



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et Informatique**  
**Département de Physique**  
**Filière : Physique**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique  
Option : **Physique des matériaux**

THEME :

Calculs relativistes des propriétés structurales et électroniques des  
matériaux semi-conducteurs  $ZnX$ ,  $CdX$  et  $HgX$  ( $X=S, Se, Te$ )

Etudiante : « **BENKHETTAB Aicha** »

Encadrant : « **YAhLA Houari** »

Année Universitaire 2018-2019

# Remerciements

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience, et la santé durant toutes ces années et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'université Abdel Hamid Ibn Badis-Mostaganem sous la direction du Professeur **YAHLA Houari**. Je tiens ici à le remercier et à exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, sa motivation, son sens de l'organisation du travail tout en le simplifiant, son intérêt porté sur ma modeste personne. Dans tous les cas, je n'y serais pas arrivé sans son soutien. Je lui souhaite une longue et brillante carrière.

Je remercie chaleureusement Professeur **BOUKRA Abdelaziz** et Professeur **KADI Allah Faycal** de m'avoir honoré en acceptant de participer à mon Jury.

Je tiens à remercier ma famille qui représente la lumière et la force qui me permet d'avancer dans la vie avec autant d'espoir et de courage. Je pense surtout à mes chers parents, en plus que ma mère m'avoir porté douloureusement dans son ventre, me portent toujours dans leur cœurs. Vous m'aimez et je suis sensible à cet amour éternel. Vous m'avais appris à compter sur moi-même quelle que soit la situation. J'en suis fier. Mes sœurs et mes amies particulièrement ma chère amie Meryame ont été et seront à jamais mes repères et mes appuis. Je les remercie infiniment et tendrement pour leur soutien sincère et permanent, leur confiance et leurs encouragements. Présents à chaque instant de ma vie, ils m'accompagnent, me guident et m'appuient avec tout leur amour.

Je remercie les doctorantes madame I. Kara, madame Y. Ghalem, madame Z. Mostefa, madame F. Chérifi, et monsieur A. Menad pour leur aide et leurs conseils.

Si je devrais citer individuellement chaque personne qui compte dans ma vie, mille pages n'y suffiront pas. C'est pourquoi, je voudrais remercier tous mes enseignants. La Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (université de Mostaganem) restera meilleure.

Je vous remercie individuellement !

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Les matériaux semi-conducteurs II-VI**

I.1. Introduction.....	2
I.2. Les matériaux binaires II-VI .....	3
I.3. Structure cristalline .....	3
I.3.1 Structure Zinc blende .....	3
I.3.2. Structure wurtzite .....	4
I.3.3.Première zone de Brillouin .....	4
I.3.4. Les points de haute symétrie .....	4
I.3.5. Les lignes de haute symétrie .....	5
I.4. Effets relativistes .....	6
I.4.1. Effets relativistes scalaire .....	6
I.4.2. Effets relativistes non scalaire.....	6
I.4.2.1. Correction masse-vitesse.....	6
I.4.3. Couplage spin-orbite .....	6
I.4.4. Moment Magnétique .....	7
I.4.5. Moment magnétique orbital .....	8
I.4.6. Moment magnétique de spin .....	9

## **Chapitre II :Résultats et discussions**

II.1. Détails de calcul .....	10
II.2. Propriétés structurales .....	10
II.2.1. Composés ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te) en phase cubique .....	11
II.2.2. Composé CdSe en phase hexagonale.....	18
II.3. Propriétés électroniques .....	19
II.3.1. Structures de bandes .....	19
II.3.1.1. Composés ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te) en phase cubique .....	19
II.3.1.2. Composés CdSe en phase hexagonale .....	24
II.3.2. Représentation schématique des bandes d'énergie.....	25
II.3.2.1. Phase cubique .....	25
II.3.2.1. Phase hexagonale .....	25
II.3.3. Densité d'états .....	28
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	34
Références bibliographiques.....	35

## INTRODUCTION GENERALE

Le succès industriel des dispositifs à semi-conducteurs est en grande partie dû aux technologies de pointe qui ont été développées pour leur préparation. Les semi-conducteurs sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques utilisés dans les systèmes informatiques, la télécommunication, la télévision, les voitures et les appareils électroménagers.

Les semi-conducteurs II-VI sont des composants formés de deux éléments, les éléments de la colonne II et les éléments de la colonne VI. Certains des composés semi-conducteurs peuvent avoir des structures cristallines de type zinc blende (phase cubique) ou wurtzite (phase hexagonale), on les appelle polymorphe, Ils sont marqués par une large gamme spectrale qui s'étend entre 1.5 et 3.8 eV. Ces composants sont technologiquement importants, ils sont particulièrement utilisés dans le domaine du photovoltaïque [1], dans des détecteurs infrarouge [2] et dans les détecteurs des radiations nucléaires [3]. Ils sont aussi utilisés comme hétérostructures fonctionnant dans les régions spectrales du bleu à ultravioletet [4].

Le travail qui sera présenté dans ce mémoire portera sur l'étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteur ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te). L'étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et en tenant compte de l'interaction spin-orbite.

Le plan de ce mémoire est organisé comme suit :

On débute le mémoire par une introduction générale, dans le premier chapitre on donne un aperçu sur les matériaux II-VI et une introduction à l'interaction spin-orbite. Le deuxième chapitre regroupe les résultats des calculs ab-intio et les commentaires. On terminera le mémoire par une conclusion générale.

# Chapitre I

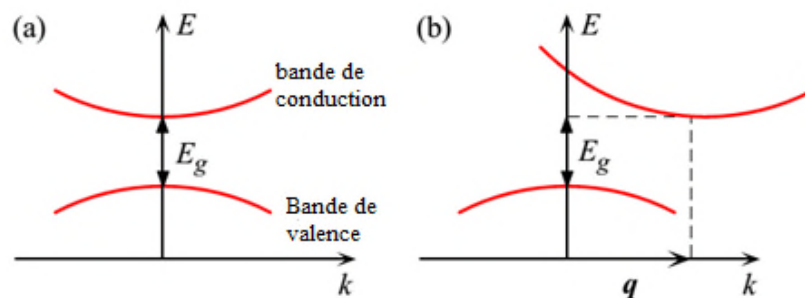
## Les matériaux semi-conducteurs II-VI

### I.1. Introduction

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs (figure II.1). Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et circuler dans tout le solide.

Un semi-conducteur, comme un isolant, les deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propres propriétés. Le gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la BV à la BC.

Dans les semi-conducteurs à gap direct (par exemple GaN, GaAs, InP, InN..), le maximum de la BV et le minimum de la BC se situent au point  $\Gamma$ . Les semi-conducteurs à gap indirect, le minimum de la BC et le maximum de la BV sont situés en des points différents de l'espace des  $k$  (figure I.1). 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.



**Figure I.1** : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur (a) à gap direct (b) à gap indirect

## I.2. Les matériaux binaires II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI du tableau périodique des éléments chimiques.

Ces atomes ne possèdent que 2 électrons de valence sur leur dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques.

Les éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellures (ZnTe, CdTe), ainsi que les composés HgS, HgSe et HgTe. Le tableau I.1 représente une partie du tableau périodique de Mendeleïev, les éléments en gras représentent la combinaison des matériaux qui seront étudiés dans ce mémoire.

I A-B	II A-B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Li <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	<b>S<sup>16</sup></b>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Ca <sup>20</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	<b>Se<sup>34</sup></b>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	<b>Zn<sup>30</sup></b>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	<b>Te<sup>52</sup></b>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	<b>Cd<sup>48</sup></b>	Ti <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>
	<b>Hg<sup>80</sup></b>					

**Tableau I.1 :** Tableau périodique des éléments

## I.3. Structures cristallines :

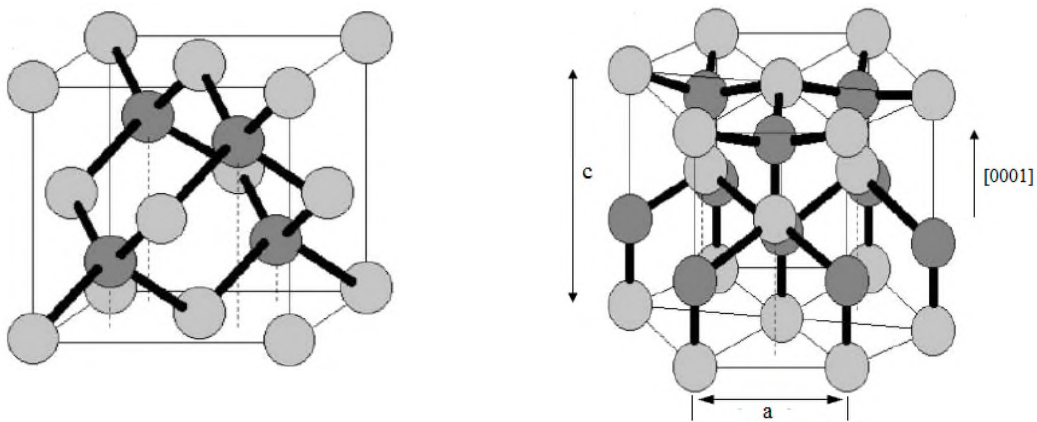
La structure cristalline est décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, de son groupe d'espace et de la position des atomes dans la maille. Certains des composés semi-conducteurs peuvent avoir des structures cristallines de type zinc blende (phase cubique) ou wurtzite (phase hexagonale) du fait de leur polymorphisme.

### I.3.1 Structure zinc blende :

Les composés II-VI peuvent se cristalliser dans la structure zinc blende, la cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes est entouré de quatre atomes voisins, formant ainsi un tétraèdre. Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (CFC), décalés l'un (représente l'élément II) par rapport à l'autre (représentant l'élément VI) une translation de type 1/4 selon la diagonale du cube élémentaire (figure I.2). Les atomes sont positionnés en (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4). Son groupe d'espace est F-43m de numéro 216.

### I.3.2. Structure wurtzite :

La structure wurtzite appartient au groupe spatial  $P6_3mc$ , elle est définie par deux paramètres de réseau  $a$  et  $c$  reliés par le rapport  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  et un paramètre interne  $u=3/8=0.375$  (pour une structure wurtzite idéale).  $a$  représente la longueur du côté de l'hexagone dans le plan (0001),  $c$  est la hauteur de l'hexagone suivant l'axe [0001]. Le paramètre interne  $u$  est défini comme la longueur de la liaison parallèle à l'axe  $c$  (longueur de la liaison anion-cation) divisée par le paramètre du réseau  $c$ . Ainsi, chaque atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques  $(0, 0, 0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  et les atomes du type VI occupent les positions  $(0, 0, u)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2+u)$  avec  $u=3/8$ .



**Figure I.2 :** Structures cristallines : à gauche zinc blende, à droite wurtzite.

### I.3.3. Première zone de Brillouin :

La zone de Brillouin représente la cellule unitaire dans le réseau réciproque. Elle représente le plus petit volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins. L'importance de cette première zone provient de la description en ondes de Bloch dans un milieu périodique.

### I.3.4. Les points de haute symétrie :

La zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube comme représenté sur la figure I.3. Elle présente alors un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4.
- Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6.
- Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Point X de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .
- Point L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .
- Point K de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

La structure hexagonale de type wurtzite a une zone de Brillouin hexagonale définie par les points de haute symétrie suivant (voir figure I.3):

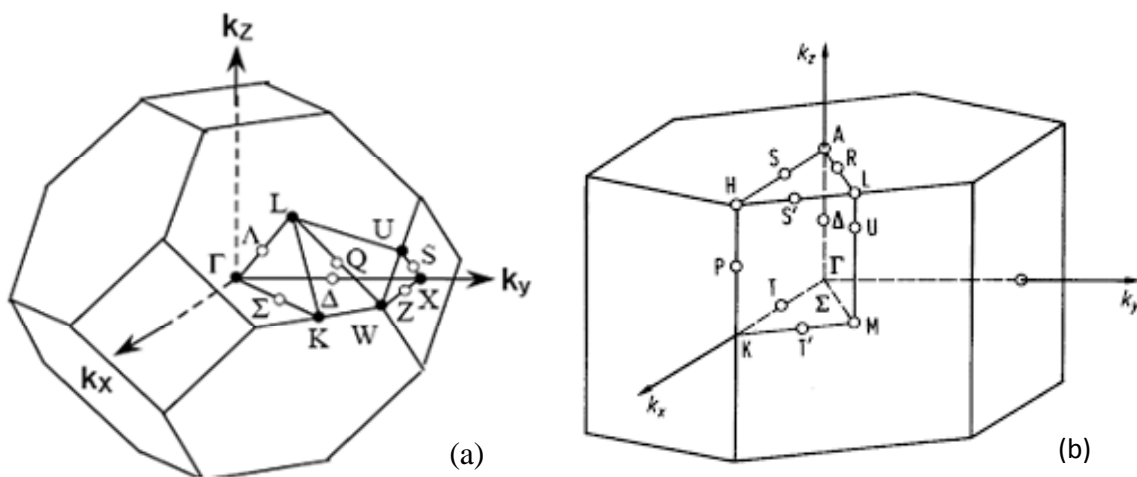
- Point  $\Gamma$  de coordonnées  $(0, 0, 0)$  centre de zone de Brillouin.
- Point A de coordonnées  $2\pi(0, 0, 1/2c)$
- Point K de coordonnées  $\pi(4/3a, 0, 0)$
- Point H de coordonnées  $\pi(4/3a, 0, 1/c)$
- Point M de coordonnées  $\pi(1/a, 1/\sqrt{3}a, 0)$ .
- Point L de coordonnées  $\pi(1/a, -1/\sqrt{3}a, 1/c)$ .

