

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique.
Filière : Physique.

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

Présenté par :

MEDJAHERI Fatima Zohra

THEME :

**Effet du dopage par chrome (Cr) sur les propriétés physiques
du matériau ZnSe**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Président
BELBACHIR Souheil	MCB	Université de Mostaganem	Examineur
ABBASSA Hamza	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2020-2021

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes très chers parents,
source de vie, d'amour et d'affection*

A mes amis, tout particulièrement B ·Fatima

Je dédie mon mémoire à l'âme de mon ami

Zoulikha, que je n'ai pas oublié

Résumé :

Dans ce mémoire, on présente une étude théorique sur le composé ZnSe pure et dopé par chrome (Cr) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code wien2k, dont notre choix été basé sur l'approximation de gradient généralisée (GGA).

Notre étude a prouvé qu'un dopage de faible concentration (3,25%) provoque un changement remarquable dans les différentes propriétés physique du composé d'origine ZnSe.

L'analyse des structures de bande, de la densité des états, de l'énergie totale et des moments magnétiques montre que dopage par l'élément de transition chrome (Cr) conduit à un caractère ferromagnétisme demi-métallique. Selon ces caractéristiques, ZnSe:Cr peut être un bon candidat pour les applications spintroniques.

Mots-clés : spintronique, ZnSe, DFT, demi-métallique, propriétés magnétiques.

Abstract:

In this thesis, we present a theoretical study on the pure ZnSe compound doped with chromium (Cr) using the density functional theory (DFT) implemented in the wien2k code, of which our choice was based on the generalized gradient approximation (GGA).

Our study has shown that a low concentration doping (3.25%) causes a remarkable change in the different physical properties of the original compound ZnSe.

The analysis of the band structures, the density of the states, the total energy and the magnetic moments shows that doping by the chromium (Cr) transition element leads to a semi-metallic ferromagnetism character. Based on these characteristics, ZnSe: Cr may be a good candidate for spintronics applications.

Key words: ZnSe, DFT, spintronic, magnetic moment, semi-metallic.

ملخص:

في هذه المذكرة ، نقدم دراسة نظرية على للمركب ZnSe النقي المدعم بالكروم (Cr) باستخدام نظرية (DFT) المطبقة في برنامج wien2k ، حيث تم اختيار نموذج (GGA) .

أثبتت دراستنا أن التدعيم (التطعيم أو التنشيط) منخفض التركيز (3.25٪) يسبب تغيرًا ملحوظًا في الخصائص الفيزيائية المختلفة للمركب الأصلي ZnSe .

تُظهر تحليلات الخصائص الإلكترونية والطاقة الإجمالية والعزوم المغناطيسية أن المركب ZnSe المدعم بواسطة عنصر الكروم (Cr) يكتسب الخاصية النصف معدنية وهذا ما يجعله مرشحًا قويًا لتطبيقات السبينترونيك.

كلمات مفتاحية: ZnSe، السبين الإلكتروني، العزم المغناطيسي، نصف معدن، المبدأ الأول.

Remerciements :

*Je voudrais exprimer mes remerciements particuliers à
mon professeur ABBASSA Hamza pour ses efforts avec moi et
pour m'avoir guidé de la meilleure façon*

Je lui souhaite une longue et bonne vie

Je remercie également le jury

*Et un merci spécial à tous mes amis Sabah, Djohaina,
Asma, Batoul, Kada, Asma ,Ali et tout ceux qui ont contribué à
ma motivation*

*Je remercie également madame Rahal Wassila Leila avec
tout le respect que je lui dois et enfin, merci à ma chère
Maman, qui a toujours versé le meilleur, avec mes meilleurs
vœux pour sa santé.*

Fatima

Liste des figures :

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	Mailles cristallographiques des structures Zinc Blende (GaAs, InP , etc ...	2
I.2	Le schéma démonstratif de la Structure Würtzite (ZnS)	10
I.3	Représentation des deux structures cristallines de ZnS	11
I.4	Transitions inter bandes: a) Gap directe b) Gap indirecte	12
I.5	Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap quelque configuration électronique	12
I.6	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).	13
I.7	La Structure de bande de GaAs	14
I.8	La Structure de bande de ZnSe	14

I.9	La Structure de bande de ZnO	15
II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères A et B de rayons muffin-tin R_A et R_B respectivement	20
II.2	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT	22
II.3	L'optimisation de l'énergie en fonction du volume du composé ZnSe	25
II.4	L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM).	26
II.5	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin Zinc blende	30
II.6	La structure de bande pour la ZnSe	30
II.7	La densité d'état totale et partielle du composé ZnSe	31
II.8	Variation du paramètre de maille a (Å) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.	33
II.9	Variation du module de compressibilité B (GPa) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe	33

II.10	Variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.	34
II.11	Variation de la chaleur spécifique C_v ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe	34
II.12	L'optimisation de l'énergie en fonction du volume pour les deux cas (NM) et (FM) du composé Cr:ZnSe	36
II.13	La structure de bandes du composé Cr:ZnSe (a : spin-up ; b : spin-down).	37
II.14	La densité d'état totale et partielle du composé Cr:ZnSe	38
II.15	Variation du paramètre de maille a (Å) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe	40
II.16	Variation du module de compressibilité B (GPa) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe	41
II.17	Variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5}.K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe	41
II.18	Variation de la chaleur spécifique C_v ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe	42

