergie sous pression hydrostatique pour les alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$.

Connaître la fonction de perte d'énergie est un outil primordial pour l'étude de différents aspects des matériaux [45]. La fonction de perte d'énergie d'électrons pour les composés $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$. sous pression est tracée sur la Figure III.23. Nous observons sur cette figure que pour un photon dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite du composé considéré, aucune perte d'énergie ne se produit et cela signifie qu'il n'y a pas de diffusion. Dans la plage d'énergie intermédiaire, on observe une diffusion inélastique et la perte est maximale, où les pics majeurs pour une pression égale à zéro sont situés respectivement à 12.31, 12.26 et 12.56 eV pour les composés $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ et $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie sont décalés vers une énergie plus élevée sous pression et correspondent à la résonance du plasma et la fréquence correspondante est appelée fréquence plasmatique.

III.8 Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité par rapport à la pression ont été calculées et comparées aux résultats théoriques obtenus précédemment. Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électroniques. Le calcul des structures de bandes confirme la nature du gap des composés étudiés, et les densités d'états (DOS) nous ont permis de distinguer les différents modes de contribution des états électronique des matériaux considérés. Pour étudier le comportement de nos alliages vis-à-vis l'interaction avec le rayonnement, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et la perte d'énergie. Finalement, d'après notre expérience courte sur l'utilisation du code Wien2k, et le bon accord que présentent nos calculs avec les résultats calculés par d'autres méthodes, il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet une bonne prédiction des propriétés physiques des matériaux.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luiz, in WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universität Wien, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 1996, 77, 3865.
- [3] Z. Wu and R.E. Cohen 2006 *Phys. Rev. B.* 73 1 .(2006).
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 244.(1944).
- [5] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 1(2012).
- [6] S.N. Grinyaev and S.G kataev, *Physica B*191 317 (1993).
- [7] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 2257 (1998).
- [8] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, *Phys. Stat. Sol. (b)* 243, 1296 (2006).
- [9] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata and M. Doui-Aici *Phys.*
- [10] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68, 195 (2003).
- [11] N. Gonzalez Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, P. Bogusławski and J. Kossut, *Rev ActaPhysicaPolonica A* 106. 233 (2004).
- [12] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetto. *Super lattices and Microstructures* 75 818 (2014).
- [13] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductor*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England (2005).
- [14] L. Ley, A. Pollak, F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shyrley, *Phys. Rev. B* 9 600 (1974).
- [15] Z.W.Lu, D. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B*39 10154 (1989).
- [16] I. Khan, F. Subhan, I. Ahmad and Zahid Ali, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 83 75 (2015).
- [17] O.M. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, third ed., Springer, Berlin, (2004).
- [18] F. El Haj Hassan, B. Al Shafaay, H. Meradji, S. Ghemid, H. Belkhir, M. Korek, *Phys. Scr.* 84.065601. (2011).
- [19] A. Werner, H.D. Hochheimer, K. Strossner, *Phys.Rev.*B28.3330. (1983).
- [20] X. Chen, X.Hua, J.Hu, J.M.Langlois, W. A. Goddard, *Phys. Rev. B* 53 1377 (1996).
- [21] K. H Hellwege, O. Mandelung, *Landolant-Börnstein Semiconductors, physics of Group IV Elements and and III-V Compounds New Series, Group III*, vol. 17, Pt, Springer- Verlag, Berlin, (1982).
- [22] J.H. Yang, S. Chen, W.J. Yin, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 79 245202 (2009).

- [23] Gang Wang, Song Wu, Zhao-HuaGeng, Song You Wang and Liang-Yao Chen, Journal of the Korean Physical society, 56, 1307 (2010).
- [24] F. Boutaiba, A. Zaoui, and M. Farhat Superlattices and Microstructures 46 823 (2009).
- [25] M. Guemou, B. Bouhafs, A. Abdiche, R. Khenata, Y. Al Douri and S. Bin Omran, Physica B 407 1292–1300 (2012).
- [26] L. Vegard, Zeitschrift Fur Physik, 5, 17 (1921).
- [27] L. Viña, C. Umbach, M. Cardona, L. Vodopyanov. Phys. Rev. B 29, 6752 (1984).
- [28] X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 95, 7754. (2004).
- [29] I. Hernández Calderón, (Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors), in II-V Semiconductor Materials and their applications, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [30] G. Lastra, P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas. Materials Letters 126 271 (2014).
- [31] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra. Thin Solid Films 517 4527 (2009).
- [32] Xiao-Ping Wu, Jie Gu, Shao-Min Zhou, Xiao-Yun Li, Shun-Li Wang, Li Jin, Hui Chen, Jian-Jun Shi, Journal of Alloys and Compounds 627 166 (2015).
- [33] W. Mahmood, N. A. Shah, Current Applied Physics 14 282 (2014).
- [34] M. Lidner, G.F. SchÖtz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, J. Phys. Condens. Matter 4 6401 (1992).
- [35] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Phys. Rev. B 33 4739 (1986).
- [36] Y. Gai and G. Tang, Physics Letters A 378.82–85. (2014).
- [37] W. H. Strehlow, E.L. Cook, J. Phys. Chem. Ref. Data Ser. 2.163. (1973).
- [38] M. Lee, Choong-Un Kim. Physica B 304.267–275. (2001).
- [39] S. D. Kshirsagar, M. Ghanashyam Krishna and S. P. Tewari, Materials Science in Semiconductor Processing 16 1002 (2013).
- [40] Neumann C, Nothe A and Lipari N O Phys. Rev. B 37 922 (1988).
- [41] A. M. Andrukhiv V. Ivanov-Omskii, J. Polit and E. M Sheregii, Acta Physica Polonica A 87 513 (1995)
- [42] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [43] S. Adachi, R. Y. Koyama, E. E. Loebner, and R. C. Lucas, Properties of Group III -V and II-VI Semiconductors (New York: Wiley, (2005) (Chapter 2).
- [44] S. Loughin, R.H. French, L.K. Noyer, W.Y. Ching, Y.N. Xu, J. Phys. D 29 1740 (1996).

Conclusion générale

Conclusion Générale

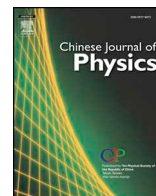
Cette thèse fait l'objet d'une étude théorique sur les propriétés physiques des composés formés à partir de la IIème et la VIème colonne du tableau périodique y compris les alliages binaires HgTe, ZnTe et CdTe, leurs alliages ternaires relatifs $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$, ainsi que les alliages quaternaire $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$. Un calcul ab-initio a été développé en utilisant la méthode tout électron à base des ondes planes augmentées linéaires (FP-LAPW), implémentée dans le code de calcul Wien2k, dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces composés, d'autre part, la tendance des propriétés électroniques et optiques sous l'effet de la pression hydrostatique était aussi considérée.

En examinant les résultats obtenus à travers les calculs effectués sur les propriétés de l'état fondamental des composés binaires, comportant l'énergie totale, le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B', nos calculs présentent un bon accord avec les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature, ce qui confirme la puissance et la validité de la méthode utilisée.

A partir de cette étude, la prédiction des propriétés physiques des composés ternaires et quaternaires présente de nouveaux résultats en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW), avec la considération des différentes approximations dans le traitement du terme d'échange et de corrélation. En résumant ces résultats, on peut noter : Une diminution du paramètre de réseau dans les composés ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$. La proportionnalité entre le module de compressibilité et les constantes de réseau est vérifié pour tous les alliages considérés. Nous notons également le même comportement pour les constantes du réseau et les modules de compressibilités des alliages quaternaires ce qui permet de conclure que ces variations sont clairement dues au rayon atomique de zinc et le mercure. Pour les propriétés électroniques, on note que tous les composés considérés à base de tellure (Te), pour différentes concentrations en zinc et mercure, sont des semiconducteurs, avec une bande interdite de nature directe. En outre. Il est établi que le gap énergétique varie proportionnellement aux concentrations de zinc et de mercure, une diminution du gap direct avec l'augmentation du mercure, par contre, une augmentation du gap lorsque l'augmentation de la concentration de zinc. Il est important de noter que les alliages quaternaires sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de caractère directe d'environ 0.67689 eV, 1.07493 eV et 1.20426 eV pour $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ et $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ respectivement, ce qui définit l'importance de ces matériaux dans la technologie optoélectronique, tout en offrant l'avantage d'adapter le gap énergétiques, en variant la composition, par conséquent, la dépendance et l'ajustement des propriétés optiques à savoir la constante diélectrique, l'indice de

réfraction et la perte de l'énergie. Sous l'effet de la pression hydrostatique, les paramètres électroniques et optiques des composés quaternaires présentent une bonne stabilité. Pour toutes les concentrations, les énergies de formations calculées sont négatives ce qui signifie que nos alliages quaternaires peuvent être formés pour toutes les compositions considérées, cependant, il est noté que les alliages à 30% Cadmium (Cd) sont les plus stables. En raison de l'absence de données relatives à cette classe de matériaux, notre travail présente une première étude prédictive à vérifier par des futures études expérimentales.

Annexes



First-principles study of the structural, electronic and optical properties of the cubic triangular quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys under hydrostatic pressure

F. Kadari^a, A. Abdiche^{b,e,*}, F. Semari^b, R. Moussa^c, T. Seddik^b, X.T. Wang^{d,*}, R. Khenata^b

^a Science and Technology Department, Ibn Khaldoun University of Tiaret, Postbox78-Zaaroura, 14000, Tiaret, Algeria

^b Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Mascara, Algeria

^c Physics department, University of Sidi-bel-Abbes, 22000, Sidi-bel-Abbes, Algeria

^d School of Physical Science and Technology, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing, 400715, PR China. 300130, PR China

^e Electrical engineering Department, Ibn Khaldoun University of Tiaret, Post box 78-Zaaroura, 14000, Tiaret, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Triangular quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$

DFT

Optic

Alloys

PACS Number:

78.30.Fs

31.15. A-

31.15. Ar

31.15. Ew

ABSTRACT

In the present computational study, we have explored the structural, electronic and optical properties of $ZnTe$, $CdTe$ and $HgTe$ binary compounds and their ternary alloys $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ as well as their ordered quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory. We have numerically estimated the total energies, the lattice parameters, the bulk moduli and their first pressure derivative using the generalized gradient approximation (GGA). The band structure is computed using the modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approximation. Results of our study show a nonlinear dependence of the composition on the lattice constant, bulk modulus and band gap for the binary and ternary compounds as well as for the quaternary alloys. Additionally, the dielectric function, the refractive index and the loss energy were also reported. The pressure effect on the band gap energy and optical properties were also investigated and reported. Our results are in good agreement with experimental values and theoretical data available in the literature.

1. Introduction

The II-VI family of semiconductors has been the subject of numerous studies because of their usefulness in industrial applications and devices fabrication [1–3]. These materials have a number of properties that make them potential candidate for the electronic and optoelectronic applications. The II-VI semiconductors are largely used in technological applications such as laser diodes, light-emitting diode, solar cells and medical instrumentations in view of their wide band gap energy [4–10].

To improve the structural, electronic and optical properties, it is constructive to explore the combination between materials of the periodic table to obtain binary, ternary and quaternary alloys, using the following formulas: $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ and $A_xB_yC_{1-x-y}D$ for both quadratic and triangular quaternary alloys, respectively.