### 3.5. Les lignes de haute symétrie :

$\Delta$  : C'est la ligne qui représente la direction  $\langle 100 \rangle$ , elle relie le centre  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$  : Cette ligne appartient au plan de symétrie  $k_x=k_y$  ou  $k_y=k_z$  ou  $k_x=k_z$ .

$\Lambda$  : C'est une ligne indiquant la direction  $\langle 100 \rangle$ , elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.



**Figure I.3** : Première zone de Brillouin des structures (a) zinc blende, (b) wurtzite



#### **I.4. Les effets relativistes :**

Les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs peuvent être affectées par les effets relativistes. Les effets relativistes se scindent en deux catégories principales. La première catégorie comporte les effets relativistes scalaires et la deuxième les effets relativiste non scalaires.

##### **I.4.1. Effets relativistes scalaire :**

###### **- Terme de DARWIN**

C'est une correction à l'interaction non locale entre l'électron et le potentiel coulombien. Cette interaction du moment magnétique de spin de l'électron avec le champ magnétique dû au mouvement de l'électron dans le champ électrostatique des protons induit un splitting des orbitales avec le moment angulaire.

###### **- Effet relativiste indirect**

C'est un effet indirect des électrons de cœur sur les électrons de valence. Cet effet affecte aussi les orbitales en induisant d'une part, une stabilisation des orbitales s et p, et une déstabilisation les orbitales d et f d'autre part.

##### **I.4.2. Effets relativistes non scalaire.**

###### **I.4.2.1. Correction masse-vitesse.**

La masse d'un électron augmente avec sa vitesse et ceci quand cette dernière se rapproche de celle de la lumière. Cette correction a une influence directe sur les orbitales, d'une part, son effet se traduit par une stabilisation des orbitales s et p et d'autre part par une déstabilisation des orbitales d et f.

##### **I.4.3. Couplage spin-orbite :**

Le couplage spin-orbite est un phénomène bien connu en physique atomique et en physique de la matière condensée. Son origine est généralement relativiste. Son intensité augmente avec l'augmentation du numéro atomique Z. Sa contribution est négligeable dans le massif des éléments légers, par contre son impact est important pour les éléments lourds à savoir les éléments de transitions qui possèdent une couche 3d partiellement rempliée [5].

Le couplage spin-orbite abaisse la symétrie, et puisque la dégénérescence dépend de la symétrie de certains points dans l'espace réciproque, la réduction de la symétrie provoquée par le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence des états électroniques. Dans une structure centro-symétrique tel que la structure zinc blende où la symétrie d'inversion est présente, le couplage spin-orbite suscite un éclatement des bandes ayant une symétrie différentes accompagné d'un décalage en énergie. Aussi dans le cas d'une structure non

centro-symétrique, le couplage spin-orbite éclate les bandes de symétrie différentes en les séparant d'une quantité d'énergie, auxquelles une levée de dégénérescence supplémentaire des sous bandes s'ajoute au premier éclatement.

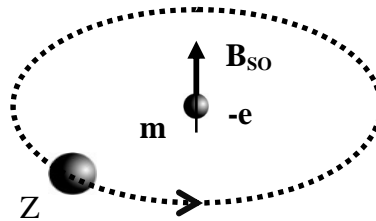
Ce couplage résulte de l'interaction entre le moment cinétique orbital  $\mathbf{l}$  et le moment magnétique de l'électron (le moment intrinsèque de spin)  $\mathbf{m}$ , conséquences de la rotation de l'électron respectivement autour du noyau et sur lui-même, avec:

$$\mathbf{m} = \gamma \mathbf{l} \quad (\text{I.1})$$

Vu de l'électron, le noyau tourne autour avec la vitesse  $v$ , le mouvement est équivalent à une boucle de courant  $\mathbf{I}_n = Zev/2\pi r$  qui crée un champ magnétique  $\mu_0 \mathbf{I}_n / 2r$  au centre. L'interaction spin-orbite est dû au champ magnétique,  $\mathbf{B}_{SO} = \mu_0 Zev / 4\pi r^2$ , qui agit sur le moment magnétique intrinsèque de l'électron. L'énergie d'interaction  $\epsilon_{SO} = -\mu_B \mathbf{B}_{SO}$  peut être écrite approximativement en fonction du magnéton de Bohr et du rayon de Bohr, avec  $r \cong a_0/Z$  pour un électron interne et  $r = na_0$  pour un électron externe, et  $m_e vr = \hbar$  dans ce cas :

$$\epsilon_{SO} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 Z^4}{4\pi a_0^3} \quad (\text{I.2})$$

La valeur de  $\epsilon_{SO}$  devient beaucoup plus importante pour les éléments lourd [6].



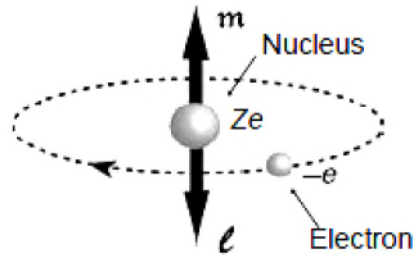
**Figure I.4 :** Interaction spin-orbite du point de vue de l'électron.

#### I.4.4. Moments magnétiques :

Le magnétisme a son origine dans le moment magnétique intrinsèque de l'électron (le moment magnétique de spin) et le mouvement des électrons autour du noyau atomique (le moment magnétique orbital). La mécanique quantique impose au spin de l'électron deux projections possibles le long d'une certaine direction. Ces états quantiques sont représentés par un « état haut » ou « état bas ». Tous les atomes libres avec des états électroniques non remplies sont magnétiques et chaque électron non apparié contribue avec 1 magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) au spin total du moment magnétique. Pour des atomes isolés, il y a aussi une contribution de moment orbital angulaire des électrons au moment magnétique total. Cependant, dans les métaux de transition (3d), il a été montré expérimentalement que le moment magnétique orbital est approximativement nul [7].

#### I.4.5. Moment magnétique orbital :

On considère un électron qui gravite autour du noyau avec une vitesse linéaire  $\vec{v}$  sur une trajectoire circulaire de rayon  $r$ , voir figure I.5.



**Figure I.5 :** Atome de Bohr, l'électron décrit une orbite circulaire où le moment angulaire  $\vec{L}$  et le moment magnétique orbital  $\vec{m}$  ont des directions opposées [8].

Le moment angulaire de cet électron est donné par :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{m}_e v = m_e r^2 \omega \vec{n} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\vec{n}$  est la normal au plan contenant l'orbital et  $\omega$  la vitesse de rotation de l'électron autour du noyau.

L'orbital est assimilable à une boucle de courant dont le moment dipolaire magnétique est donné par :

$$\vec{m} = IS\vec{n} \quad (\text{I.4})$$

Avec  $S = \pi r^2$  et  $I$  l'intensité du courant (en Ampère) donnée par:

$$I = \frac{dq}{dt} = -\frac{e}{T} \quad (\text{I.5})$$

Avec la période  $T = 2\pi/\omega$ , d'où  $I = -\frac{e\omega}{2\pi}$

Le moment magnétique orbital sera donné par :

$$\vec{m} = -\frac{e}{2} \omega r^2 \vec{n} \quad (\text{I.6})$$

Ainsi on peut trouver une relation entre  $\vec{m}$  et  $\vec{L}$ ,  $\vec{m} = \gamma \vec{L}$ .

Une relation valable même pour les atomes poly-électroniques. Où  $\gamma = e/(2m_e)$  est appelé le rapport gyromagnétique.

L'électron ne peut passer que d'un niveau à un autre en absorbant ou en émettant une énergie correspondant à la différence des énergies des deux niveaux. Pour tenir compte de ce fait Bohr a émet une hypothèse selon laquelle le moment angulaire est proportionnel à  $\hbar$ .

$$L = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I.7})$$

Où  $h$  représente la constante de Planck.

$$m = \gamma L \Rightarrow m = -\frac{e}{2m_e} n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow m = -n \frac{eh}{4\pi m_e} \Rightarrow m = -n\mu_B \quad (\text{I.8})$$

$\mu_B$  est le moment magnétique élémentaire dit magnéton de Bohr, de valeur  $\mu_B=9,27310^{-24}$  A.m<sup>2</sup>

#### I.4.6. Moment magnétique de spin :

Des expériences concernant les effets des champs d'induction magnétique sur l'atome (effet Zeeman et expériences de Stern et Gerlach) ont montré que l'électron possède un moment cinétique de rotation propre appelé "spin", avec un nombre quantique  $s=1/2$ . Le spin de l'électron est une propriété intrinsèque comme la charge ou la masse. Les particules possédant un spin demi-entier s'appellent fermions, celles ayant un spin entier s'appellent bosons. Tous les fermions ont un spin et un moment magnétique associé. Le moment magnétique de spin est donné par :

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (\text{I.9})$$

Où  $g$  représente le facteur de Lande de valeur proche de 2 et  $\vec{S}$  le moment angulaire de spin.

Avec  $\vec{S} = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$

Suivant  $z$  :  $S_z = m_s \hbar$  ou  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  représente le nombre quantique de spin magnétique.

Le moment magnétique de spin devient :

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} m_s \hbar \quad (\text{I.10})$$

# Chapitre II

## Résultats et discussions

### II.1. Détails de calcul :

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de nos calculs ab-initio des propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs II-VI de type ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te). Les calculs sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [9]. L'approximation de base que nous avons utilisé est l'approximation du gradient généralisé (GGA) en tenant compte de l'effet de l'interaction spin-orbite (SO). Tous les matériaux seront étudiés dans la phase zinc blende à l'exception du matériau CdSe qui sera étudié dans les deux phases, zinc blende et wurtzite.

Les valeurs des rayons Muffin-tin,  $R_{MT}$ , (rayon moyen des sphères) des matériaux étudiés sont choisies de façon à éviter le chevauchement des sphères Muffin-tin. Ces valeurs sont indiquées dans le tableau II.1. Le nombre de points k considéré dans la zone de Brillouin a été choisi égal à 1500.

Atome	Zn	S	Se	Te	Cd	Hg
$R_{MT}$	2.0	1.8	2.2	2.4	2.4	3.0

**Tableau II.1 :** Les  $R_{MT}$  utilisés dans les calculs.

### II.2. Propriétés structurales

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale, c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre des composés binaires; à savoir le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ). Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par :

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

$V_0$  : Le volume d'équilibre à l'état fondamentale.

$B_0$  : module de rigidité et  $B_0'$  sa dérivée première.

Avec 
$$V(P) = V_0 \left[ 1 + \frac{PB_0'}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B_0}} \quad (\text{II.2})$$

Le module de rigidité  $B_0$  est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

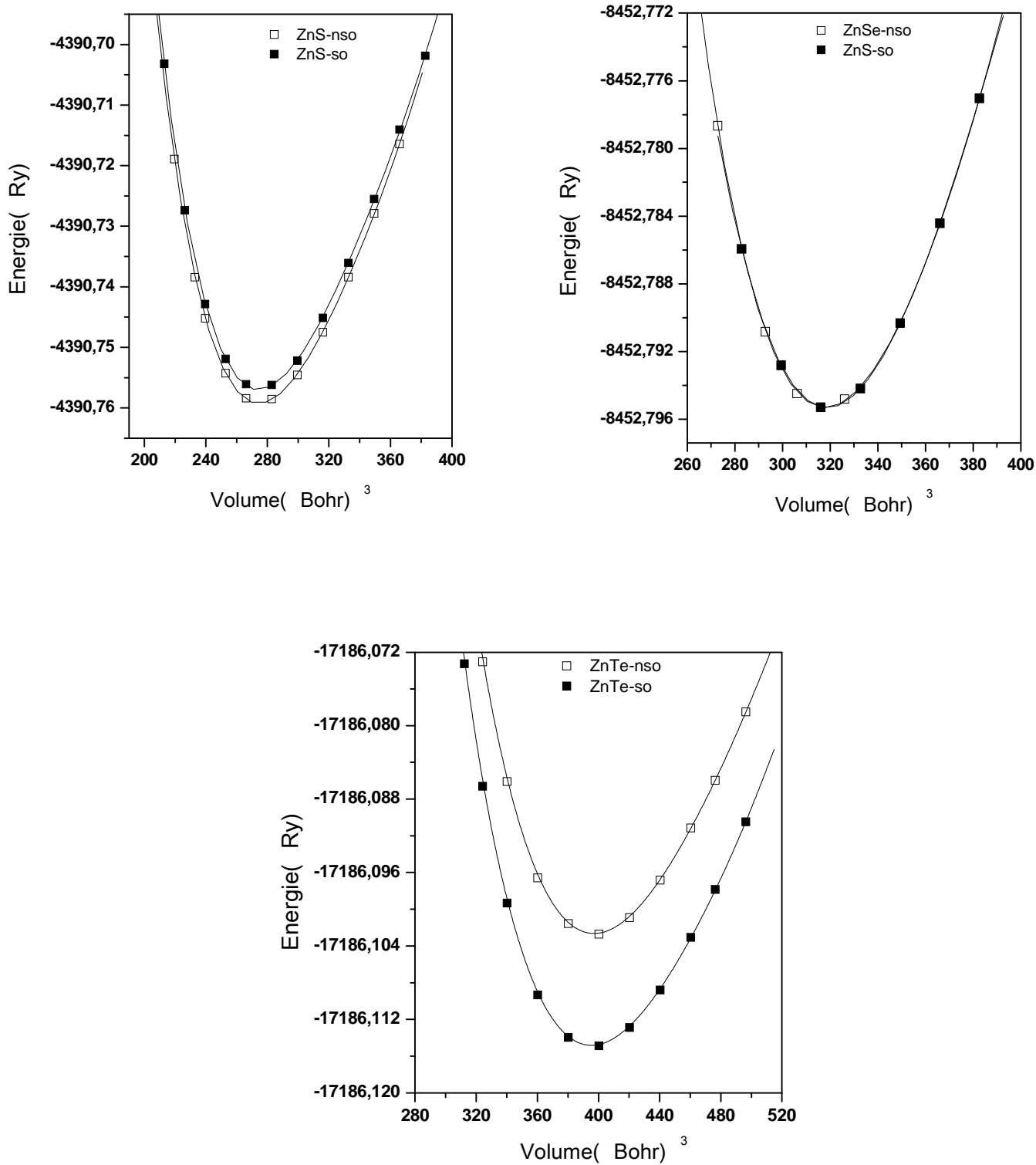
### II.2.1. Composés ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te) en phase cubique :

Les figures II.1, II.2 et II.3 représentent respectivement le calcul sans et avec SO de la variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te) dans la structure zinc blende. La différence d'énergie d'équilibre entre les deux cas sans et avec SO est de l'ordre de 27.2, 1.36 et 163.2 meV pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement. Dans le cas des matériaux CdS, CdSe et CdTe la différence d'énergie est plus grande, elle est de l'ordre de 952, 897 et 992,8 meV respectivement. Dans le cas des matériaux HgS, HgSe et HgTe la différence devient très significative, elle est de l'ordre de 8255, 8390 et 8595 meV.

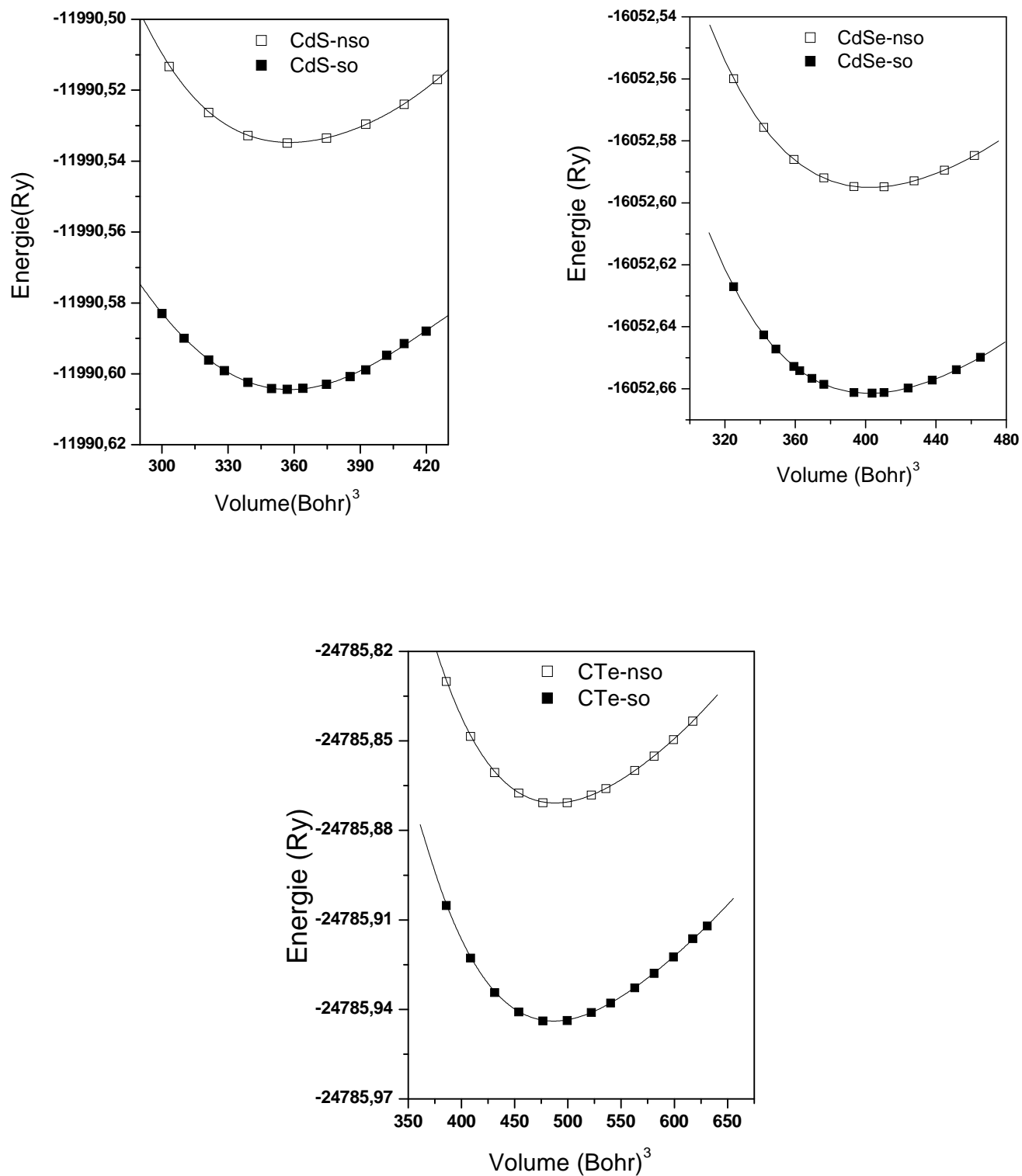
Les paramètres de maille à l'équilibre, le module de compressibilité, sa première dérivée par rapport à la pression et l'énergie minimale calculés avec et sans SO des matériaux étudiés comparés aux résultats expérimentaux et théoriques sont regroupés dans le tableau II.2.

On remarque qu'il existe une légère différence entre les valeurs des paramètres de maille calculés sans l'introduction de l'effet SO et celles obtenues avec le calcul SO. D'autre part, les valeurs trouvées sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Par contre nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs calculées théoriquement.

Nous remarquons aussi que le module de compressibilité diminue lorsque la taille de l'anion augmente de S à Te.

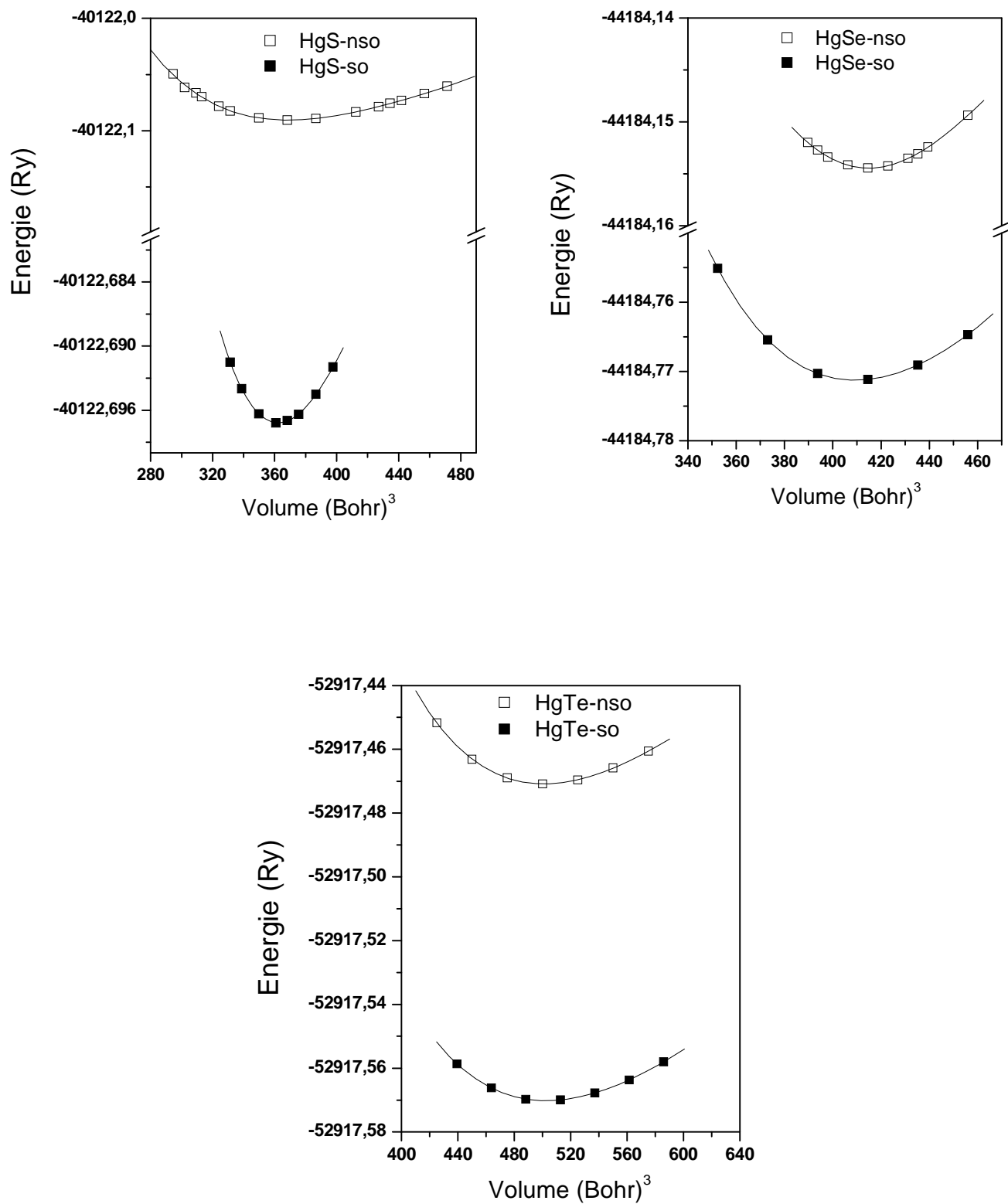


**Figure II.1.** Variation de l'énergie en fonction du volume avec et sans spin-orbite des matériaux ZnX (X=S Se et Te).



**Figure II.2.** Variation de l'énergie en fonction du volume avec et sans spin-orbite des matériaux CdX (X=S Se et Te).



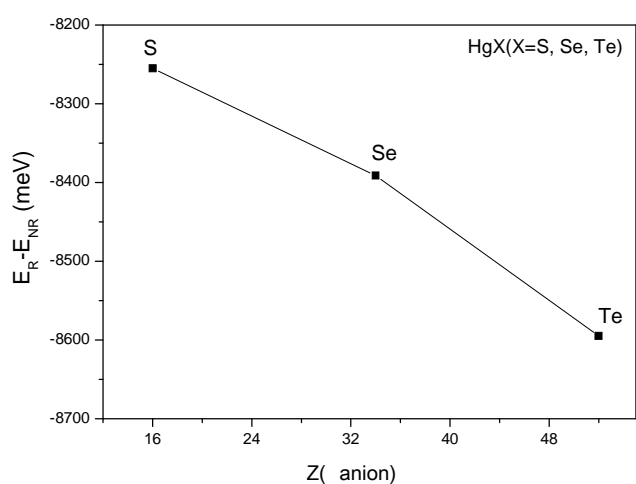
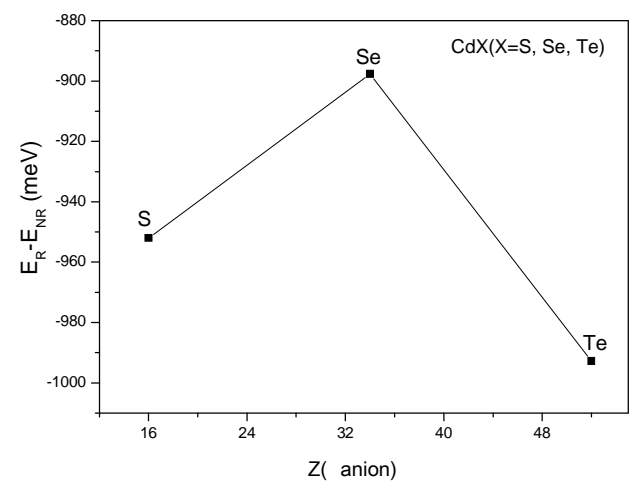
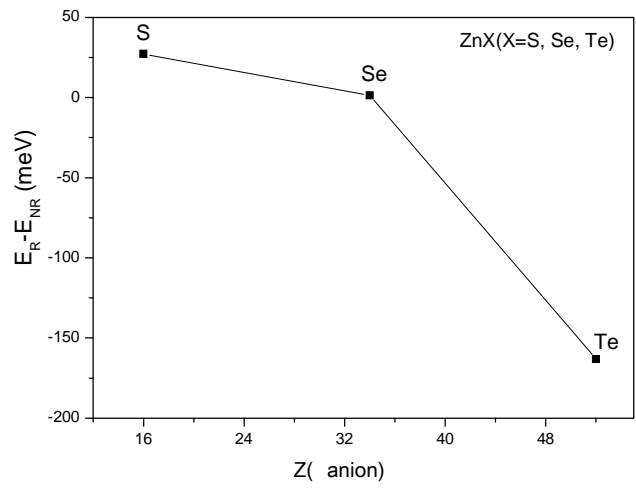