The structural, electronic and optical properties of triangular quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys can be obtained from the three

* Corresponding author at: Electrical engineering Department, Ibn Khaldoun University of Tiaret, Post box 78-Zaaroura, 14000, Tiaret, Algeria.
E-mail addresses: abdiche_a@yahoo.fr (A. Abdiche), xiaotianwang@swu.edu.cn (X.T. Wang).

binary compounds like the ZnTe, CdTe and HgTe based on the (II-VI) group. They crystallize in the cubic (zinc blende) structure [11,12] with a direct band gap [13]. To the best of our knowledge, there are no quantum mechanical density functional theory (DFT) based calculations [14] on the quaternary alloys except the calculated electronic band structure of $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ by using the empirical pseudo-potential method [15]. Although, the influence of the addition of Zn mole fraction in the $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ (ZMCT) alloy at different temperatures (4.2 - 200 K) has been reported earlier [16]. The topological insulator properties of CdTe/HgTe/CdTe quantum wells are theoretically studied by P. Sengupta et al. [17] where a novel device concept is proposed that allows to switch between a normal semiconducting and topological insulator state through application of moderate external electric fields. Recently the HgCdTe- based hetero-structures for terahertz photonics have been studied by S. Ruffenach [18] where room temperature experiments have shown the possibility to use the HgCdTe devices as THz imagers and thereby opening a wide way towards implementation of new THz photonic systems.

Moreover, till now no theoretical study using a full-potential method has been performed on these alloys. The reasons mentioned above motivate us to perform the calculation of the structural, electronic and optical properties, using the state of the art full-potential augmented plane wave plus local orbital approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2K code [14].

The present investigation is divided in two parts: Firstly, we have investigated the structural and electronic properties of the three binary compounds: Zinc Telluride (ZnTe), Cadmium Telluride (CdTe), Mercury Telluride (HgTe). Secondly, the structural and electronic properties for the ternary $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$, alloys and $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys were investigated. The computed parameters for the structural properties are the lattice constants, bulk moduli and their first pressure derivative. For deep knowledge of these quaternary alloys, the direct and indirect band gap energies, density of state (DOS), and optical constants including dielectric constants, refractive index and energy loss are also calculated and analyzed.

The binary, ternary and quaternary phases studied in this paper, are summarized in the following diagram:



2. Method of calculations

The computations were done based on the full-potential (FP) Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) in the frame work of the density functional theory DFT, as implanted in Wien2k code [14,19–21,21–23]. The structural properties of each material were treated by the two approximations namely; the generalized gradient approximation (GGA) [20] parameterized by Perdew Burke Ernzerhof (PBE-GGA) [21], and the Wu Cohen (WC-GGA) formalism [22]. Apart the PBE-GGA, the Tran-Blaha modified beck Johnson (TB-mBJ) approach [23] with the parameterization of Koller [24] was also used for the electronic and optical properties calculations.

The parameter of the matrix size is given as $R_{mt} \times K_{max} = 7$ and 8.5 and the values of the muffin tin radii (RMT) are: 2.1, 2.15, 2.3 and 2.2 for the Zn, Cd, Hg and Te, respectively. In the order to determine the structural properties, the irreducible wedge of Brillouin zone was described by a mesh of 100 and 60 special K -points for the alloys, however for the optical properties a denser mesh of 2000 and 100 special K -points were used.

The orbital of the Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Cd ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), Hg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) in the inner shells have been distinguished from the valence electrons of the Zn ($3d^{10} 4s^2$), Cd ($4d^{10} 5s^2$), Hg ($4f^{14} 5d^{10} 6s^2$) and Te ($5s^2 5p^4$). Valence shells were used in total and partial densities of states (DOS) computations.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

In this part, we have estimated the lattice constants, the bulk moduli and their pressure derivative for the binary, ternary and quaternary alloys using both the PBE-GGA and WC-GGA approaches. The results are determined by a suitable fit to the Birch-Murnaghan's equation of state [25]. Table 1 summarizes the structural properties of the cubic binary and ternary materials. Consistency is found in calculated results and those reported in the literature. The computed structural properties of the quaternary alloys are listed in Table 2. The triangular quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ and their ternary alloys are formed principally by three binary compounds ZnTe, CdTe and HgTe, we have used eight atoms single cells for modeling the structure of $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ (x and $y = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1). The lattice constants and the bulk moduli as a function of composition for the $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ ternary alloys are presented in Fig.(1–4), respectively. From these figures, one can observe that the lattice parameter decreases with increasing composition and the bulk modulus increases with increase of the composition. There is a relationship

Table 1

The lattice constants (a), bulk modulus (B) and the pressure derivative (B') for the Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te alloys., CdTe, HgTe and their related zinc blende ternary alloys.

Composition x	parameters	Our work		Other theoretcal studies	Experimental data
		PBE-GGA	WC-GGA		
ZnTe	a/Å	6.1748	6.0682	6.101 ^a ,6.074 ^b , 6.198 ^c , 6.054 ^d ,6.042 ^f	6.103 ^b , 6.089 ^g , 6.102 ^j
	B/Gpa	43.6541	50.2539	5.97 ^g , 6.15 ^h , 6.158 ⁱ ,	51 ^h ,50.50 ^j
	B'	4.5430	4.7677	51.75 ^d ,47.7 ^e ,55.0 ^f , 52.21 ^g ,46.16 ^g , 47.70 ^j , 4.86 ^g , 4.70 ⁱ	4.70 ^h ,5.00 ^j
CdTe	a/Å	6.6141	6.4879	6.466 ^b ,6.421 ^g , 6.416 ^t	6.479 ^b ,6.467 ^g
	B/Gpa	35.3860	42.1289		
	B'	4.9982	4.1733		
HgTe	a/Å	6.6385	6.5141	6.458 ^s , 6.461 ^a , 6.486 ^k , 6.52 ^l , 6.66 ^m , 6.53 ⁿ	6.492 ^s , 6.453 ^o , 6.46 ^p , 6.462 ^r , 6.4603 ^q
	B/Gpa	35.5737	42.0112	46.20 ^l , 35.2 ^m ,47.1 ⁿ	42.3 ^q
	B'	4.7824	5.4946		
Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	a/Å	6.4257	6.2992		
	B/Gpa	38.3666	44.6877		
	B'	4.8450	4.3253		
Zn _{0.5} Hg _{0.5} Te	a/Å	6.4503	6.3280		
	B/Gpa	37.8547	45.0842		
	B'	4.7658	4.9648		
Cd _{0.5} Hg _{0.5} Te	a/Å	6.6281	6.5054	6.440 ^s	6.478 ^s ,
	B/Gpa	35.0788	41.4975		
	B'	4.9627	5.2784		

- ^a Ref. [34].
- ^b Ref. [36].
- ^c Ref. [37].
- ^d Ref. [38].
- ^e Ref. [39].
- ^f Ref. [40].
- ^g Ref. [50].
- ^h Ref. [51].
- ⁱ Ref. [52].
- ^j Ref. [53].
- ^k Ref. [54].
- ^l Ref. [55].
- ^m Ref. [56].
- ⁿ Ref. [57].
- ^o Ref. [60].
- ^p Ref. [61].
- ^q Ref. [64].
- ^r Ref. [62].
- ^s Ref. [33].
- ^t Ref. [65].

Table 2

The lattice constants (a), bulk modulus (B) and the pressure derivative (B') for the zinc blende quaternary alloys.

Composition x	parameters	Our work		Other theoretcal studies	Experimental data
		PBE-GGA	WC-GGA		
Zn _{0.25} Cd _{0.25} Hg _{0.5} Te	a/Å	6.5347	6.4153		
	B/Gpa	37.0840	44.1270		
	B'	5.2008	5.0504		
Zn _{0.25} Cd _{0.5} Hg _{0.25} Te	a/Å	6.5405	6.4057		
	B/Gpa	36.2719	43.9484		
	B'	4.9604	4.9432		
Zn _{0.5} Cd _{0.25} Hg _{0.25} Te	a/Å	6.4391	6.3108		
	B/Gpa	38.3709	46.5526		
	B'	5.1052	4.9244		

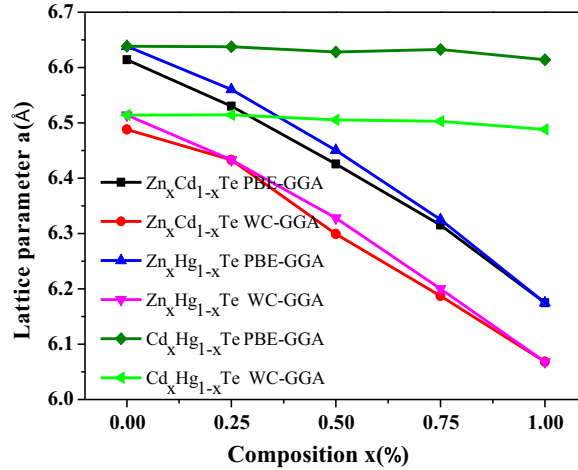


Fig. 1. Variation of the lattice constant versus composition x of the (ZB) $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ ternary alloys.

between the lattice parameters and bulk modulus, the lattice parameters of the ternary alloys have a slight deviation from the Vegard's law [26].

The formula applied to our studied $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys gives three quaternary alloys with the respect of x and y compositions such as; $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ where the equation $(x + y \leq 1)$ is satisfied, therefore, we have taken three pairs $(x, y) = (0.25, 0.25)$, $(0.25, 0.50)$ and $(0.50, 0.25)$, respectively.

The following formulas give the calculated values obtained by simple quadratic polynomial fit:

$$a(x) = xa_{ZnTe} + (1 - x)a_{HgTe} - x(1 - x)b \tag{1}$$

$$a(x) = xa_{ZnTe} + (1 - x)a_{CdTe} - x(1 - x)b \tag{2}$$

$$a(x) = xa_{CdTe} + (1 - x)a_{HgTe} - x(1 - x)b \tag{3}$$

Here, a_{ZnTe} , a_{CdTe} and a_{HgTe} are the lattice parameters of ZnTe, CdTe and HgTe binary compounds, respectively. The symbol b is the bowing parameter of the lattice constant. We have calculated the forming energy $E_{form}(x, y)$ of the quaternary alloys according to the following formula:

$$E_{form}(x, y) = E_{ZnCdHgTe}(x, y) - xE_{ZnTe} - yE_{CdTe} - (1 - x - y)E_{HgTe} \tag{4}$$

Here, $E_{ZnCdHgTe}$ is the total energy of quaternary alloys at the (x, y) compositions, E_{ZnTe} , E_{CdTe} and E_{HgTe} are the total energies of the corresponding binary compounds. The variation of forming energy is presented in Fig. 5. We have seen that the quaternary alloys are obtained with a low energy for 30% of Cadmium in the black zone. Fig. 5 shows that all the energies are negative, which means that our quaternary alloys can be formed for all the proposed compositions.

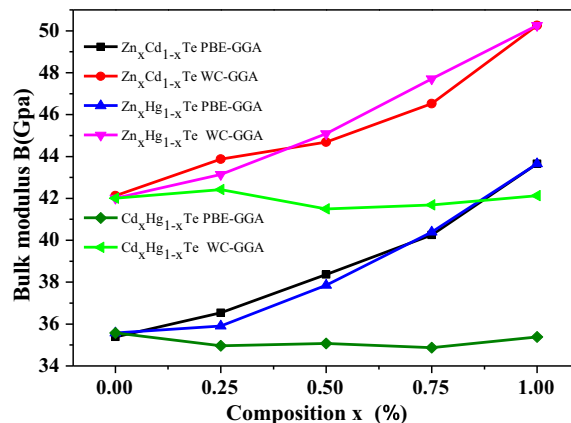


Fig. 2. Variation of the bulk modulus versus composition x of the (ZB) $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ and $Cd_xHg_{1-x}Te$ ternary alloys.

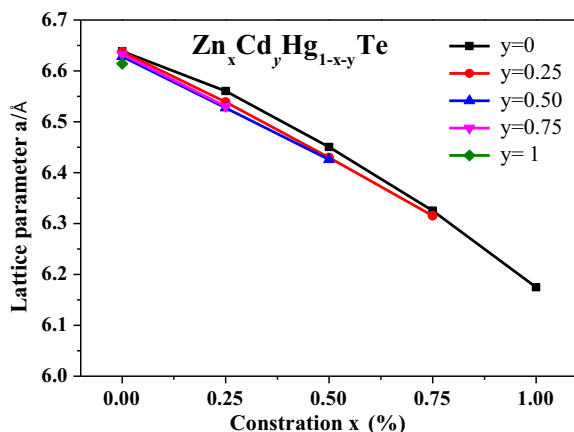


Fig. 3. Variation of the lattice constant versus composition x and y of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys.

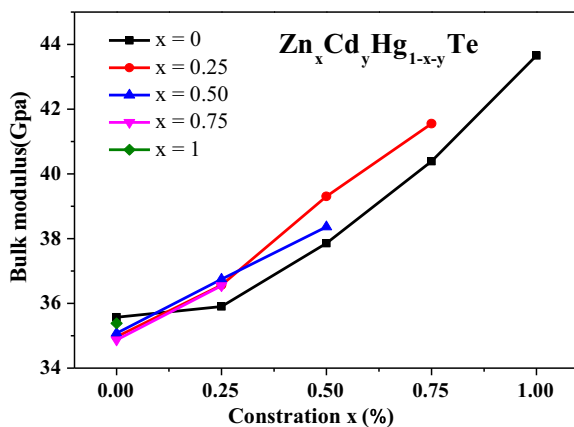


Fig. 4. Variation of the bulk modulus versus composition x and y of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys.

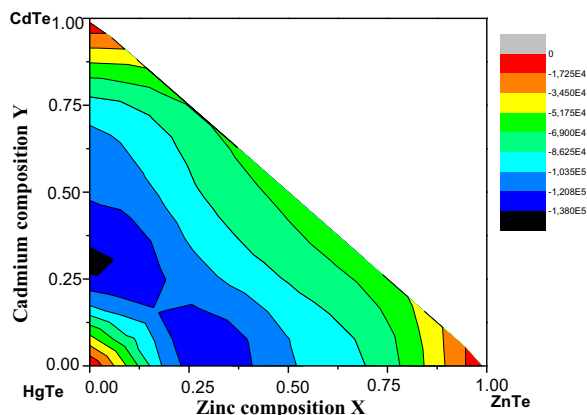


Fig. 5. Contour map of the calculated forming energy versus composition composition of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys.

3.2. Electronic structure properties

In this section, we have calculated the band gaps by using the generalized gradient approximation parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) approach and with the recently developed Tran-Blaha modified Beck-Johnson (TB-mBJ) approximation. The band of the binary compounds ZnTe, CdTe, HgTe with their ordered ternary $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$, $Cd_xHg_{1-x}Te$ and quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys are calculated through both the approximations. Our results of the band gaps are compared with other theoretical and experimental data and summarized in Table 3. One can observe that the binary HgTe is a semimetal because the band

Table 3

The band gap energies of the direct and indirect transition of the ZnTe, CdTe, HgTe and their related zinc blende ternary alloys, where the values are given in eV.

Composition x at p atom	Band gap Energy/eV	Our work		Other theoretcal studies	Experimental data
		PBE-GGA	GGA-mBJ		
ZnTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	1.07277	2.13861	2.35 ^a , 2.10 ^c , 1.01 ^d , 1.57 ^d , 2.283 ^f , 2.26 ^g , 2.23 ^h ,	2.28 ^e , 2.23 ^j , 2.26 ^c , 2.38 ^k , 2.34 ^m ,
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.50915	2.92939	2.28 ^h , 1.012 ^l	2.18 ^p
CdTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.49776	1.54131	1.39 ^e , 0.622 ^f	1.43 ⁿ , 1.56 ^o , 1.645 ^s , 1.6063 ^s
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.61829	3.26162		1.606 ^t
HgTe	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	-0.02075	0.00000	-0.18 ^a , -0.3 ^{b,c} ,	0.303 ⁿ ,
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	1.89822	2.33412	-0.141 ^c	-0.303 ^t
Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.65705	1.69656		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.70880	3.33082		
Zn _{0.5} Hg _{0.5} Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.24213	0.77311		
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.48551	2.70270		
Cd _{0.5} Hg _{0.5} Te	$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma}$	0.00000	0.57189	0.004 ^s	0.592 ^s
	$E_{\Gamma \rightarrow X}$	2.18173	2.56803		

- ^a Ref. [34].
- ^b Ref. [35].
- ^c Ref. [36].
- ^d Ref. [37].
- ^e Ref. [41].
- ^f Ref. [42].
- ^g Ref. [43].
- ^h Ref. [44].
- ⁱ Ref. [45].
- ^j Ref. [46].
- ^k Ref. [47].
- ^l Ref. [48].
- ^m Ref. [49].
- ⁿ Ref. [58].
- ^o Ref. [59].
- ^p Ref. [63].
- ^r Ref. [33].
- ^s Ref. [66].
- ^t Ref. [16].

gap energy is found to be equal to 0 eV. This result is confirmed by the work of Sengupta et al. [17] where the band gap became positive (0.05 eV) at about 300 K.

The CdTe is a wide band gap semiconductor ($E_g = 1.606$ eV) and has similar lattice constant as HgTe, this behavior let us to deposit these compounds on each other and then we can choose the CdTe as barrier for the HgTe [17]. The band gap of bulk Cd_xHg_{1-x}Te hetero-structure is found to be equal to -0.303, -0.22, -0.16, -0.06, 1.606 for x = 0, 0.04, 0.08, 0.12 and 1.0, respectively, the band gap of the Cd_xHg_{1-x}Te alloys decreases by increasing the composition of the mercury (Hg). This result is confirmed by the work of Parijat Sengupta et al. [17].

Fig. 6 presents the variations of the direct $E(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ and indirect $E(\Gamma \rightarrow X)$ band gaps for different compositions x of Zn_xCd_{1-x}Te, Zn_xHg_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te ternary alloys. According to these curves, we observed that all the ternary alloys have a direct band gap for all the considered values of x that we have chosen, the bowing parameters has a non-linear variation versus composition. It is determined by a quadratic polynomial fit, where the direct bowing parameter values are: -0.002, 0.927 and 0.640 for Zn_xCd_{1-x}Te, Zn_xHg_{1-x}Te and Cd_xHg_{1-x}Te ternary alloys, respectively.

The variations of the direct and indirect band gap energies as a function of composition for the ternary alloys obey to the following expressions:

(a) Zn_xCd_{1-x}Te alloy:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = 1.53322 + 0.61256x - 0.00298x^2 \tag{5}$$

$$E_{\Gamma \rightarrow X} = 3.20777 - 0.86581x + 0.63373x^2 \tag{6}$$

(b) Zn_xHg_{1-x}Te alloy:

$$E_{\Gamma \rightarrow \Gamma} = -0.01398 + 1.23395x + 0.92769x^2 \tag{7}$$

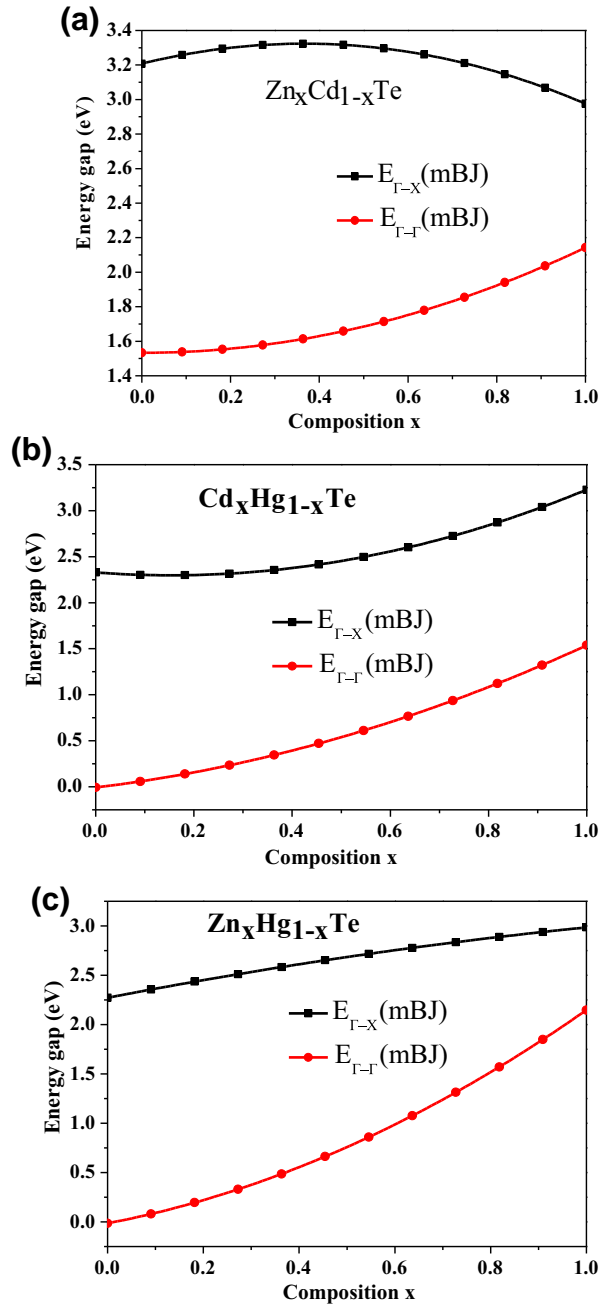


Fig. 6. Variation of the band gap, $E_{\Gamma-\Gamma}$ and $E_{\Gamma-x}$ of the $Zn_xCd_{1-x}Te$ (a), $Zn_xHg_{1-x}Te$ (b) and $Cd_xHg_{1-x}Te$ (c) ternary alloys.

$$E_{\Gamma-x} = 2.27237 - 0.22390x + 0.93667x^2 \tag{8}$$

(c) $Cd_xHg_{1-x}Te$ alloy:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = -0.00742 + 0.90431x + 0.64091x^2 \tag{9}$$

$$E_{\Gamma-x} = 2.32895 + 1.30019x - 0.40045x^2 \tag{10}$$

Table 4

The band gap energies of the direct and indirect transition of the quaternary alloys, where the values are given in eV.

Composition x at p atom	Band gap Energy/eV	Our work		Other theoretcal studies	Experimental data
		PBE-GGA	GGA-mBJ		
Zn _{0.25} Cd _{0.25} Hg _{0.5} Te	E _{r→r}	0.00000	0.67689		
	E _{r→x}	2.12728	2.59352		
Zn _{0.25} Cd _{0.5} Hg _{0.25} Te	E _{r→r}	0.17472	1.07493		
	E _{r→x}	2.20880	2.68488		
Zn _{0.5} Cd _{0.25} Hg _{0.25} Te	E _{r→r}	0.25662	1.20426		
	E _{r→x}	2.33724	2.81977		

The band structures of Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te quaternary alloys are obtained by employing the (TB-mBJ) approach parameterized by Koller Tran and Blaha. The values of the direct and indirect band gap energies are listed in Table 4. The band structures of Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te, Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te and Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te are presented in Figs. 7 (a-c), respectively. One can notice that these materials are direct band gap semiconductors. The direct band gap values are 0.67, 1.07 and 1.20 eV, respectively. The obtained results are plotted in Figs. 8 and 9. From these figures we have observed a nonlinear behavior for these alloys and the direct band gap increases with the increase of x composition at some fixed y values. The gap energy is found to be equal to 0.00 and 2.13 eV for the HgTe and ZnTe binary compounds, respectively, which corresponds to the compositions x = 0; y = 0 and x = 1; y = 0, respectively.