**Figure II.3.** Variation de l'énergie en fonction du volume avec et sans spin-orbite des matériaux HgX (X=S Se et Te).

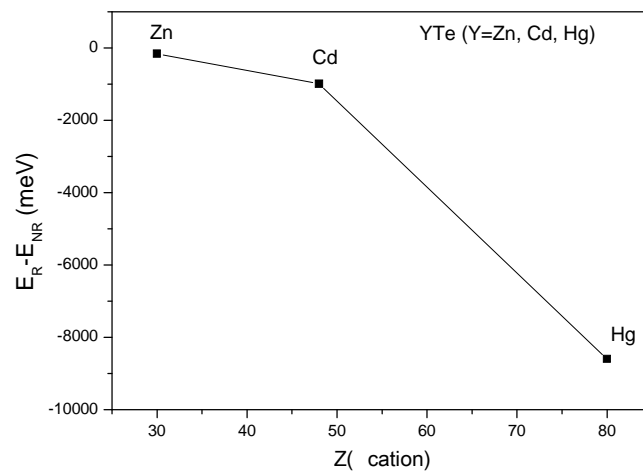
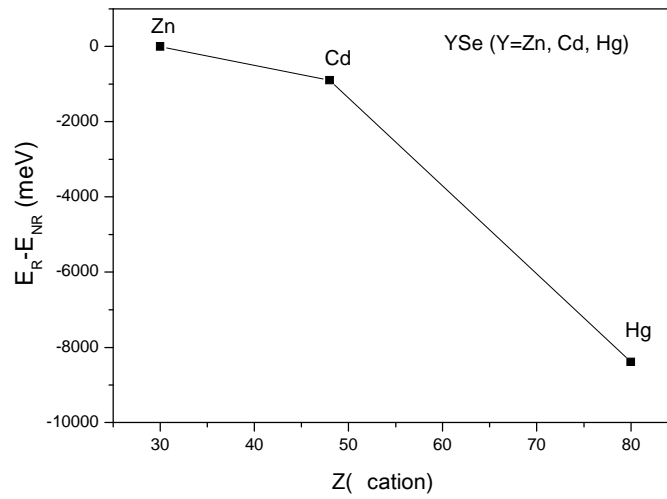
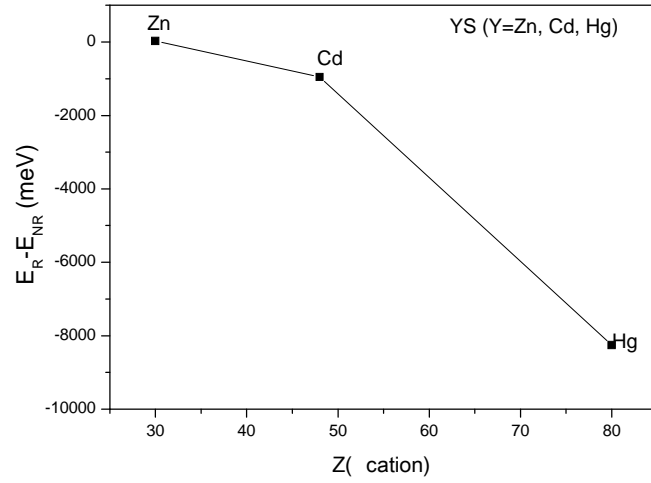
II-VI (ZB)	Méthode	Non Relativiste				Relativiste			
		a(Å)	B(GPa)	B'	E0 (Ry)	a(Å)	B(GPa)	B'	E0 (Ry)
ZnS	GGA	5.460	68.782	4.691	-4390.758	5.459	68.336	4.722	-4390.756
	Exp. théorique	5.41 <sup>[11]</sup>	76.900 <sup>[11]</sup>	4.900 <sup>[11]</sup>					
		5.449 <sup>[12]</sup>	9.800 <sup>[12]</sup>	4.400 <sup>[12]</sup>					
		5.581 <sup>[14]</sup>	74.970 <sup>[14]</sup>	3.880 <sup>[14]</sup>		5.558 <sup>[14]</sup>	76.450 <sup>[14]</sup>	4.810 <sup>[14]</sup>	
ZnSe	GGA	5.734	56.846	4.524	-8452.7952	5.735	56.370	4.197	-8452.7951
	Exp. théorique	5.668 <sup>[11]</sup>	64.700 <sup>[25]</sup>	4.770 <sup>[25]</sup>					
		5.669 <sup>[13]</sup>	63.070 <sup>[13]</sup>	3.900 <sup>[13]</sup>					
		5.834 <sup>[14]</sup>	58.080 <sup>[14]</sup>	4.700 <sup>[14]</sup>		5.808 <sup>[14]</sup>	59.580 <sup>[14]</sup>	4.86 <sup>[14]</sup>	
ZnTe	GGA	6.218	43.326	4.851	-17186.102	6.167	42.738	4.821	-17186.114
	Exp. théorique	6.103 <sup>[11]</sup>	50.900 <sup>[11]</sup>	5.040 <sup>[11]</sup>					
		6.013 <sup>[25]</sup>	54.700 <sup>[25]</sup>						
		6.218 <sup>[14]</sup>	44.450 <sup>[14]</sup>	4.150 <sup>[14]</sup>		6.180 <sup>[14]</sup>	43.290 <sup>[14]</sup>	4.600 <sup>[14]</sup>	
CdS	GGA	5.963	54.736	4.875	-11990.534	5.961	54.811	4.282	-11990.604
	Exp théorique	5.818 <sup>[11]</sup>	62.800 <sup>[27]</sup>						
		5.933 <sup>[17]</sup>	55.800 <sup>[26]</sup>	4.300 <sup>[26]</sup>					
		6.006 <sup>[14]</sup>	51.540 <sup>[14]</sup>	4.851 <sup>[14]</sup>		5.943 <sup>[14]</sup>	54.090 <sup>[14]</sup>	4.484 <sup>[14]</sup>	
CdSe	GGA	6.204	45.138	4.588	-16052.595	6.200	45.096	4.564	-16052.661
	Exp théorique	6.062 <sup>[15]</sup>	53.300 <sup>[28]</sup>	4.000 <sup>[28]</sup>					
		6.216 <sup>[18]</sup>	60.000 <sup>[28]</sup>						
		6.276 <sup>[14]</sup>	44.110 <sup>[14]</sup>	4.456 <sup>[14]</sup>		6.210 <sup>[14]</sup>	45.110 <sup>[14]</sup>	4.238 <sup>[14]</sup>	
CdTe	GGA	6.614	35.634	4.465	-24785.870	6.606	34.830	4.600	-24785.943
	Exp théorique	6.529 <sup>[16]</sup>							
		6.627 <sup>[19]</sup>	46.600 <sup>[29]</sup>						
		6.706 <sup>[14]</sup>	34.910 <sup>[14]</sup>	4.947 <sup>[14]</sup>		6.641 <sup>[14]</sup>	36.990 <sup>[14]</sup>	4.257 <sup>[14]</sup>	
HgS	GGA	6.023	51.958	4.924	-40122.090	5.988	53.138	4.862	-40122.697
	Exp théorique	5.862 <sup>[20]</sup>	37.000 <sup>[23]</sup>	4.000 <sup>[23]</sup>					
		5.999 <sup>[30]</sup>	42.900 <sup>[30]</sup>	6.300 <sup>[30]</sup>					
		6.179 <sup>[23]</sup>	47.530 <sup>[14]</sup>	4.947 <sup>[14]</sup>		6.007 <sup>[14]</sup>	50.020 <sup>[14]</sup>	5.297 <sup>[14]</sup>	
HgSe	GGA	6.263	43.0781	4.583	-44184.154	6.237	44.585	4.686	-44184.771
	Exp théorique	6.085 <sup>[21]</sup>	51.660 <sup>[21]</sup>	2.600 <sup>[21]</sup>					
		6.303 <sup>[24]</sup>	59.200 <sup>[24]</sup>						
		6.464 <sup>[14]</sup>	40.210 <sup>[14]</sup>	4.756 <sup>[14]</sup>		6.272 <sup>[14]</sup>	44.060 <sup>[14]</sup>	4.659 <sup>[14]</sup>	
HgTe	GGA	6.667	35.357	4.947	-52917.471	6.631	35.6816	5.574	-52918.103
	Exp théorique	6.461 <sup>[22]</sup>							
		6.718 <sup>[24]</sup>	46.400 <sup>[24]</sup>						
		6.893 <sup>[14]</sup>	33.360 <sup>[14]</sup>	4.764 <sup>[14]</sup>		6.658 <sup>[14]</sup>	33.850 <sup>[14]</sup>	4.747 <sup>[14]</sup>	

**Tableau II.2** : Paramètres structuraux des composés ZnX, CdX, HgX obtenus avec et sans spin-orbite

Les figures II.4 et II.5 représentent respectivement la variation de la différence entre l'énergie relativiste et non relativiste ( $E_R - E_{NR}$ ) en fonction du nombre atomique Z de l'anion X et du cation Y des composé ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te) et YS, YSe et YTe (Y=Zn, Cd, Hg). La différence d'énergie augmente avec l'augmentation de la valeur Z, elle est grande dans le cas du cation.



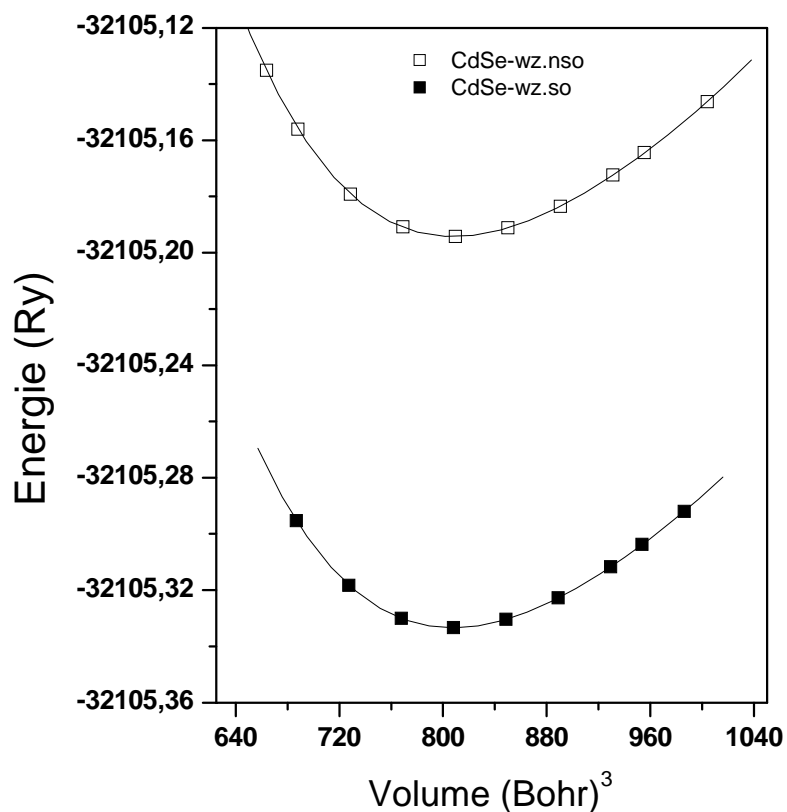
**Figure II.4** : Ecart d'énergie en fonction de nombre atomique  $Z$  de l'anion  $X$  des composés  $ZnX$ ,  $CdX$  et  $HgX$  ( $X=S, Se, Te$ ).



**Figure II.5** : Variation de l'écart d'énergie en fonction de nombre atomique  $Z$  du cation des composés YS, YSe et YTe (  $Y=Zn, Cd, Hg$  ).

## II.2.2. Composé CdSe en phase hexagonale:

La figure II.6 représente le calcul de la variation de l'énergie en fonction de volume du composé CdSe dans la phase wurtzite avec et sans SO. On note que l'énergie minimale calculée avec SO est la plus basse en comparant avec celle calculée sans SO avec une différence d'énergie de l'ordre de 1890.4 meV.



**Figure II.6** : Variation de l'énergie en fonction de volume du composé CdSe dans la structure wurtzite.

Nous reportons dans le tableau II.3 les différents paramètres structuraux, tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée première par rapport à la pression du composé CdSe dans la structure wurtzite.

On constate que les paramètres de réseau a et c calculés sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales de 2.13 et 2.15% respectivement. Alors que nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs calculées théoriquement.

II-VI (WZ)	Méthode	Non Relativiste					Relativiste				
		a(Å)	c(Å)	B(GPa)	B'	E0 (Ry)	a(Å)	c(Å)	B(GPa)	B'	E0 (Ry)
CdSe	GGA	4.394	7.165	44.654	4.869	-32105.194	4.391	7.160	44.743	4.914	-32105.333
	Exp.	4.302 <sup>[31]</sup>	7.014 <sup>[31]</sup>								
	Théorique	4.340 <sup>[32]</sup>	7.081 <sup>[32]</sup>	56.2 <sup>[32]</sup>	4.2 <sup>[32]</sup>						

**Tableau II.3** : Paramètres d'équilibre du composé CdSe dans la structure wurtzite

### II.3. Propriétés électroniques :

#### II.3.1. Structures de bandes :

##### II.3.1.1. Composés ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te) en phase cubique :

Les structures de bandes des composés binaires ZnX, CdX et HgX (X=S, Se, Te) sont représentées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin respectivement par les figures II.6, II.7 et II.8.