The analyses of the results show that the band gap increases with the increase of the Zinc content. On the other hand, the band gap decreases when the Hg mole fraction increases. The calculated results for the lattice constants, bulk modulus and band gaps of the triangular quaternary Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te cannot be confirmed by other theoretical and experimental studies at the present time.

3.3. Density of states

We have calculated the total and partial densities of states for the quaternary Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te, Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te and Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te alloys to obtain crucial information about the electronic properties. Our results are plotted in Fig. 10, the valence band is divided into three regions, and the first region is formed by Cd- 4d state, the second region is dominated by the Zn-3d and Hg-5p states with a small contribution of the Te-5p states. The third region is divided into two regions: the left region results from the contributions of Hg-6s and Zn-4s states with a small mixture of Te-5p and Cd-5s states, the right region is dominated by Te-5p states and with a small contribution of the Zn-3p and Cd-4p states. The conduction band results from a mixture of Zn-4s, Zn-3p, Cd-5s, Cd-4p, Hg-6s, Hg-5p, Te-5s and Te-5p states with a small contribution of Te-4d states. For these three quaternaries, we observed a constant contribution of the same orbital with a variation on the upward trend according to the values of x and y.

3.4. Optical properties

The optical properties of the triangular quaternary Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te alloy may be extracted from the dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. It describes the optical properties of the medium at all photon energies, $E = \hbar\omega$. The imaginary $\epsilon_2(\omega)$ and real $\epsilon_1(\omega)$ parts of the dielectric function are given by the following relations [27]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \tag{11}$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \tag{12}$$

Here, P is the principal value of the integral. The real part $\epsilon_1(\omega)$ of the frequency dependent dielectric function can be derived from the imaginary part using the Kramers-Kronig relation. The dielectric function of the Zinc blende quaternary alloys are illustrated in Fig. 11(a,b).

The impulse response of a linear and time-invariant system is $h(t)$. The frequency response is then given by its Fourier-transform:

$$H(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)e^{-j\omega t} dt \tag{13}$$

Assuming causality of system:

$$h(t) = 0 \quad \forall t < 0 \tag{14}$$

The frequency response can be written as:

$$H(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty h(t)e^{-j\omega t} dt \tag{15}$$

and

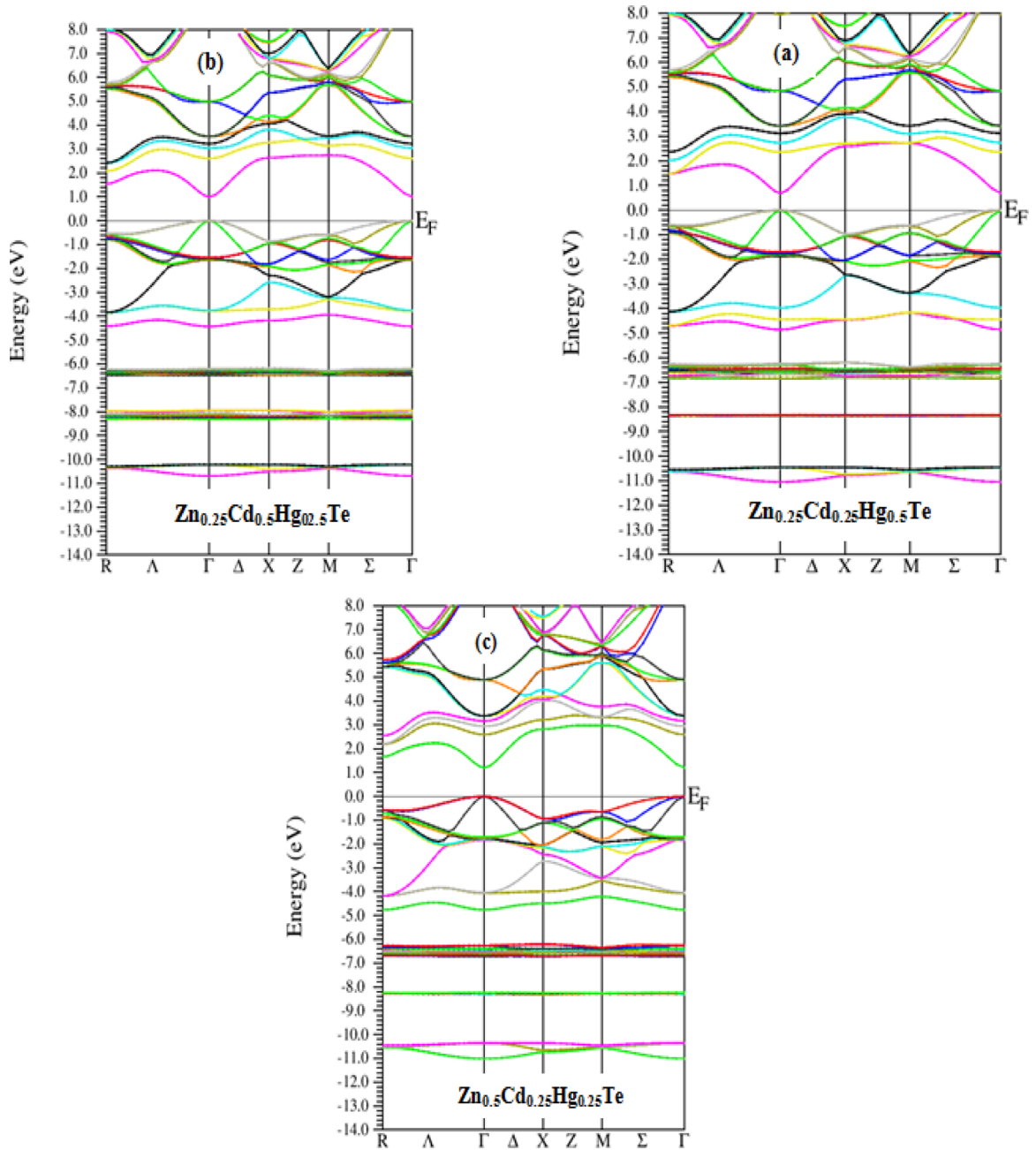


Fig. 7. The electronic band structures (TB-mBJ method) of the zinc blende (a) $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$, (b) $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ and (c) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ quaternary alloys.

$$H(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(t)\sigma(t)e^{-j\omega t} dt \tag{16}$$

with $\delta(t)$ denoting the Heaviside step function:

$$F\{h(t).\sigma(t)\} \tag{17}$$

The convolution theorem gives:

$$F\{h(t).\sigma(t)\} = \frac{H(\omega)*F\{\sigma(t)\}}{\sqrt{2\pi}} \tag{18}$$

Fourier transformation of the Heaviside step function gives:

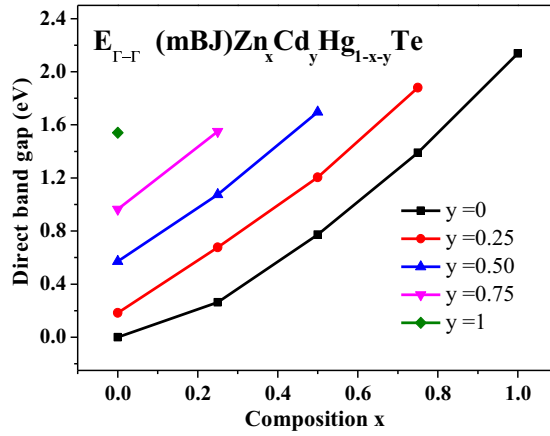


Fig. 8. variation of the direct band gap versus composition x and y of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys.

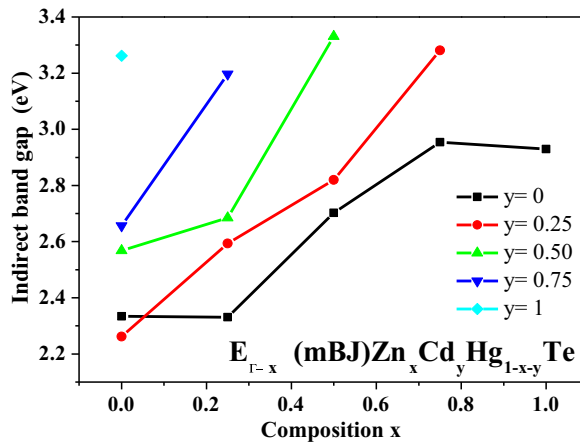


Fig. 9. Variation of the indirect band gap versus composition x and y of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys.

$$H(\omega) = H(\omega) * \left(\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{j\omega} + \pi\delta(\omega) \right) \right) \tag{19}$$

Executing the convolution leads to:

$$H(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' + \int_{-\infty}^{\infty} \pi \cdot H(\omega') \cdot \delta(\omega - \omega') d\omega' \right) \tag{20}$$

Respectively;

$$H(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' + \pi \cdot H(\omega) \right) \tag{21}$$

If we isolate $H(\omega)$, we can obtain:

$$H(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \tag{22}$$

The Kramers-Kronig relations can be easily obtained by rewriting Eq. (22) for only positive bounds of integration: The integral is split up

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\omega')}{j(\omega - \omega')} d\omega' = \int_0^{\infty} \frac{H(\omega')}{j(\omega - \omega')} d\omega' + \int_{-\infty}^0 \frac{H(\omega')}{j(\omega - \omega')} d\omega' \tag{23}$$

The negative bounded integral

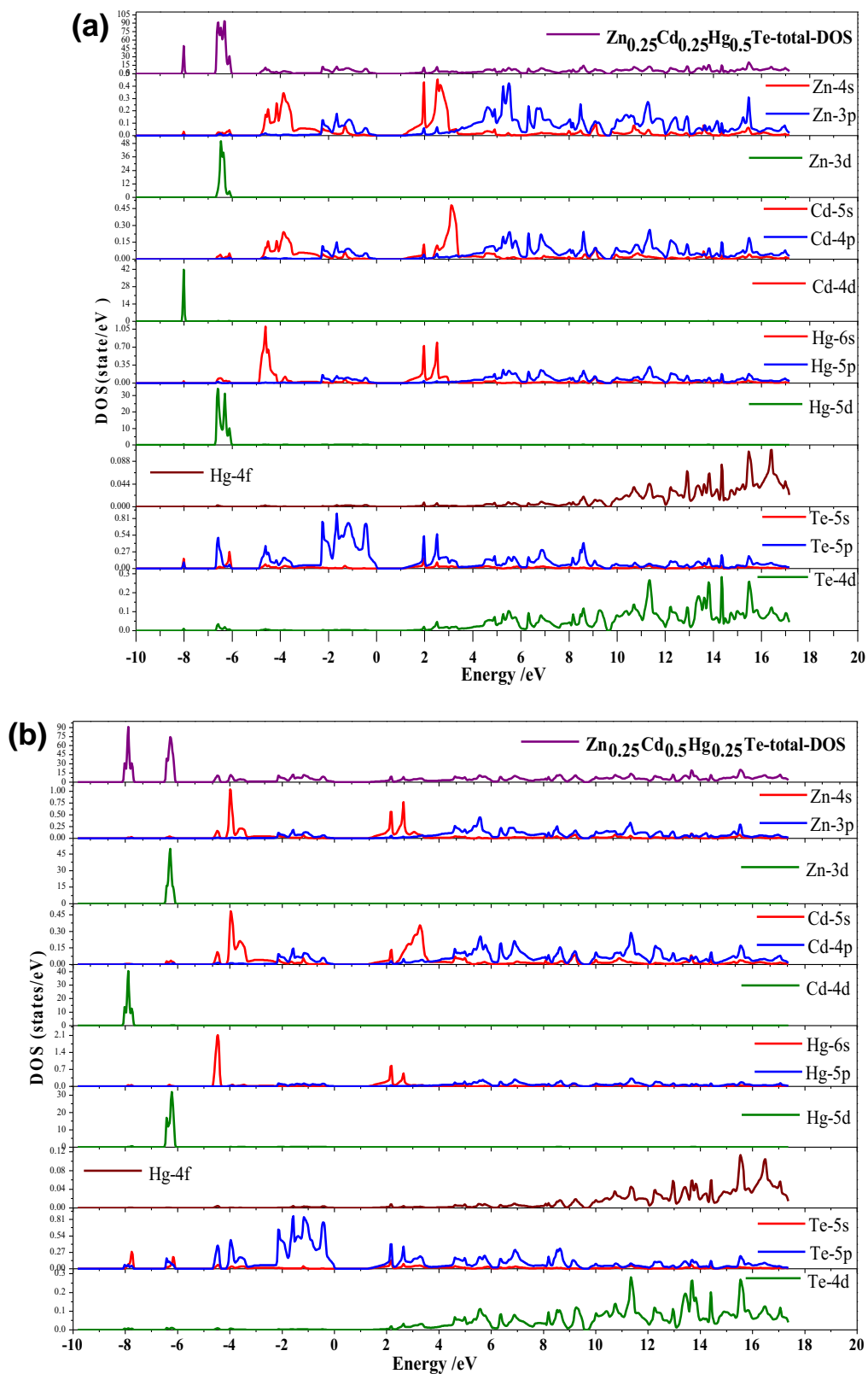


Fig. 10. The total and partial densities of states (DOSs) for the zinc blende (a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys.

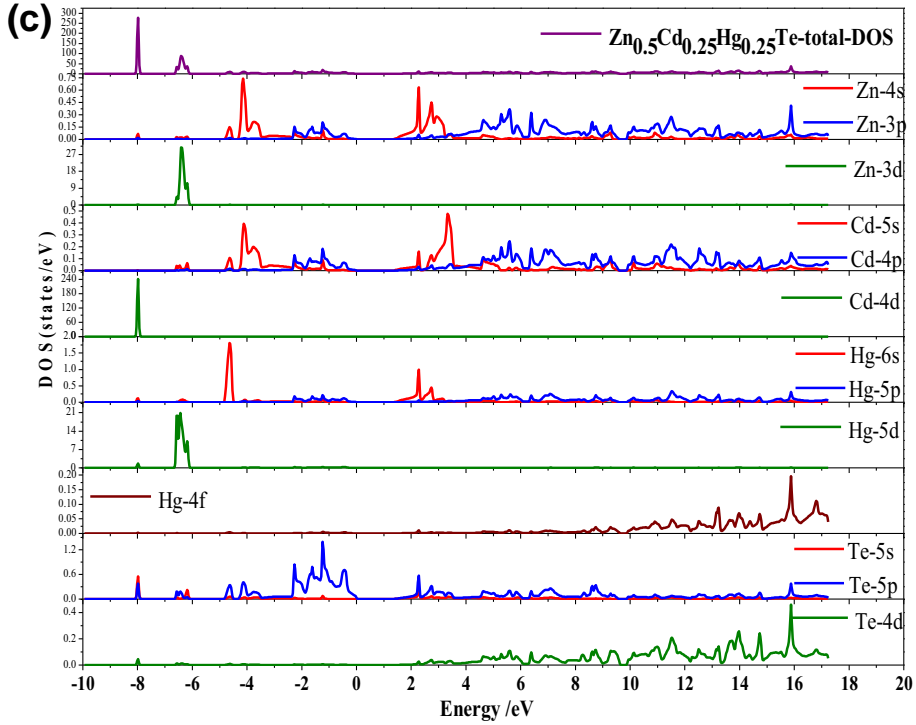


Fig. 10. (continued)

$$\int_{-\infty}^0 \frac{H(\omega')}{j(\omega - \omega')} d\omega' = \int_0^{+\infty} \frac{H(-\omega'')}{j(\omega - \omega'')} d\omega'' \tag{24}$$

Fourier Integral definition let us to write:

$$H(-\omega'') = H^*(\omega'') \tag{25}$$

Eq. (23) can be written as:

$$H(\omega) = \frac{1}{\pi} \left[\int_0^{\infty} \frac{H(\omega')}{j(\omega - \omega')} d\omega' + \int_{-\infty}^0 \frac{H^*(\omega'')}{j(\omega - \omega'')} d\omega'' \right] \tag{26}$$

by merging both integrals we can write:

$$H(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{H(\omega') \cdot (\omega + \omega') + H(\omega') \cdot (\omega - \omega')}{j(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \tag{27}$$

By splitting the frequency response into its real and imaginary parts:

$$H(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{H_I(\omega') \cdot \omega' - j \cdot H_R(\omega') \cdot \omega}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \tag{28}$$

and then:

$$H_R(\omega) + jH_I(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' H_I(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} j \frac{-\omega H_R(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \tag{29}$$

Finally, Kramers-Kronig relations are given in their well-known form:

$$H_R(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' H_I(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \tag{30}$$

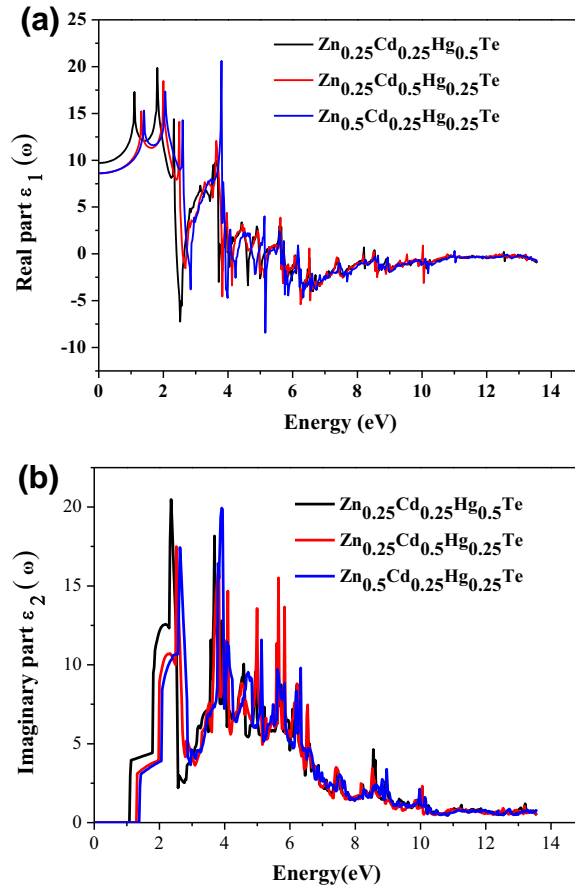


Fig. 11. The real parts (a) and imaginary parts(b) of the dielectric function of Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te, Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te and Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te quaternary alloys.

$$H_I(\omega) = \frac{-2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' H_R(\omega')}{(\omega^2 - \omega'^2)} d\omega' \tag{31}$$

We have calculated the refractive index $n(\omega)$ from the real and imaginary parts of the frequency dependent dielectric function using the following expression:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega)}{4} + \frac{\epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \tag{32}$$

and $n(0) = \epsilon^{1/2}(0)$ at a low frequency ($\omega = 0$). We have calculated the refractive index n using other theoretical models as follows:

(1) Herve and Vandammes [28]:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \tag{33}$$

with $A = 13.6$ eV and $B = 3.4$ eV

(2) The formula of Ravindra and co-workers [29]:

$$n = \alpha + \beta E_g \tag{34}$$

where 4.084 and -0.62 eV^{-1} are the values of α and β , respectively.

(3) Moss model [30]:

$$n^4 E_g = 95 \text{ eV} \tag{35}$$

Here, n is the refractive index and E_g is the energy gap.

(4) Reddy model [30]:

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154 \tag{36}$$

(5) Kumar and Singh model [30]:

$$n = k E_g^c \tag{37}$$

where $k = 3.3668$ and $c = -0.32234$

(6) Penn model [31]:

$$\epsilon_\infty = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_p} \right)^2 S_0 \tag{38}$$

where, $\hbar\omega_p$ is the valence electron plasma energy, S_0 is generally of the order of unity and the Penn gap is given by:

$$E_p = E_g + k \tag{39}$$

where k is a constant.

The relation (20) can be rewritten as follows [32]:

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty} = \left[1 + \frac{c}{(E_g + K)^2} \right]^{1/2} \tag{40}$$

where $C = 191.99$ and $K = 4.04$

Table 5 summarizes the calculated refractive index of the quaternary $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ alloys obtained by the FP- LAPW method and with the different models discussed above.

In Fig. 11(b), we have observed that the magnitude of the imaginary part of the dielectric function increases with increasing photon energy between 1.1 and 2.35 eV, the peak values of the imaginary part of the dielectric function are 20.47, 18.17 and 10.05 which correspond to the energy values of approximately 2.35, 3.68 and 4.58 eV, respectively. The real parts of the dielectric function of quaternary alloys are presented in Fig. 11(a) and the refractive index of $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ quaternary alloys are plotted in Fig. 12.

The static values of the real part of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ versus compositions are given together with the refractive index in Table 5. The refractive index at zero frequency are: 3.115, 2.931 and 2.936 for $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ quaternary alloys, respectively.

The refractive index of the $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ quaternary alloys increases by increasing the concentration of the mercury and decreases with increasing the Cadmium and the Zinc concentration. A good agreement is observed with the work of S. Ruffenach et al. [18]., where the refractive index values are found to be approximately equal to 2.6, 2.7 and 3.9 for CdTe, ZnTe and HgTe

Table 5
The refractive indexes of the quaternary alloys.

Compound	FP-LAPW $n(\omega = 0)$	Herve-Vandam $n(\omega = 0)$	Ravindra $n(\omega = 0)$	Reddy $n(\omega = 0)$	Moss $n(\omega = 0)$	Kumar $n(\omega = 0)$	Penn $n(\omega = 0)$
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$	$n = 3.11593$ $\epsilon = 9.7090$	3.88	3.58	4.71	3.44	3.82	3.1
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$	$n = 2.93110$ $\epsilon = 8.5913$	3.6	3.33	3.84	3.1	2.89	2.89
$\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$	$n = 2.93646$ $\epsilon = 8.6227$	3.08	3.25	3.68	2.98	3.17	2.82

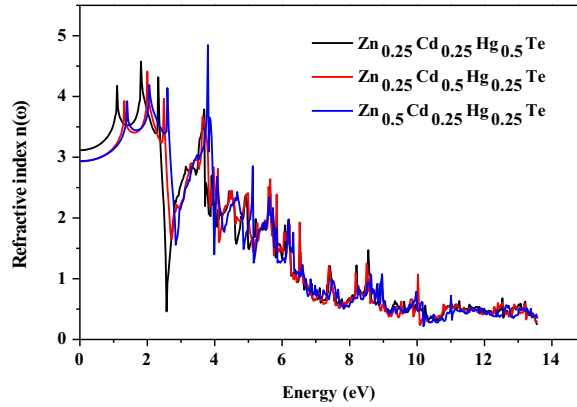


Fig. 12. The refractive indexes of the zinc blende $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys.

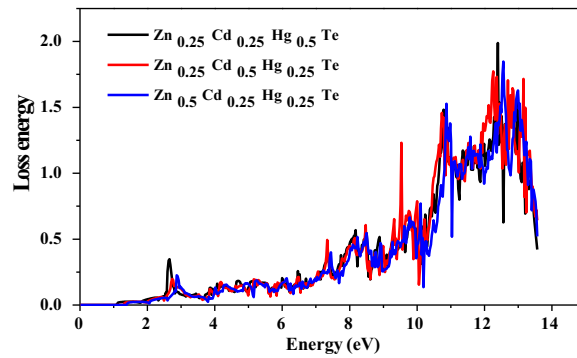


Fig. 13. The loss energy of $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys.

respectively [18]. Results for refractive index are, therefore confirmed by calculating their values using other theoretical models where a good agreement is observed.