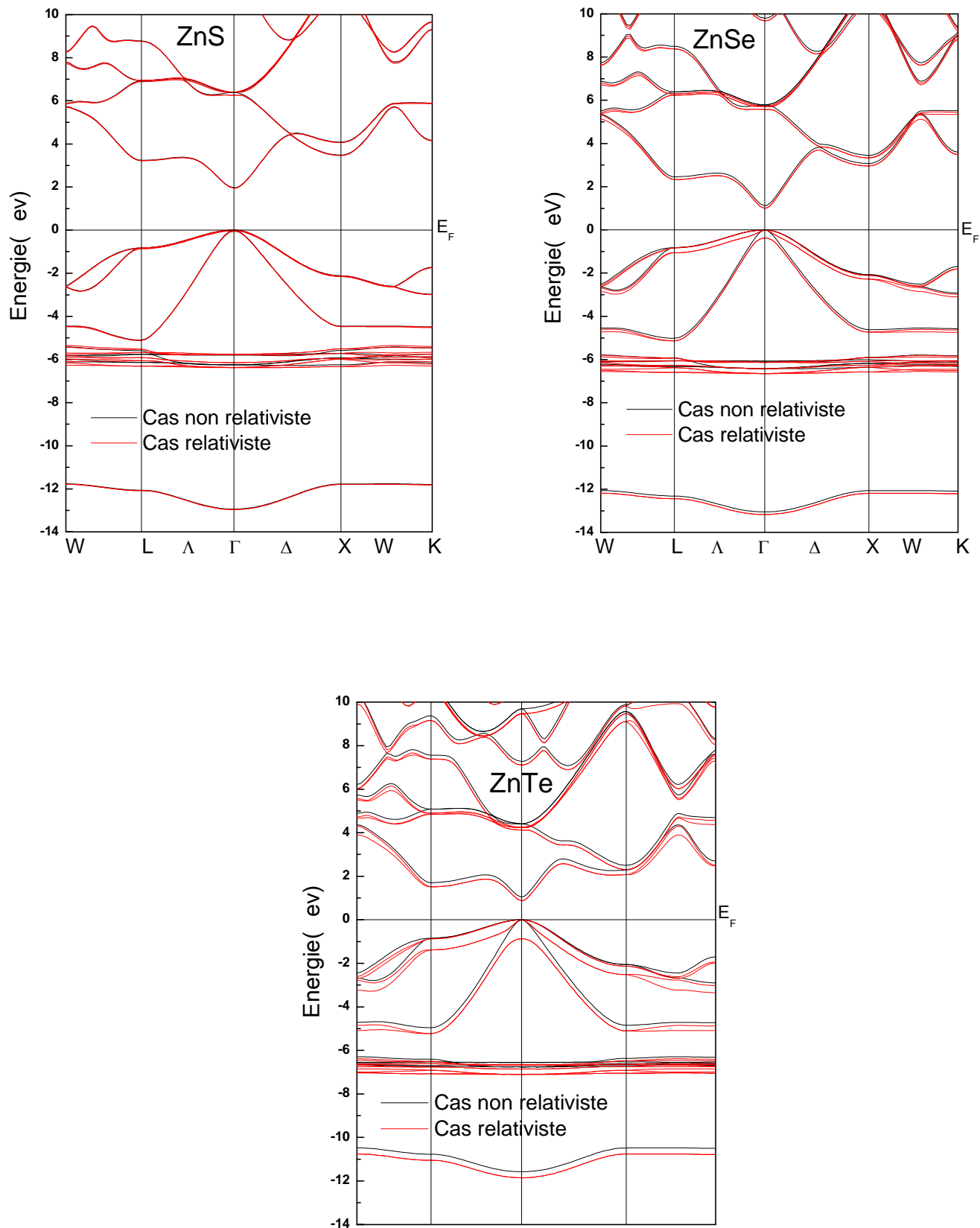
On note que les profils des courbes sont similaires pour les composés ZnX et CdX, ils présentent un caractère semi-conducteur avec un gap direct au point  $\Gamma$ . Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point  $\Gamma$ . La seule différence réside au niveau des bandes de conduction, d'où les différentes valeurs numériques des gaps. On remarque que l'effet spin-orbite déplace la BV et la BC vers le bas, ce déplacement est important en passant de S à Te. Une levée de dégénérescence au point  $\Gamma$  est constatée dans le cas spin-orbite. Cette levée est appelée éclatement spin-orbite ou splitting  $\Delta_{SO}=E(\Gamma_{8v})-E(\Gamma_{7v})$ , cet éclatement augmente avec l'augmentation du numéro atomique de l'anion.

Par contre les composés HgX présentent une caractéristique particulière, ils présentent un gap négatif, avec une bande de conduction positionnée au-dessous la bande de valence.

Les résultats obtenus pour les énergies des gaps sont regroupés dans le tableau II.3 comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. On constate que les valeurs des gaps d'énergies obtenues sont en bon accord avec les autres valeurs théoriques. L'effet spin-orbite réduit les valeurs du gap. Les matériaux semi-conducteurs ZnX et CdX (X=S, Se, Te) possèdent un gap direct, par contre les matériaux HgX présentent des valeurs négatives (gap inversé). Les gaps calculés sont différents de ceux de l'expérience suite à l'approximation GGA utilisée, pour se rapprocher aux valeurs expérimentales, en plus de la GGA il faut utiliser l'approximation mBJ.

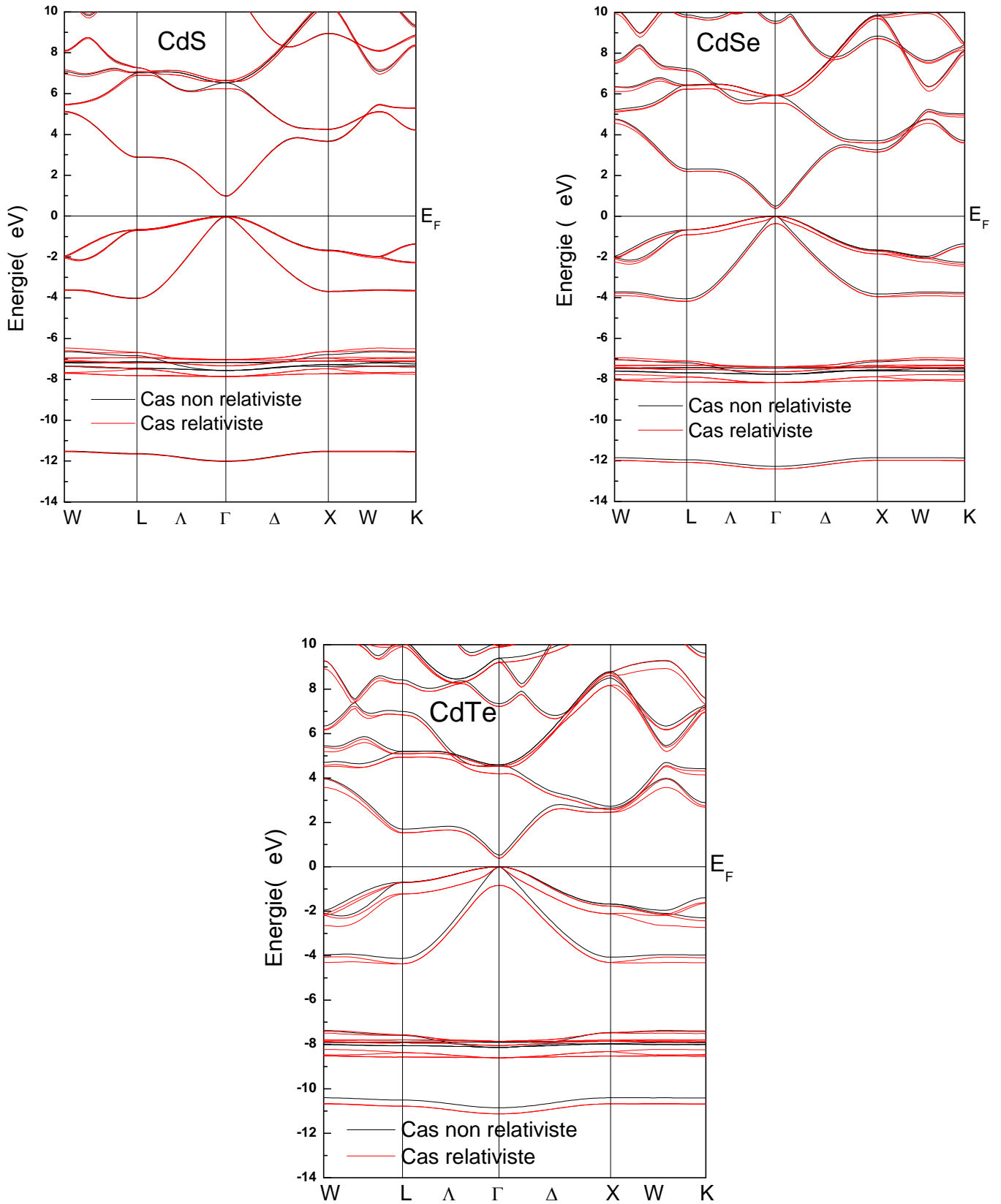
Matériaux	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
NR-GGA	1.964	1.117	1.044	0.984	0.475	0.515	-	-	-
RL-GGA	1.942	0.995	0.964	0.965	0.364	0.371	0.0797	-0.250	-0.810
théorique	2.0 <sup>[34]</sup>	1.39 <sup>[33]</sup>	1.02 <sup>[34]</sup>	1.00 <sup>[33]</sup>	0.45 <sup>[33]</sup>	0.65 <sup>[33]</sup>	0.28 <sup>[38]</sup>	0.4 <sup>[38]</sup>	0.84 <sup>[33]</sup>
expérimental	3.66 <sup>[35]</sup>	2.70 <sup>[35]</sup>	2.38 <sup>[35]</sup>	2.55 <sup>[35]</sup>	1.70 <sup>[36]</sup>	1.60 <sup>[37]</sup>	-0.11 <sup>[39]</sup>	-0.2 <sup>[36]</sup>	-0.30 <sup>[36]</sup>