The energy loss function is a means for the study of optical characteristics of materials. We show in Fig. 13 the energy loss function. One can see that the first peaks are positioned at approximately 2.65, 2.75 and 2.84 eV, for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ solid solutions, respectively. We notice that for energies below 2.65, 2.75 and 2.84 eV, no loss of energy is observed; therefore, the different alloys exhibit no response to the photons. For energies greater than 2.65, 2.75 and 2.84 eV, we distinguish a series of peaks where the major ones are located at the energies 12.38, 12.27 and 12.55 eV for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$, respectively. These peaks correspond to the plasmon frequencies

4. Hydrostatic pressure effect

In this section we have studied the effect of the hydrostatic pressure on the energy gaps and optical properties of $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys using the FP-LAPW method with PBE-GGA and TB-mBJ-GGA. It is known that, when the pressure is applied, the lattice constant decreases. The values of the lattice constant are estimated using the following relation given by [23]

$$a(P) = a(0) \left[1 + \left(\frac{B'}{B} \right) P \right]^{\left(\frac{-1}{3B} \right)^2} \tag{41}$$

where B is the bulk modulus, B' is the pressure derivative of the bulk modulus and a(P) is the lattice parameter at the pressure P. We have calculated the lattice constants as a function of pressure at P equals 0, 5, 10, 15, 20 and 25 GPa. Values obtained for the lattice parameter versus pressure using the formula given in Eq. (41) are introduced to calculate the values of the structural, electronic and optical properties. The direct and indirect band gap energies of $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys are depicted in Fig. 14. It is observed that, when the hydrostatic pressure is applied the direct band gap energies for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys increase by increasing the applied pressure, whereas the indirect band gap energies increase with increasing pressure from P = 0 to 5 GPa and decrease with increasing pressure from P = 5 to 25 GPa for both $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$ and $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$. For $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ the indirect band gap energies increase from P = 0 to 10 GPa and decrease from P = 10 to 25 GPa. Table 6 listed the direct and indirect band gap energies of

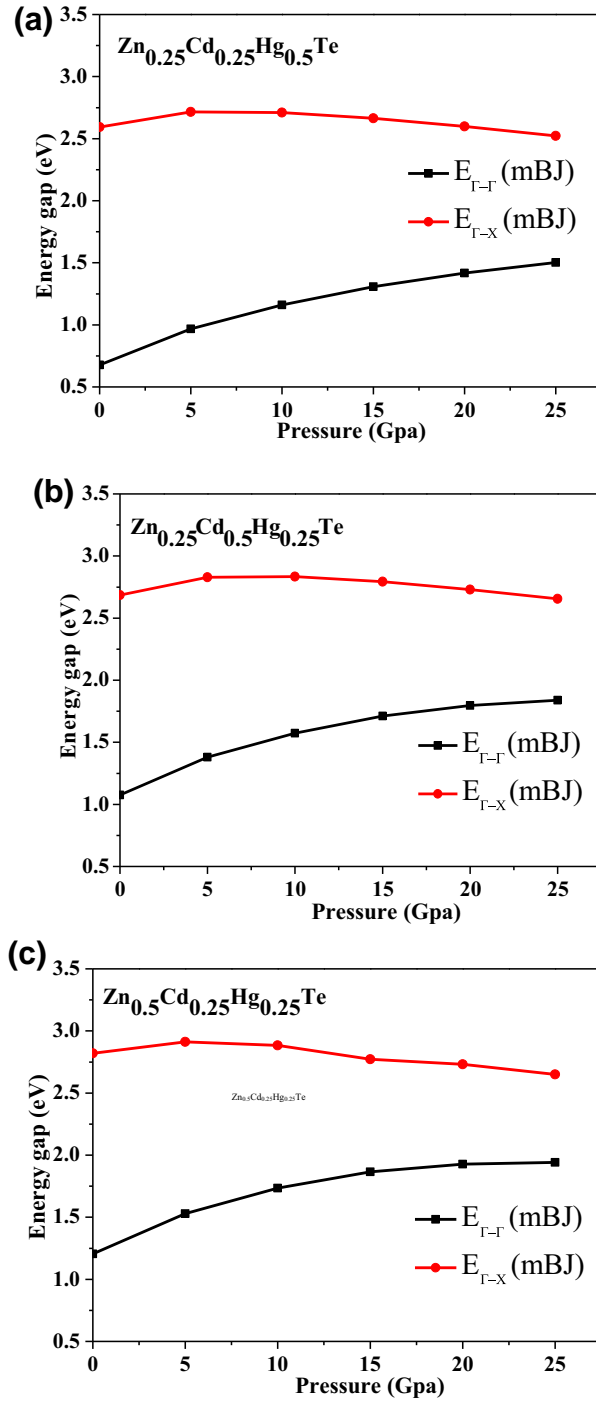


Fig. 14. The direct ($E_{\Gamma-\Gamma}$) and indirect ($E_{\Gamma-X}$) band gaps energies (TB-mBJ method) versus pressure of (a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys.

$Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternary alloys at different pressures. Furthermore, we have fitted our results to the quadratic function given by the empirical formula [24]:

$$E_g = E_g(0) + \alpha P + \beta P^2 \tag{42}$$

where $E_g(0)$ is the band gap energy in eV at zero pressure, P is the pressure in GPa, α and β are the first and second-order pressure coefficients, respectively.

For the $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$:

Table 6
The direct($E_{r \rightarrow r}$) and indirect($E_{r \rightarrow x}$) gap energies of zinc blende quaternary alloys with TB-mBJ approach.

Hydrostatic pressure P (Gpa)		0	5	10	15	20	25
Zn _{0.25} Cd _{0.25} Hg _{0.5} Te	$E_{r \rightarrow r}$	0.67689	0.96806	1.15985	1.30685	1.41823	1.50204
	$E_{r \rightarrow x}$	2.59352	2.71469	2.71088	2.66407	2.59855	2.52218
Zn _{0.25} Cd _{0.5} Hg _{0.25} Te	$E_{r \rightarrow r}$	1.07493	1.38035	1.57363	1.71152	1.79579	1.83831
	$E_{r \rightarrow x}$	2.68488	2.82804	2.83446	2.79378	2.72980	2.65475
Zn _{0.5} Cd _{0.25} Hg _{0.25} Te	$E_{r \rightarrow r}$	1.20426	1.52837	1.73471	1.86472	1.92817	1.94191
	$E_{r \rightarrow x}$	2.81977	2.91191	2.88288	2.77235	2.73180	2.64962

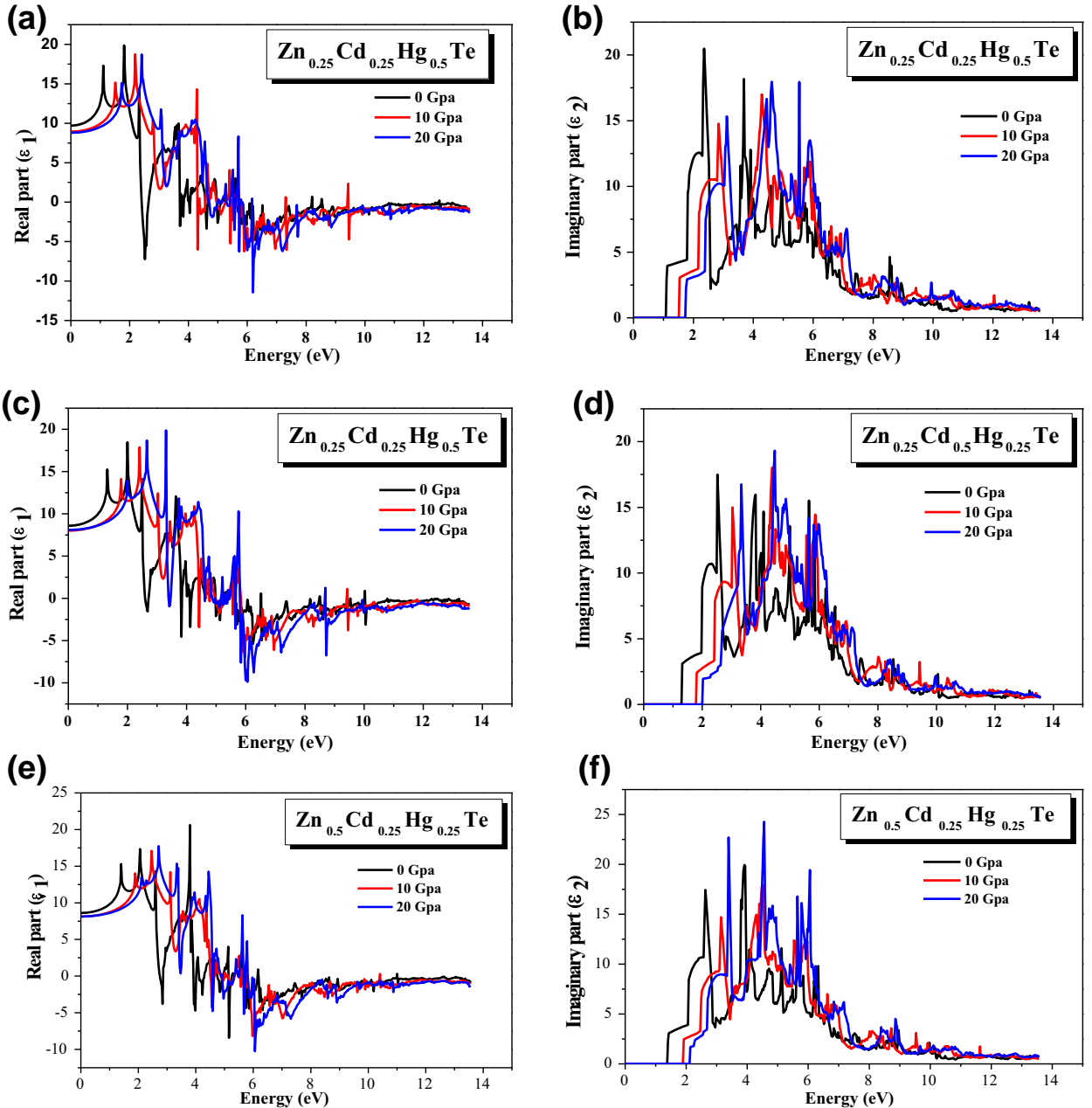


Fig. 15. The real and imaginary parts of the zinc blende Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te at pressure (P = 0 GPa, P = 10 GPa, P = 20 GPa) corresponding to the (a, b) Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te, (c, d) Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te and (e, f) Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te.

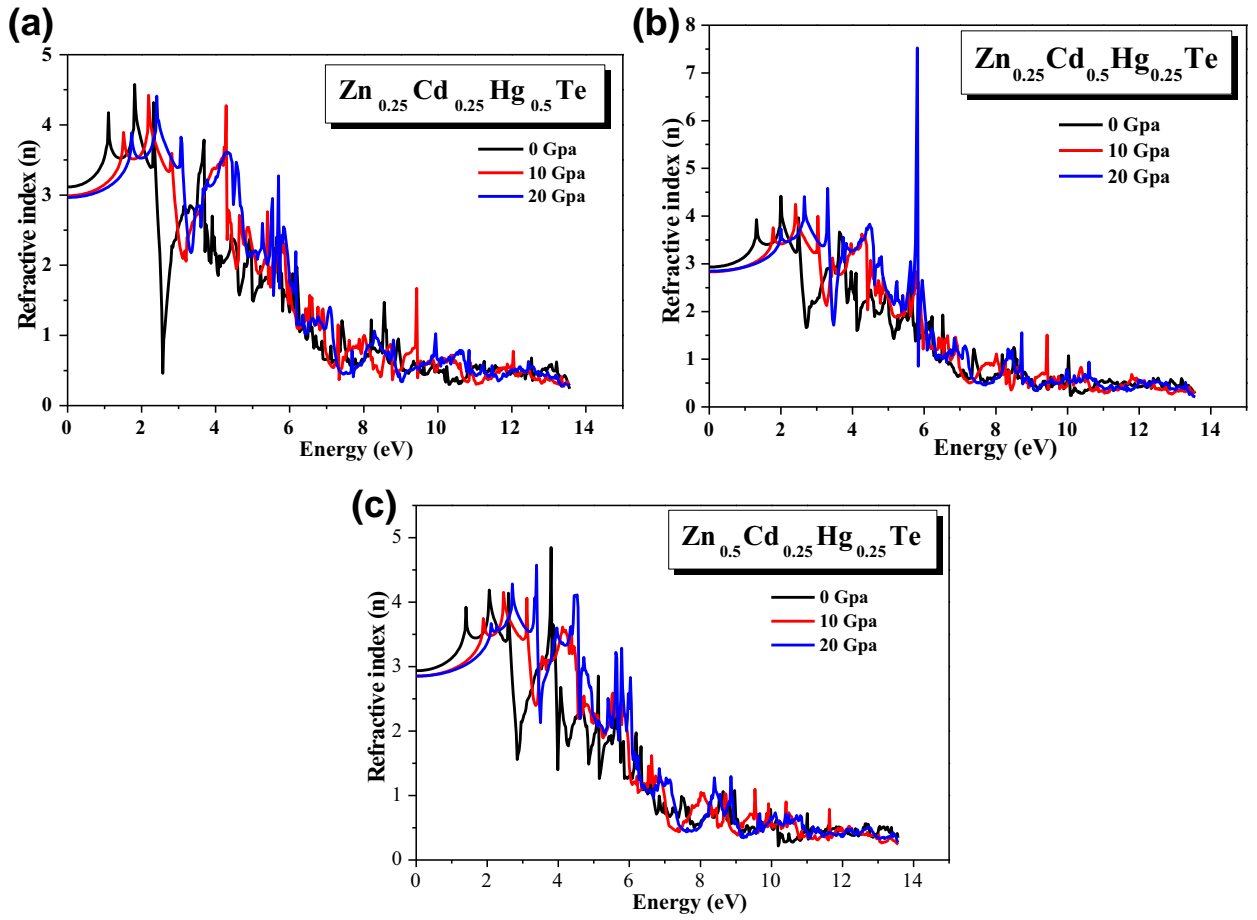


Fig. 16. The refractive indexes of the zinc blende $Zn_x Cd_y Hg_{1-x-y} Te$ at pressure ($P = 0$ GPa, $P = 10$ GPa, $P = 20$ GPa) corresponding to the (a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$.

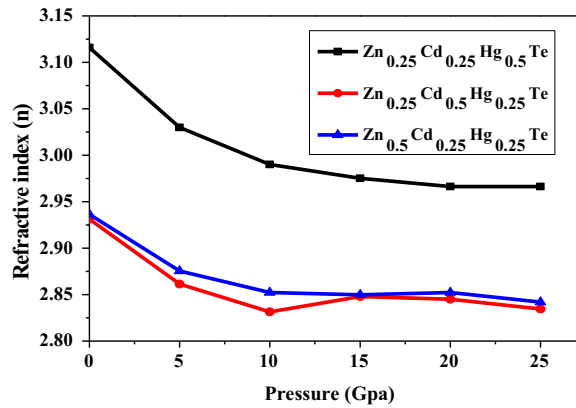


Fig. 17. The refractive indices variation versus pressure of the $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary.

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 0.68947 + 0.05639 P - 9.70314 \times 10^{-4} P^2 \tag{43}$$

$$E_{\Gamma-x} = 2.61421 + 0.01775 P - 8.81814 \times 10^{-4} P^2 \tag{44}$$

For the $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 1.08672 + 0.06098 P - 0.00125 P^2 \tag{45}$$

$$E_{\Gamma-x} = 2.7073 + 0.02173 P - 9.80464 \times 10^{-4} P^2 \tag{46}$$

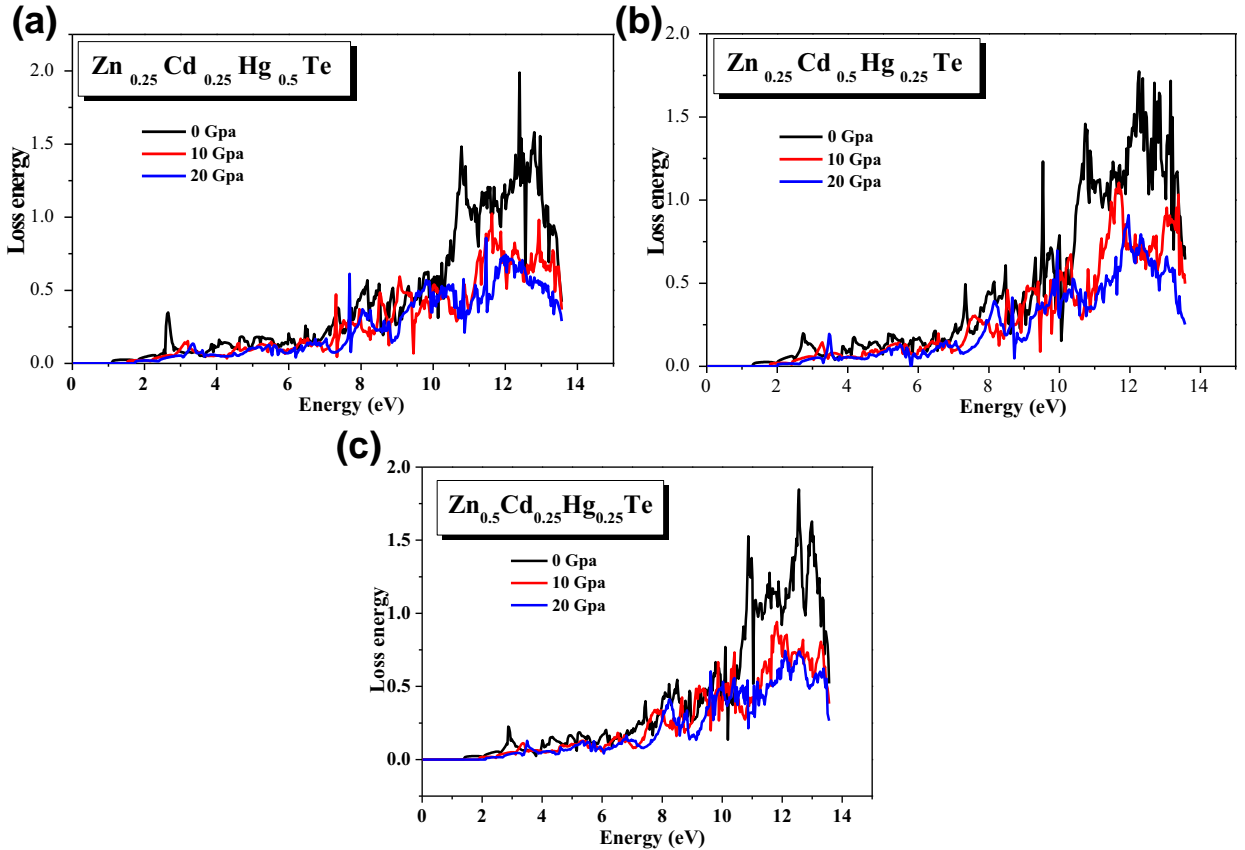


Fig. 18. the loss energy of (a) $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, (b) $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and (c) $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys under hydrostatic pressure at 0, 10 and 20 Gpa.

For the $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 1.21556 + 0.06659 P - 0.00152P^2 \tag{47}$$

$$E_{\Gamma-x} = 2.84736 + 0.00781 P - 6.55486 \times 10^{-4}P^2 \tag{48}$$

We note that the increase of the pressure value increases the direct gap energies for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ alloys. We further observe that these alloys stay with a direct band gap in the considered range of pressure.

The dielectric functions coefficients $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$ at different values of pressure for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys are plotted in Figs. 15 and 16, respectively. We observe the similarity of spectra of the real parts and the imaginary parts under different values of pressure. It is clearly seen from Fig. 15 (b, d, f) that the effect of pressure on the direct band gap energies is to shift them to higher energy values.

The refractive index decreases with increasing pressure for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys. The maximum of the value of the refractive index is found to be equal to 4.57 and located at the energy value of 1.81 eV for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, 4.58 at the energy of 3.31 eV for $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and 4.84 located at the energy value of 3.79 for $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$.

In Fig. 17, we present the effect of the pressure on the refractive index, where we observe that the refractive index increases to the maximum value and decreases dramatically after this value.

In Fig. 18, we present the energy loss function of $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys under hydrostatic pressure. It is observed from this figure that for a photon, whose energy is less than the band deviation of the compound under consideration, no energy loss occurs and this means that there is no diffusion. The first peaks are shifted to higher energies when pressure is increased. In the intermediate energy range, inelastic scattering is observed and the loss energy value is maximal. The major peaks for a pressure equal to zero are located at 12.31, 12.26 and 12.56 eV for $Zn_{0.25}Cd_{0.25}Hg_{0.5}Te$, $Zn_{0.25}Cd_{0.5}Hg_{0.25}Te$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.25}Hg_{0.25}Te$ quaternary alloys respectively. These peaks are affected slightly and their magnitude decreases somewhat as pressure is applied.

5. Conclusions

By means of first-principles calculations, we have investigated the structural, electronic and optical properties of the (ZB) $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ triangular quaternary alloys. Results of our study can be summarized in following points:

1. The $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ triangular quaternary alloys can be obtained for all compositions, which are used in our study.
2. The lattice parameters have taken different values; therefore, it is possible to deposit them on different substrates.
3. The quaternary alloy may be interesting, because it has a wide band gap (0.57 to 1.69 eV).
4. The band gap of the $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys decreases by increasing the composition of the mercury. The band gap increases with increase of the zinc doping concentration.
5. Under hydrostatic pressure, the electronic and optical properties are affected slightly which characterize the electronic and optical stability of the considered alloys.