**Tableau II.3** : Calcul des énergies du gap (eV) des composés ZnX, CdX et HgX, (X=S, Se, Te).

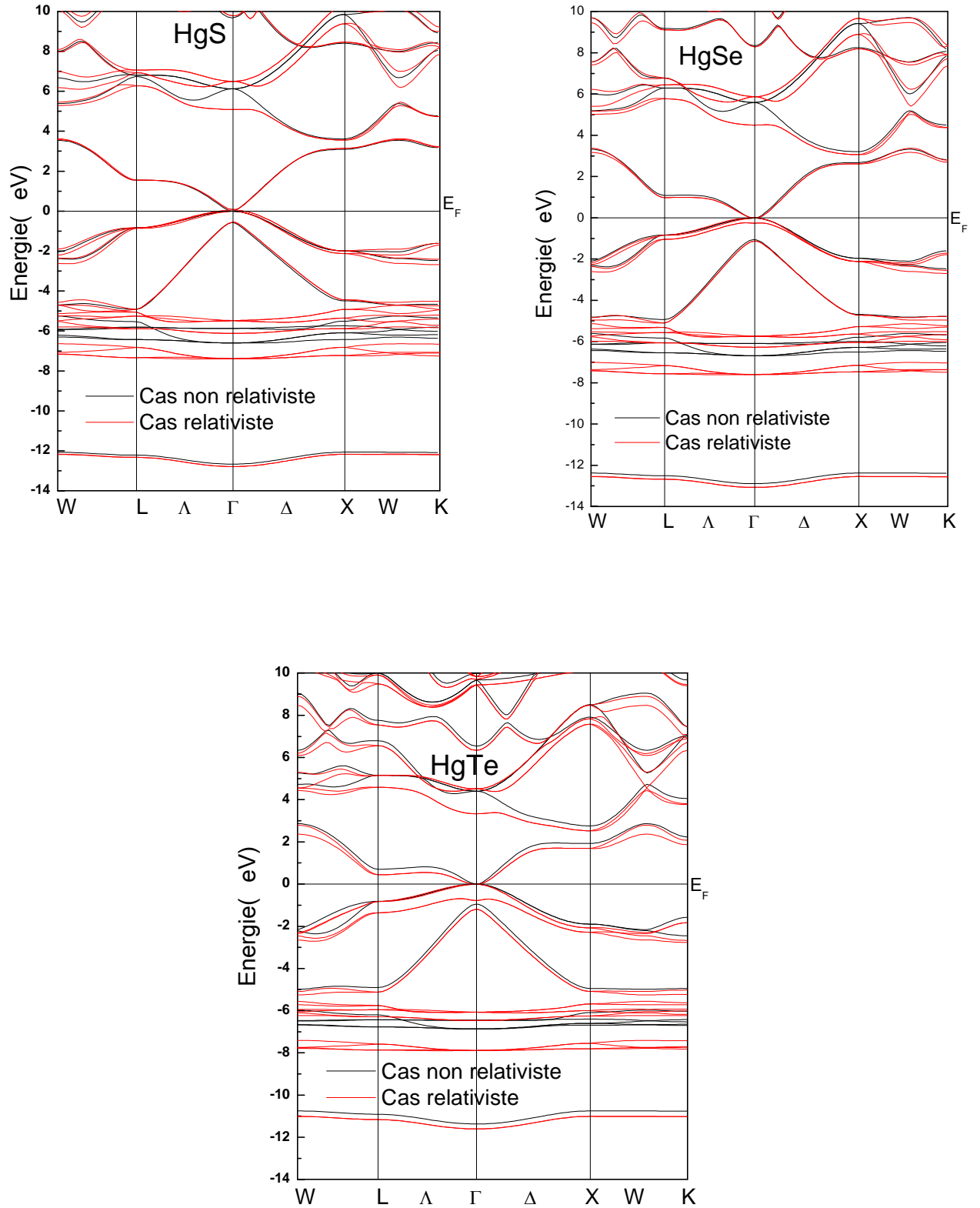


**Figure II.6** : Structure de bandes des composés ZnS, ZnSe, ZnTe, avec et sans SO





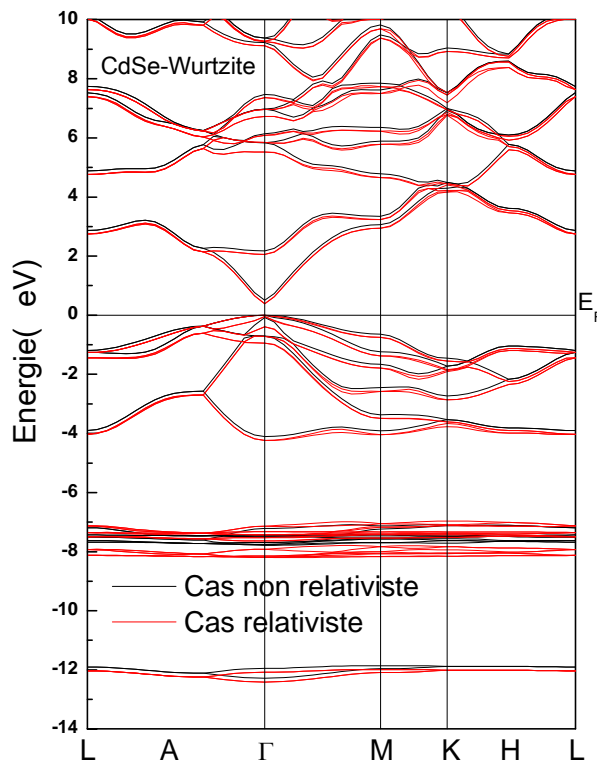
**Figure II.7** : Structure de bandes des composés CdS, CdSe, CdTe, avec et sans SO



**Figure II.8** : Structure de bandes des composés HgS, HgSe, HgTe, avec et sans SO

### II.3.1.2. Composés CdSe en phase hexagonale :

La structure de bandes d'énergies du composé binaires CdSe dans la phase hexagonale le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin est représentée par la figure II.9. On note que le gap reste direct au point  $\Gamma$  avec une valeur de 0,39 eV dans le cas spin-orbite qui ne diffère de la valeur dans le cas cubique que de 0,026 eV. Le tableau II.4 regroupe les valeurs des gaps du composé binaire CdSe dans la structure wurtzite, avec et sans spin-orbite.



**Figure II.9** : Structure de bandes du composé CdSe dans la structure hexagonale.

Méthode	Gap (eV)
GGA	0.504
GGA-SO	0.390
expérimental	1.74 <sup>[40]</sup>

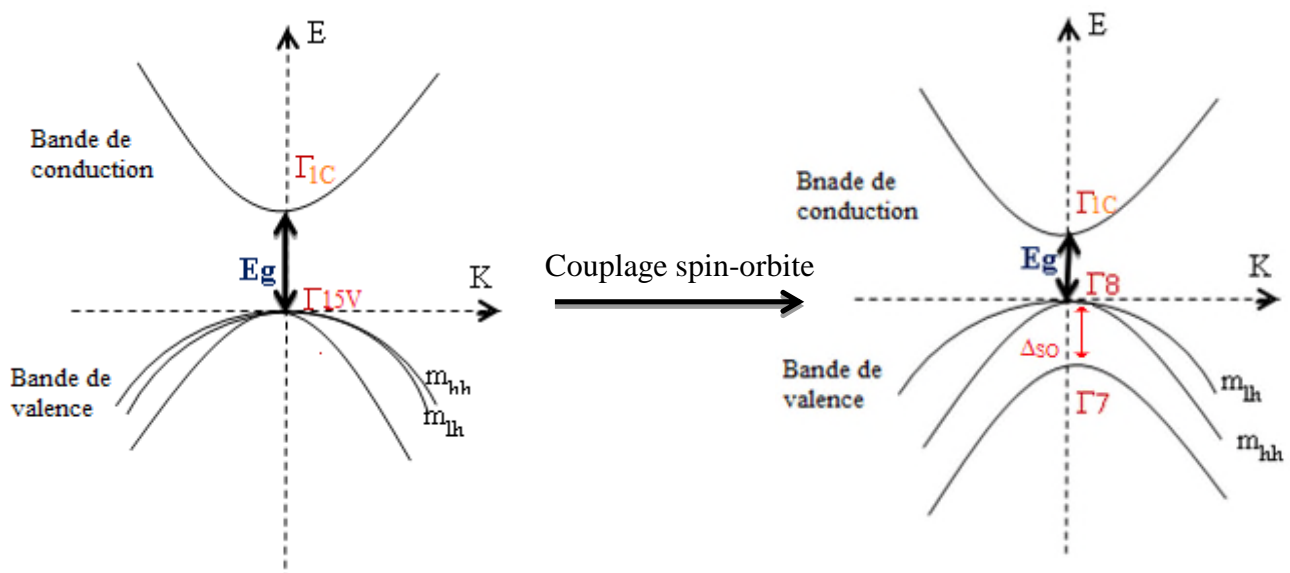
**Tableau II.4** : Calcul de l'énergie du gap du composé CdSe dans la structure wurtzite.

## II.3.2. Représentation schématique des bandes d'énergie :

### II.3.2.1. Phase cubique :

En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales de type p au sommet de la bande de valence  $\Gamma_{15V}$  donne naissance à une bande  $\Gamma_{8V}$  doublement dégénérée et une bande  $\Gamma_{7V}$  distant de  $\Delta_{SO}$ . Le splitting spin-orbite est important pour les matériaux ayant un élément lourd de la colonne VI.

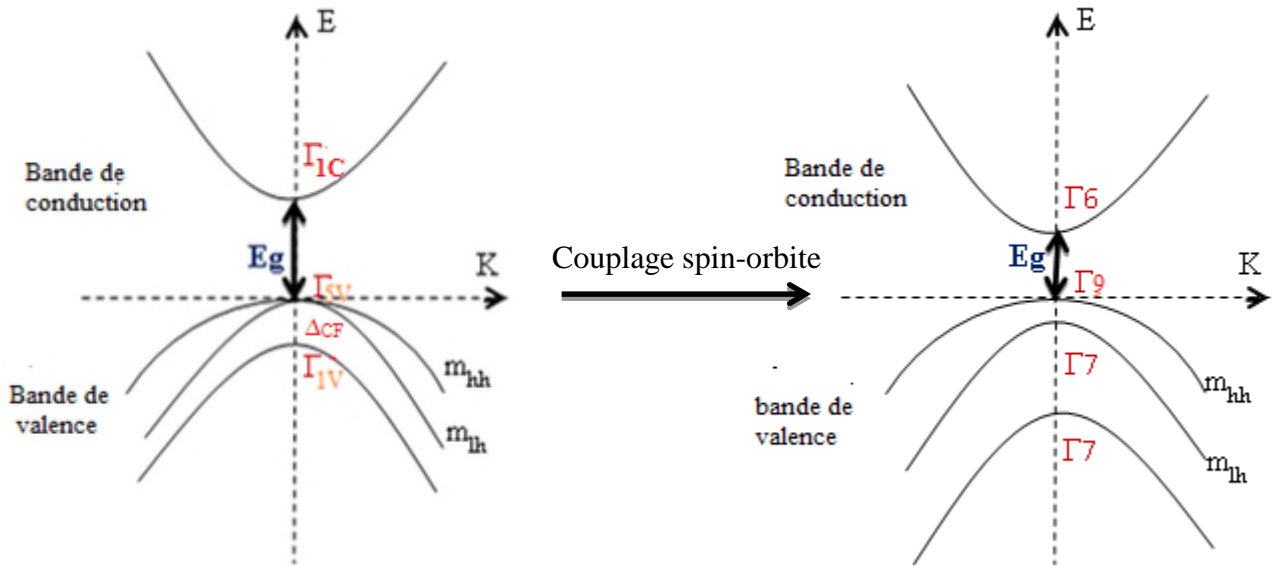
Le couplage spin-orbite divise le haut de la bande valence en deux niveaux pour la phase cubique. L'un correspond aux bandes de trous lourds (hh) et de trous légers (lh) dégénérés au point  $\Gamma_8$ , le second ( $\Gamma_7$ ) correspond à la bande de trous "split-off" (sh) décalée de  $\Delta_{SO}$  par rapport à  $\Gamma_8$ .



**Figure II.10:** Représentation schématique des bandes d'énergie au point  $\Gamma$  des composés II-VI dans la phase cubique.

### II.3.2.1. Phase hexagonale :

La principale différence entre la structure de bande du même élément dans les deux structures zinc blende et wurtzite est l'absence du champ cristallin dans la première due à la symétrie cubique [14]. Ce champ lève la dégénérescence au point  $\Gamma$  des trous lourds et des trous légers. L'effet de l'interaction spin orbite induit un éclatement au maximum de la bande de valence par l'interaction spin orbite  $\Delta_{SO}$  et de l'interaction du champ cristallin  $\Delta_{CF}$ , donnant naissance à trois états au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma_{9v}$ ,  $\Gamma_{+7v}$  and  $\Gamma_{-7v}$ . En l'absence du spin orbite, ces niveaux sont doublement dégénérés pour la bande  $\Gamma_{5v}$  et non dégénérés pour la bande  $\Gamma_{1v}$  [14]. Ceci est représenté par la figure II.11.



**Figure II.11:** Représentation schématique des bandes d'énergie au point  $\Gamma$  des composés  $ZnX$ ,  $CdX$  dans la structure wurtzite

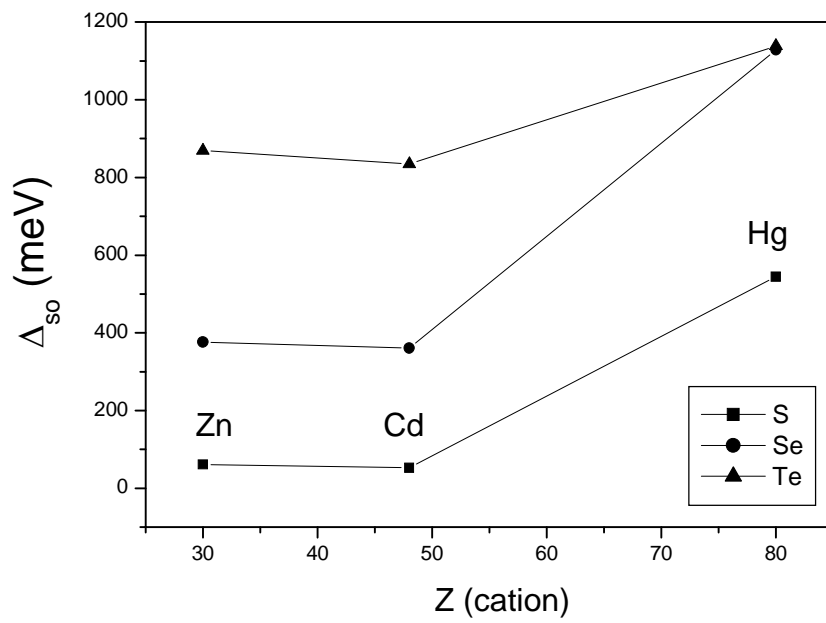
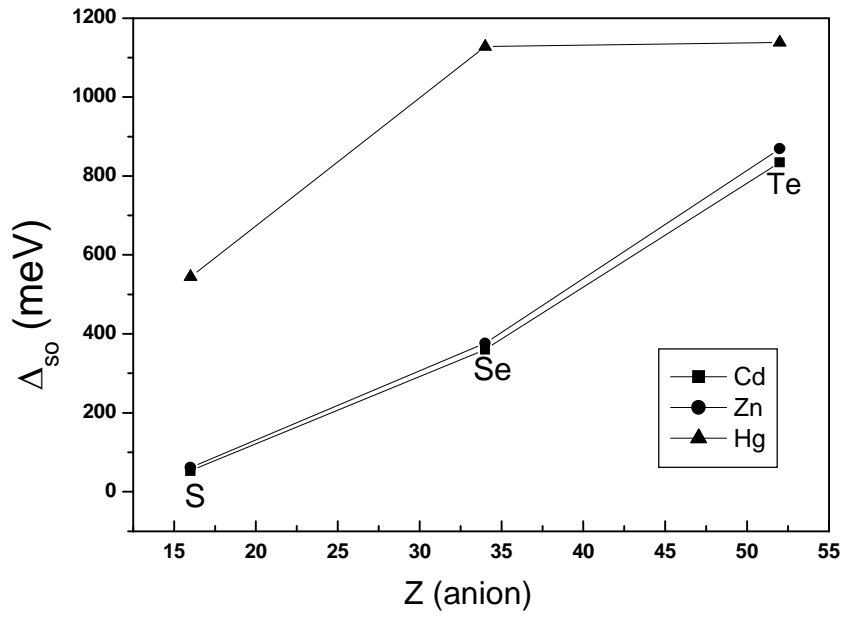
Les splitting spin-orbite  $\Delta_{SO}$  calculés dans le cas relativiste pour les composés  $ZnX$ ,  $CdX$ ,  $HgX$  ( $X=S, Se, Te$ ) dans la phase zinc blende et comparés au résultats théoriques et expérimentaux sont regroupés dans le tableau II.5.