Acknowledgments

The authors acknowledge the help of Prof. S. H. Naqib from the University of Rajshahi, Bangladesh. The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- [1] S. Dissanayake, S.X. Huang, H. X. Jiang, J.Y. Lin, Charge storage and persistent photoconductivity in a $CdS_{0.5}Se_{0.5}$ semiconductor alloy, *Phys. Rev.* B44 N^o 24 (1991) 13343, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13343>.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector', *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6701, <https://doi.org/10.1063/1.348889>.
- [3] S. Krishnamurthy, A. Sher, M. Madou, A.-B. Chen, Semiconductor alloys for fast thermal sensors, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1530, <https://doi.org/10.1063/1.341828>.
- [4] Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, R. Kuroda, Y. Fukuzawa, N. Otagawa, Y. Nakayama, Y. Makita, H. Tanoue, Effect of a Fe_3Si buffer layer for the growth of semiconducting b- $FeSi_2$ thin film on stainless steel substrate, *J. Crystal Growth* 307 (2007) 82–86, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.007>.
- [5] S. Armstrong, P.K. Datta, R.W. Miles, Thermal Evaporation of $Zn_xS_ySe_{1-x-y}$ for application in thin film solar cells, *Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001*, p. 1184.
- [6] K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fujii, Y. Kuroda, M. Yamanishi, High Output Power (> 20 W) and High Quantum Efficiency in a Photopumped ZnSe/ZnSe Blue Laser Operating at Room Temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1399, <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L1399>.
- [7] J.S. Kim, S.H. Suh, C.H. Kim, S.J. Chung, Defect reduction in ZnMgSSe epilayers on GaAs by using ZnMgSe/ZnSe strained-layer superlattices, *Solid State Commun* 100 (1996) 817, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(96\)00521-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00521-2).
- [8] J. Han, R.L. Gunshor, II-VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth, Semiconductor and Semimetals, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko (Eds.), Academic Press, 1997, p. 17 <http://www.apnet.com>.
- [9] M. Godlewski, E. Guzewicz, K. Kopalko, E. Lusakowska, E. Dynowska, M.M. Godlewski, Origin of white color light emission in ALE-grown ZnSe, *J. Luminesc* 102 (2003) 455, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00597-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00597-5).
- [10] D. Shen, S.Y. Au, G. Han, D. Que, N. Wang, I.K. Sou, MBE growth and structural characterization of $Zn_{1-x}Se_x$ thin films on ITO/glass substrates, *J. Mat. Sci. Lett.* 22 (2003) 483–487, <https://doi.org/10.1023/A:1022992502295>.
- [11] E.M. Sheregii, Geometry of chaos – the Bernoulli equation for ternary and quaternary alloys, *Chaotic Model. Simul. (CMSIM)* 2 (2014) 141–152.
- [12] K.C. Hass, H. Ehrenreich, B. Velicky, Electronic structure of $Hg_{1-x}Cd_xTe$, *Phys. Rev.* B27 N^o 2 (1983) 1088–1100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1088>.
- [13] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, M. Stechakovsky, L. Johann, Dielectric function of ZnTe nanocrystals by spectroscopic ellipsometry, *Nanotechnology* 20 (2009) 305702, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/30/305702>.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.K. Vasanicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001 Key: citeulike:6205108.
- [15] S.N. Grinyayev, S.G. Kataev, 'Electronic structure of $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys and related heterojunctions', *Physica B*191 (1993) 317–322, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90091J](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90091J).
- [16] A.M. Andrukhiiv V. Ivanov-Omskii, J. Polit, E.M. Sheregii, Peculiarities of composition and temperature dependence of energy-band parameters of $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$, *Acta Physica Polonica A* 87 (1995) 513, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.8>.
- [17] P. Sengupta, T. Kubis, Ya. Tan, Mi. Povolotskiy, Ge. Klimeck, Design principles for HgTe based topological insulator device, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 043702, <https://doi.org/10.1063/1.4813877>.
- [18] S. Ruffenach, A. Kadykov, V.V. Rumyantsev, J. Torres, D. Coquillat, D. But, S.S. krishtopenko, C. Consejo, W. Knap, S. Winnerl, M. Helm, M.A. Fadeev, N.N. Mikhailov, S.A. Dvoretiskii, V.I. Gavrilenko, S.V. Morozov, F. Teppe, HgCdTe-based heterostructures for terahertz photonics, *APL Mater* 5 (2017) 035503, <https://doi.org/10.1063/1.4977781>.
- [19] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259–273, [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5).
- [20] W. Kohn, L.J. Shan, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [22] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [23] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 2264011, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [24] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Improving the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 1–8, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>.
- [25] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30244 (1944) PMC1078704.
- [26] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Z. Phys.* (1921) 17–26, <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.
- [27] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1–14, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>.
- [28] P.J.L. Herve, L.K.J. Vandamme, general relation between refractive index and energy gap in semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609–615, [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4).
- [29] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, On the Penn gap in semiconductors, *Phys. Status Solidi B* 93 (1979) K155, <https://doi.org/10.1002/pssb.2220930257>.

- [30] S.K. Tripathy, Refractive indices of semiconductors from energy gaps, *Opt. Mater.* 46 (2015) 240–246, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.026>.
- [31] D.R. Penn, Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093>.
- [32] V. Gopal, Energy gap-refractive index interrelation, *Infrared phys* 22 (1982) 255, [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(82\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0020-0891(82)90052-5).
- [33] G. Wang, S. Wu, Z.-H. Geng, S.Y. Wang, L.-Y. Chen, First-principles study on the electronic structures and optical properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, *J. Kor. Phys. Soc.* 56 (2010) 1307, <https://doi.org/10.3938/jkps.56.1307>.
- [34] S.N. Grinyayev, S.G. kataev, Electronic structure of $\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-x-y}\text{Te}$ alloys and related heterojunctions, *Physica B* 191 (1993) 317, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90091-J](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90091-J).
- [35] L. Viña, C. Umbach, E. Przeździecka, L. Cardona, L. Vodopyanov, Ellipsometric studies of electronic interband transitions in $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6752, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6752>.
- [36] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Quaternary alloy $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2257>.
- [37] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, FP-LAPW investigations of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ ternary alloys, *Phys. Stat. Sol.* 243 (2006) 1296, <https://doi.org/10.1002/pssb.200541481>.
- [38] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata, M. Doui-Aici, First principles study of structural and electronic properties of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ and $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, *Alloys Phys. Status Solidi* 245 (1) (2008) 106–113, <https://doi.org/10.1002/pssb.200743128>.
- [39] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J.M. Recio, R. Pandey, Theoretical compressibilities of high-pressure ZnTe polymorphs, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.19520>.
- [40] N. Gonzalez Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, P. Bogusławski, J. Kossut, Structural Properties of MnTe, ZnTe and ZnMnTe, *Rev. Acta Physica Polonica A* 106 (2004) 233, <https://doi.org/10.12693/AphysPolA.106.233>.
- [41] X. Liu, J.K. Furdyna, Optical dispersion of ternary II–VI semiconductor alloys, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7754, <https://doi.org/10.1063/1.1739291>.
- [42] I. Hernández Calderón, Optical properties and electronic structure of wide band gap II-V semiconductor materials and their applications, vol. 12, Taylor and Francis, New York, 2002, pp. 113–170.
- [43] G. Lastra, P.A. Luque, M.A. Quevedo-Lopez, A. Olivas, Electrical properties of p-type ZnTe thin films by immersion in Cu solution, *Mater. Lett.* 126 (2014) 271–273, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.058>.
- [44] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra, Synthesis of ZnTe nanowires onto TiO_2 nanotubular arrays by pulse-reverse electrodeposition, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4527–4533, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.046>.
- [45] X.-P. Wu, J. Gu, S.-M. Zhou, X.-Y. Li, S.-L. Wang, L. Jin, H. Chen, J.-J. Shi, Red bayberry-like ZnTe microstructures: controlled synthesis, growth mechanism and enhanced photocatalytic performance, *J. Alloy. Comp.* 627 (2015) 166–173, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.199>.
- [46] W. Mahmood, N.A. Shah, Effects of metal doping on the physical properties of ZnTe thin films, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 282, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.021>.
- [47] M. Lidner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, Investigation of the hydrostatic pressure dependence of the E_g gap, the excitonic binding energy and the refractive index of Mow-grown ZnTe layers, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 6401, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/30/007>.
- [48] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Electronic structure of ZnTe and CdTe under pressure, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4739, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4739>.
- [49] Y. Gai, G. Tang, Effects of hydrostatic pressures on the ionization and formation energies of dopants in ZnO and ZnTe, *Physics Letters A* 378 (2014) 82–85, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.10.041>.
- [50] M. Boucharef, S. Benalia, D. Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B. Abidri, N. Benkhetou, First-principles study of the electronic and structural properties of $(\text{CdTe})_n/(\text{ZnTe})_n$ superlattices, *Super Latti. Microstruct.* 75 (2014) 818–830, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.014>.
- [51] S. Adachi, Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductor, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 304 8SQ, England, 2005.
- [52] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J.M. Racio, R. Pandey, Theoretical compressibilities of high-pressure ZnTe polymorphs, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195208, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195208>.
- [53] L. Ley, A. Pollak, F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from X-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 600, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.600>.
- [54] Z.W. Lu, D. Singh, H. Krakauer, Total-energy study of the equation of state of HgTe and HgSe, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 10154, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10154>.
- [55] I. Khan, F. Subhan, I. Ahmad, Z. Ali, Structural and optoelectronic properties of Mg substituted ZTe ($Z = \text{Zn}, \text{Cd}$ and Hg), *J. Phys. Chem. Solid.* 83 (2015) 75–84, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.03.024>.
- [56] O.M. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, third ed., Springer, Berlin, 2004.
- [57] F. El Haj Hassan, B. Al Shafaay, H. Meradji, S. Ghemid, H. Belkhir, M. Korek, Ab initio study of the fundamental properties of HgSe, HgTe and their $\text{HgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys, *Phys. Scr.* 84 (2011) 065601, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/84/06/065601>.
- [58] W.H. Strehlow, E.L. Cook, Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators, *J. Phys. Chem. Ref. Data Ser.* 2 (1973) 163, <https://doi.org/10.1063/1.3253115>.
- [59] M. Lee, C.-U. Kim, Investigation on self-aligned HgTe nano-crystals induced by controlled precipitation in PbTe–HgTe quasi-binary compound semiconductor alloys, *Physica B* 304 (2001) 267–275, [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00535-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00535-X).
- [60] A. Werner, H.D. Hochheimer, K. Strossner, High-pressure X-ray diffraction studies on HgTe and HgS to 20 GPa, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 3330, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3330>.
- [61] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.M. Langlois, W.A. Goddard, Band structures of II-VI semiconductors using Gaussian basis functions with separable ab initio pseudopotentials: Application to prediction of band offsets, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1377, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1377>.
- [62] J.H. Yang, S. Chen, W.J. Yin, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Electronic structure and phase stability of MgTe, ZnTe, CdTe, and their alloys in the B3, B4, and B8 structures, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 245202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245202>.
- [63] S.D. Kshirsagar, M. Ghanashyam Krishna, S.P. Tewari, Optical characteristics of wurtzite ZnTe thin films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1002–1007, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.02.015>.
- [64] K.H. Hellwege, O. Mandelung, *Landolt-Börnstein Semiconductors, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds New Series, Group III*, 17, 318, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [65] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Farhat, Fundamental and transport properties of ZnX , CdX and HgX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) compounds, *Superlatt. Microstruct.* 46 (2009) 823–832, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2009.09.002>.
- [66] C. Neumann, A. Nothe, N.O. Lipari, Two-photon magnetoabsorption of ZnTe, CdTe, and GaAs, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 922, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.922>.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales, électroniques et optiques. des composés binaires ZnTe, CdTe et HgTe et leurs alliages ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_xHg_{1-x}Te$ et $Cd_xHg_{1-x}Te$, ainsi que leurs alliages quaternaires $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$, on utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité. Nous avons estimé numériquement les énergies totales, les paramètres de réseau, les modules de compressibilité et leur premier dérivé de pression en utilisant l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). La structure de la bande est calculée en utilisant l'approximation modification de Becke-Johnson (**TB-mBJ**). Les résultats de notre étude montrent une dépendance non linéaire du composition sur la constante de réseau, le module compressibilité et la bande interdite pour les composés binaire et ternaire ainsi que pour les alliages quaternaires. De plus, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le perte d'énergie. L'effet de pression sur la bande interdite, les propriétés électroniques et optiques ont également été étudiées et rapportées. Nos résultats sont bons accord avec les valeurs expérimentales et les données théoriques disponibles dans la littérature.

Mots clés: alliages $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ quaternaire triangulaire, DFT, propriétés optiques.