Matériaux	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
GGA-SO	61.41	376.31	869.08	53.07	360.59	834.52	544.63	1127.81	1138.28
théorique	66 <sup>[41]</sup>	398 <sup>[41]</sup>	884 <sup>[42]</sup>	50 <sup>[41]</sup>	369 <sup>[41]</sup>	829 <sup>[42]</sup>	-87 <sup>[41]</sup>	238 <sup>[41]</sup>	781 <sup>[41]</sup>
expérimental	65.3 <sup>[14]</sup>	395.1 <sup>[14]</sup>	887.9 <sup>[14]</sup>	50.2 <sup>[14]</sup>	372.4 <sup>[14]</sup>	825.62 <sup>[14]</sup>	-103.36 <sup>[14]</sup>	238.84 <sup>[14]</sup>	756.67 <sup>[14]</sup>
	64 <sup>[36]</sup>	420 <sup>[36]</sup>	910 <sup>[43]</sup>	62 <sup>[43]</sup>	416 <sup>[43]</sup>	900 <sup>[44]</sup>		450 <sup>[36]</sup>	1080 <sup>[36]</sup>

**Tableau II.5 :** Calcul du splitting spin orbite (meV) des composés étudiés dans la structure zinc blende.

L'écart spin-orbite (splitting)  $\Delta_{SO} = E(\Gamma_{8V}) - E(\Gamma_{7V})$  au maximum de la bande de valence est un paramètre important pour déterminer les transitions optiques dans les matériaux II-VI. C'est aussi un paramètre important pour mesurer l'environnement et la liaison chimique dans un matériau semi-conducteur. La figure II.12 représente le splitting spin orbite (meV) en fonction du nombre atomique  $Z$  de l'anion. Nous avons remarqué que la valeur de  $\Delta_{SO}$  augmente linéairement avec l'augmentation de la valeur  $Z$  de l'anion pour les composés  $Zn$  et  $cd$ . Quant au composé  $Hg$ , sa valeur augmente de manière significative puis se stabilise.

Tandis que si nous fixons l'anion ( $S, Se, Te$ ), nous remarquons la valeur du spillting  $\Delta_{SO}$  est significative dans le cas de l'atome lourd  $Hg$ .



**Figure II.12** : Le splitting spin orbite (meV) en fonction du nombre atomique  $Z$ .

### II.3.3. Densité d'états :

Les figures II.13, II.14, II.15, II.16 et II.17 représentent les densités d'états totales et partielles des composés étudiés calculées pour les valeurs des constantes du réseau d'équilibre dans le cas relativiste et non relativiste. On remarque que la contribution de l'orbitale p de l'anion (S, Te) est dominante au maximum de la bande de valence avec une très faible contribution des deux orbitales s et p du cation (Zn, Cd et Hg).

Le minimum de la bande de conduction est fait d'un mélange des états s, p et d de l'anion et du cation.

Nous constatons aussi que l'interaction SO affecte particulièrement la densité des états de l'orbital p de l'anion, son influence se traduit par un changement de la valeur du pic des états qui est différente dans le cas relativiste et non relativiste.

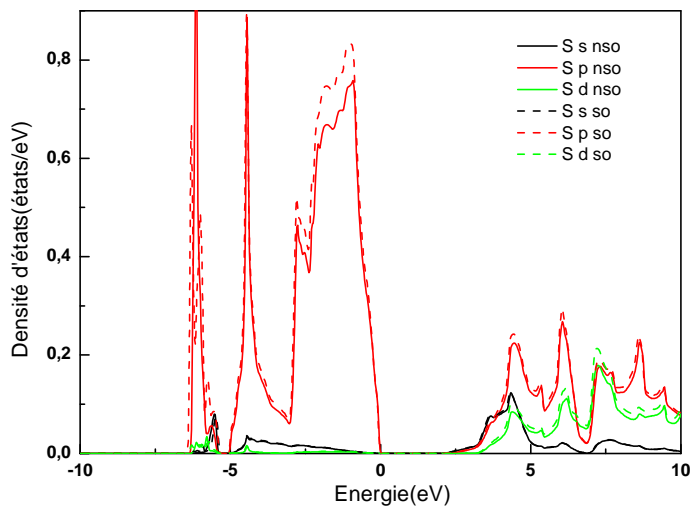
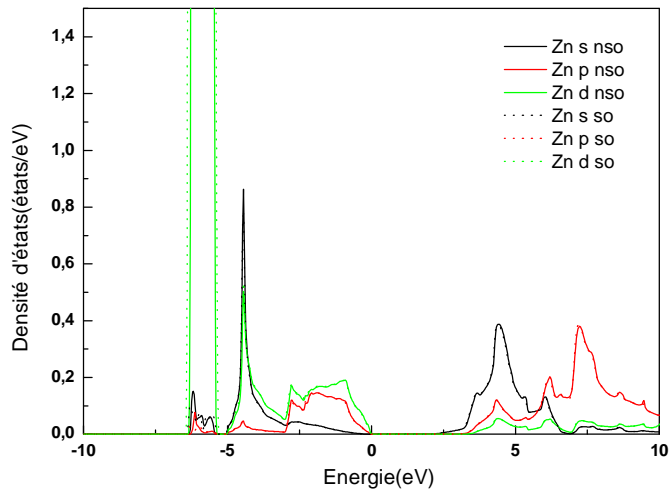
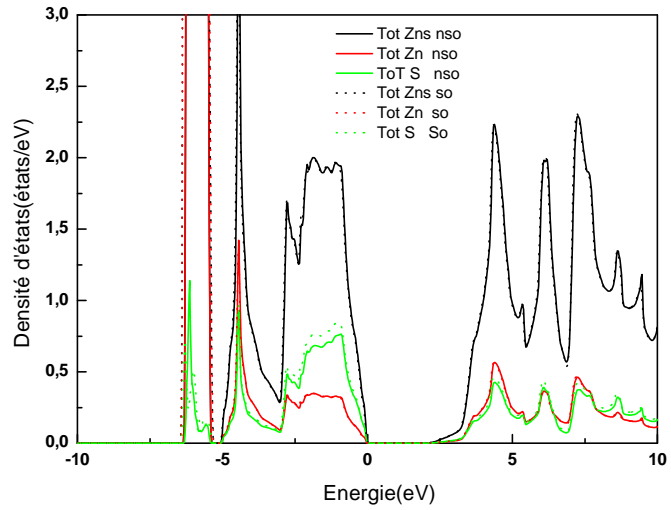
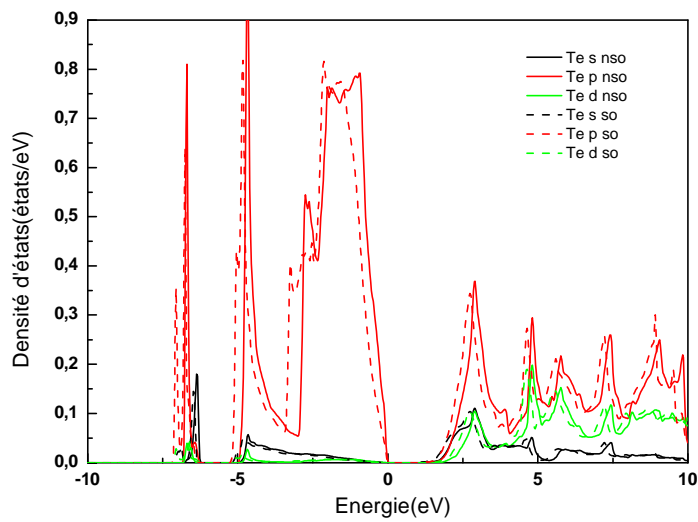
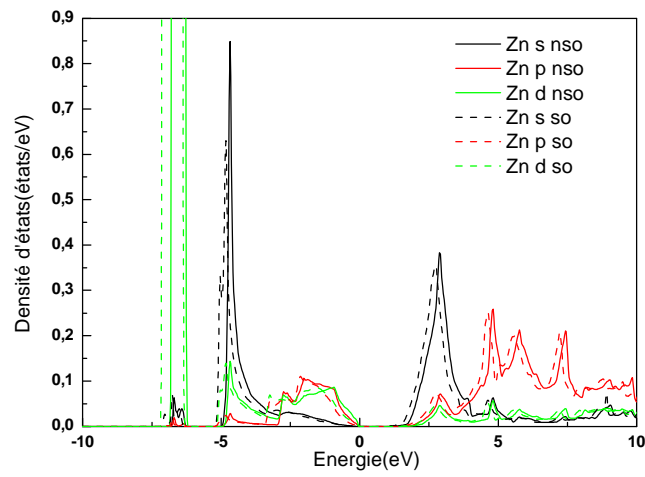
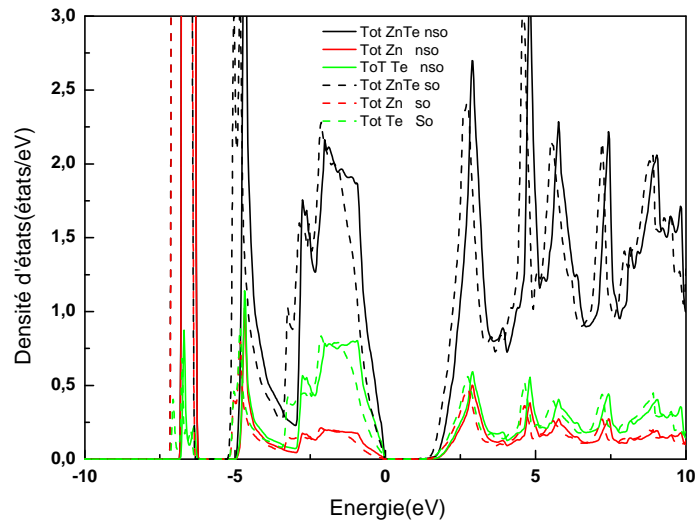


Figure II.13 :Densité d'états totales et partielles du composé ZnS





**Figure II.14:** Densité d'états totales et partielles du composé ZnTe

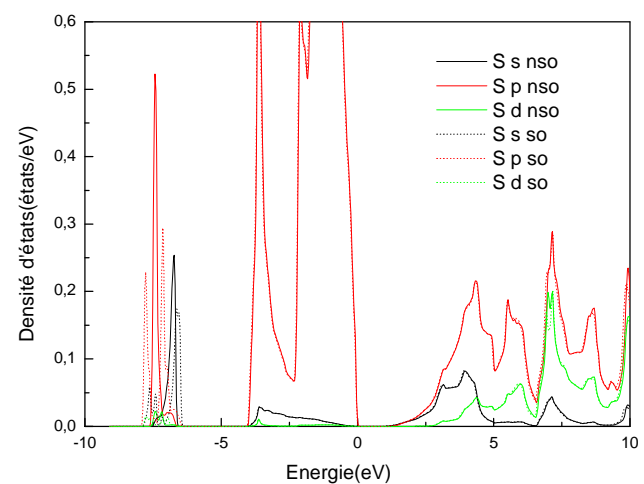
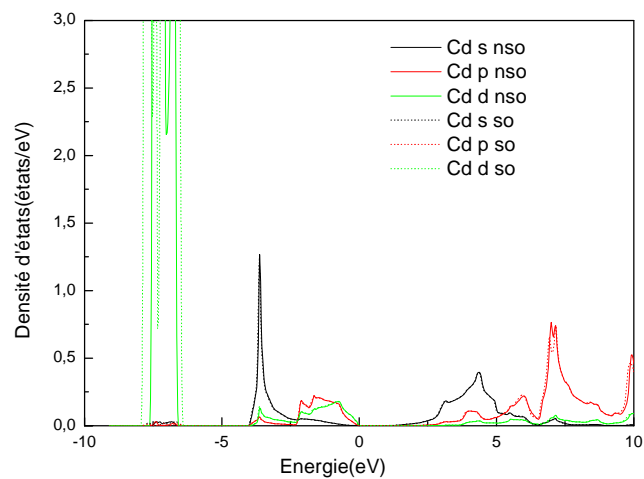
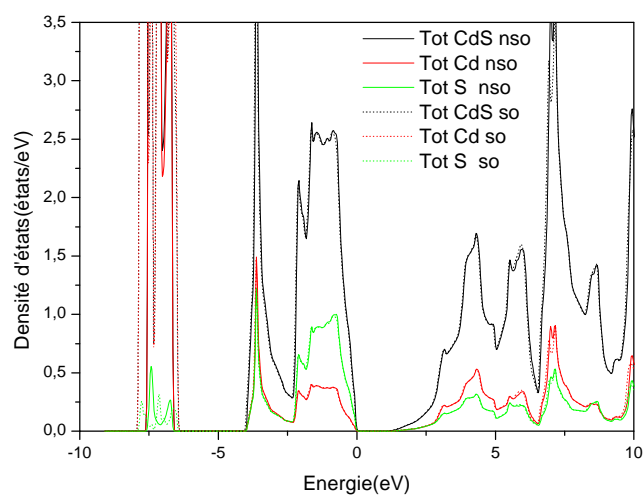
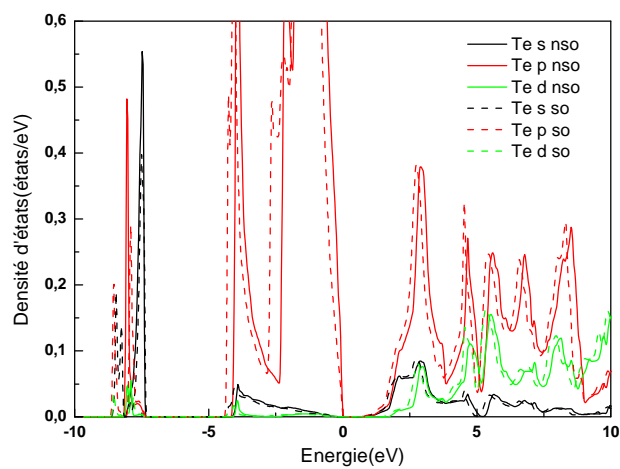
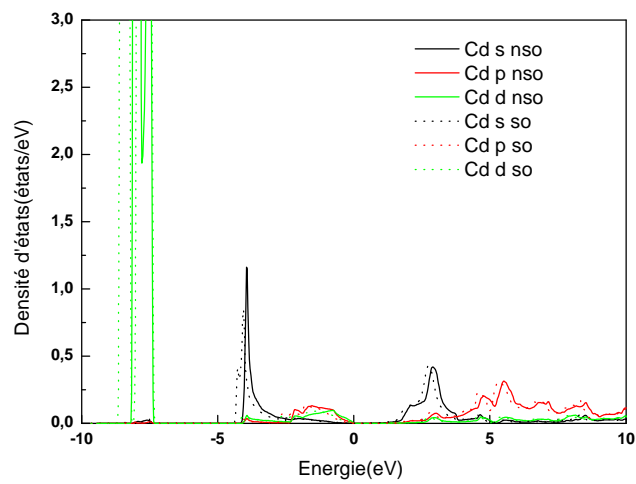
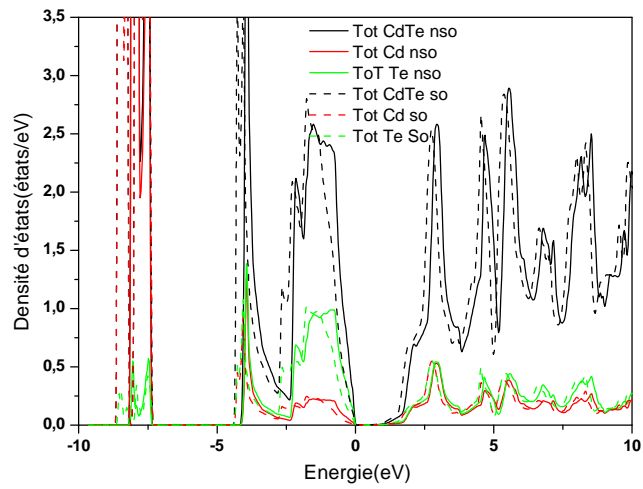


Figure II.15 :Densité d'états totales et partielles du composé CdS



**Figure II.16:** Densité d'états totales et partielles du composé CdTe

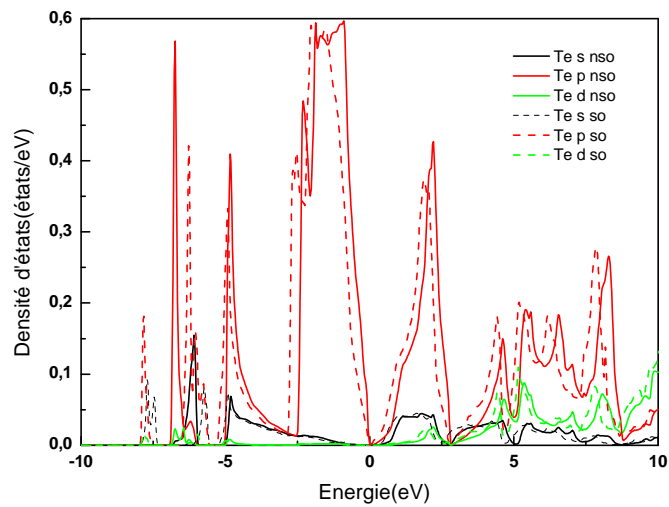
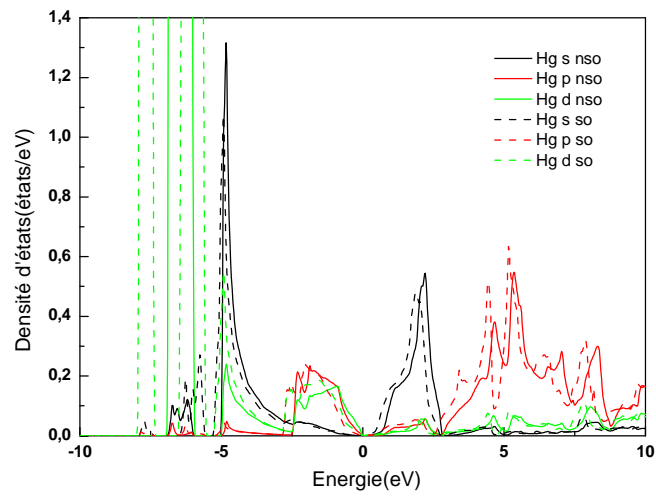
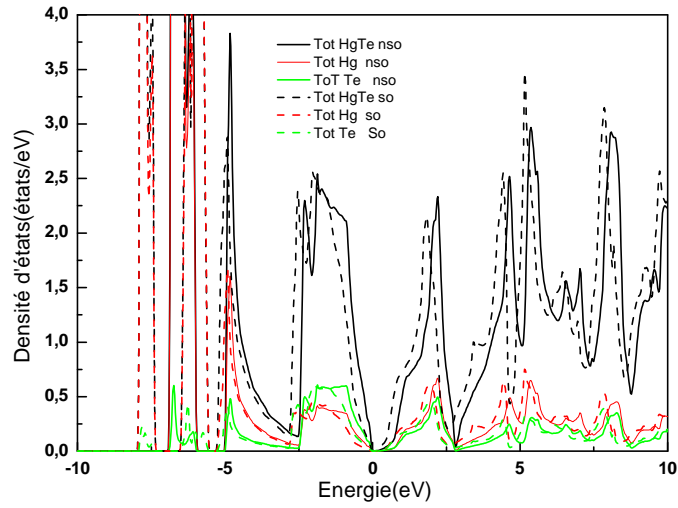


Figure II.17: Densité d'états totales et partielles du composé HgTe

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet relativiste sur les propriétés structurales et électroniques des composés semi-conducteurs binaires II-VI : ZnX, CdX, HgX (X=S, Se, Te). L'étude est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Les résultats ont montré que l'influence de l'effet spin-orbite sur le paramètre de maille des composés étudiés est très faible et que le module de compressibilité diminue lorsqu'on augmente la taille de l'anion allant de S à Te.

Par un calcul de structure de bandes nous avons montré que les composés ZnX et CdX (X=S, Se, Te) sont des semi-conducteurs à gap direct au point  $\Gamma$ , par contre les composés HgS, HgSe et HgTe sont des semi-métaux avec un gap négatif. Dans la phase zinc blende, l'interaction spin-orbite réduit la valeur du gap d'énergie, lève la dégénérescence du haut des bandes de valence et pousse la bande split-off vers les basses énergies pour les matériaux de numéro atomique élevé. Cependant, nous notons que dans les solides contenant des éléments lourds les effets relativistes ne peuvent pas être négligés.

Le matériau CdSe, a été étudié dans les deux phases cubique (zinc blende) et hexagonale (wurtzite). Nous avons montré qu'en phase hexagonale, en plus du splitting, les structures de bandes sont influencées par le champ cristallin qui est inexistant en phase cubique suite à la symétrie du cristal.

Les densités d'états totales et partielles des composés étudiés calculées pour les valeurs des constantes du réseau d'équilibre dans le cas relativiste et non relativiste ont montré que le maximum de la bande de valence est fait principalement des états p de l'anion (S, Se, Te) avec une très faible contribution des deux orbitales s et p du cation (Zn, Cd et Hg). Par contre le minimum de la bande de conduction est fait d'un mélange des états s, p et d de l'anion et du cation.

## Références bibliographiques

- [1] Yanjie Shao et al, Journal of Applied Physics 125, 013101 (2019)
- [2] M. Carmody et al, Journal of Electronic Materials, 41, 2719-2724 (2012).
- [3] A. Raulo et al, IEEE Trans. Nucl. Sci. , 60, 3815-3823 (2013).
- [4] C. T. Chou et al, J. Appl. Phys., 74, 6566, (1993).
- [5] A. Batache, Mémoire de Master, Faculté des Science Exactes et Informatique, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2015)
- [6] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, (2010).
- [7] F. Viot, thèse de Doctorat, Université d'aix Marseille, France (2012)
- [8] P. Blomqvist, thèse de PhD, université d'Upsala, Suède (2001).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide (2001).
- [10] F. D. Murnaghan, Proc, Natl, Acad, Sci. USA, 30 (1944).
- [11] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [12] M. Bilge, S. Özdemir Kart, H. H. Kart, and T. Cagin, JAMME 31, 29 (2008).
- [13] S. Cui, H. Hu, W. Feng, X. Chen, and Z. Feng, J. Alloys Compd. 472, 294 (2009).
- [14] F. Boutaiba, thèse de Doctorat, Université des Science et de Technologie Mohamed Boudiaf, Oran,(2015).
- [15] R. J. Nelmes, , M.I. McMahon : in Semiconductors and Semimetals, Vol. 54 (1998), ed. Suski, T., Paul, W., San Diego etc.: Academic Press, p. 145.
- [16] S. Lalitha, S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, : Physica B 387, 227 (2006).
- [17] N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, : Phys. Status Solidi B 241, 101 (2004).
- [18] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.E.H.Hassan, Comput. Mater. Sci. 50, 1460 (2011).
- [19] M. Schowalter, D. Lamoen, , R. Rosenauer, P. Kruse, D. Gerthsen, : Appl. Phys. Lett. 85, 4938 (2004).
- [20] K. M. F. Joy, N. V. Jaya, J. J. Zhu: Mod. Phys. Lett. B 20, 963 (2006)
- [21] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Landolt-Börnstein, Springer Verlag, Berlin, (1999).

- [22] Skauli, T., Colin, T.: J. Crystal Growth 222, 719 (2001).
- [23] D.W Fan, W.G Zhou, C.Q Liu, F. Wan, Y. S. Xing, J. Liu, Y. C. Li, H. S. Xie: Chin. Phys. Lett. 26, 104206 (2009).
- [24] A. Delin and T. Klüner, Phys. Rev. B 66, 035117 (2002).
- [25] B. H. Lee, J. Appl. Phys. 41, 2988 (1970).
- [26] S. Zerroug, S., F. A. Sahraoui, N. Bouarissa, N.: Eur. Phys. J. B 57, 9 (2007).
- [27] H. Sowa, Solid State Sci. 7, 73 (2005).
- [28] H. Sowa, Solid State Sci. 7, 1384 (2005)
- [29] S. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. B 62, 6944 (2000)
- [30] M. Cardona, R. K. Kremer, R. Lauck, G. Siegle, A. Muñoz, A. H. Romero, Phys. Rev. B 80, 195204 (2009).
- [31] U. Hotje, C. Rose, M. Binnewies, Solid State Sci. 5, 1259 (2003)
- [32] J. J. Tan, Y. Cheng, W. J. Zhu, Q. Q. Gou, Commun. Theor. Phys. 50, 220 (2008).
- [33] Xiaojie Chen, Abner Mintz, Jinsong Hu, and Xinlei Hua, Jenna Zinck, William A. Goddard, J. Vac. Sci. Technol. B 13(4), Jul/Aug (1995)
- [34] S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 37, 8958 (1988)
- [35] J. Heyd, J. Peralta, G. Scuseria, R. Martin, Chem. Phys. Rev. 123, 174101 (2005)
- [36] U. R. O. Madelung, G.I.V.B.Schulz, Landolt-Börnstein New series, eds, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [37] W. H. Strehlow and E. L. Cook, J. Phys. Chem. Ref. Data Ser. 2, 163 (1973)
- [38] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 71, 045207 (2005).
- [39] K. Dybko, W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, W. Paszkowicz and B. Witkowska, Physica B 256, 629 (1998)
- [40] P. Reiss, M. Protiere, and Liang Li “ Core/Shell Semiconductor Nanocrystals” Interscience small, 5, No. 2, 154(2009).
- [41] P. Carrier and S. H. Wei, Phys. Rev. B 70, 035212 (2004)
- [42] A. N. Chantis, M. V. Schilfgaarde, and T. Kotani, Phys. Rev. Lett 96, 086405, (2006)
- [43] O. Madelung (Ed), Semiconductors : Basic Data, 2nd ed, Springer, Berlin (1996)
- [44] D. T. F. Marple and H. Ehrenreich, Phys. Rev. Lett. 8, 87 (1962).