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
I.1	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques	8
I.2	Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI	10
II.1	Les valeurs des R_{MT} pour chaque atome des composés ZnSe, Cr:ZnSe	23
II.2	Propriétés structurales : constante du réseau a (Å); module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B'.	27
II.3	Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour ZnSe.	29
II.4	Propriétés structurale : constante du réseau a (Å); module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B'.	36
II.5	Le moment magnétique total et local en (μ_B) du composé Cr:ZnSe.	39

Table des matière :

Introduction générale	1
Introduction	2
Références	5
Chapitre I :propriétés des semi –conducteurs (II-VI)	6
I.1 . Introduction	7
I.2.propriétés structurales	8
I.2.a. Structure zinc blende (cubique).....	9.
I.2.b. Structure würtzite (hexagonal)	9
I.3.Propriétés électronique	11
I.3.a. Gap direct et gap indirect	11.
I.3.b. Structure de bandes.....	13
I.4. Domaine d’application	15
I.4.a. Diodes électroluminescentes	15
I.4.b. Lasers.....	15
I.4.c. Photovoltaïque.....	15
I.4.d. Biologie.....	16
I.5. Conclusion	16
I.6. Références	17
Chapitre II : Résultat et discussions.....	18
II.1 Introduction :	19
II.1 Introduction aux codes de calcul utilisés :	19
II.2.Résolution des équations de Kohn-Sham (l’auto-cohérence dans les calculs	22
II.3. Détail de calcul.....	23
II .4. Étude des propriétés du matériau ZnSe non dopé	24

II.4.1. Propriétés structurales.....	24
II.4.2. Propriétés élastiques et critères de stabilité.....	27
II.4.2. a. Propriétés élastiques	27
II.4.2. b. Critères de stabilité	29
II.4.3. Propriétés électroniques	29
II.4.3.a. Structure de bandes	29
II.4.3.b. La densité d'états (D.O.S).....	31
II.4.4. Propriétés thermodynamiques	32
II .5. Étude des propriétés du matériau ZnSe dopé chrome:.....	35
II..5.1. Propriétés structurales.....	35
II..5.2. Propriétés électroniques	37
II .5.2.a. Structure de bandes	37
II .5.2.b. Densité d'états du composé Cr:ZnSe.....	38
II.5.3. Propriétés magnétiques	39
II.5.4. Propriétés thermodynamiques	40
II.6.Bibliographies.....	43
Conclusion general	44
Conclusion générale et perspectives	45

Introduction Generale

Introduction générale :

La simulation permet aujourd'hui d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques etc ... de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié. À partir des méthodes *ab-initio* il est possible actuellement d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs physique, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc... même pour des systèmes très larges.

Même en absence de paramètres empiriques, ces approches donnent la possibilité d'explorer le matériau dans des conditions inaccessibles à l'expérience. Le caractère prédictif des simulations quantiques permet de proposer de nouveaux matériaux qui peuvent être plus tard synthétisés expérimentalement [1].

Depuis quelques années, les simulations numériques ont obtenu une place de choix dans le domaine des sciences physiques. Aujourd'hui, on parle «d'expériences numériques». Cette Désignation définit un champ de la physique qui est à la fois lié aux approches expérimentales et théoriques. Ces méthodes numériques permettent d'observer aussi finement que possible le comportement du matériau à une échelle désirée.

La comparaison entre de différents résultats obtenus expérimentalement, permet de valider la performance de ces approches théoriques où les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. Les simulations numériques ont touché plusieurs domaines actuellement, de l'aérodynamique jusqu'aux essais nucléaires, dont les objectifs sont bien connus à l'échelle du grand public. Dans le champ des sciences des matériaux, ces types d'approches se sont développés pour mieux comprendre et explorer tout comportement de la matière même à l'échelle atomique. Dans ce qui suit, nous présentons les usages et les limites de ces approches de simulations numériques quantiques.[2]

Méthode *ab-initio* :

Après la proposition du physicien Issac Newton, des loi de gravitation qui étaient les seuls moyens de prévoir les mouvements planétaires, beaucoup de physiciens se sont attachés à établir les lois responsables de l'attraction et de la répulsion qui permettent d'expliquer la stabilité de la matière à une échelle atomique.

Pour décrire l'évolution de l'énergie d'interaction $V(R)$ entre deux atomes séparés d'une distance R , le physicien anglais Lennard-Jones, proposait en 1924 une loi empirique de la forme :

$$V(R) = A/R^{12} - B/R^6 \text{ (} A \text{ et } B \text{ sont des paramètres ajustables).}$$

Au début de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, l'arrivée des premiers ordinateurs permit la mise en œuvre d'approches de simulations numériques exploitant au début les potentiels inter-atomique existants, c'est bien le nouvel ère de la physique.

De ce fait, plusieurs fonctionnelles $V(R)$ ont été proposées afin de décrire de façon plus fine l'interaction interatomique dans plusieurs systèmes. Ces potentiels ont été améliorés de telle sorte qu'ils ne dépendent que de la position des atomes et, ainsi restent empiriques. Les lois de ces fonctionnelles sont établies afin d'assurer l'incorporation des principes physiques, alors que les paramètres nécessaires pour toute application pratique sont ajustés dans le but de reproduire quelques propriétés spécifiques pour un système particulier.

Par conséquent, ces lois manquent d'universalité et sont pratiquement difficile d'être transférables entre différents systèmes. Comme par exemple, le cas de l'élément carbone qui présente plusieurs phases (graphite, diamant, nanotubes, etc.) aux propriétés tout à fait différentes. Est-il possible d'élaborer un seul ensemble de paramètres qui puisse décrire un même élément dans de différentes configurations? On constate que la réponse à cette question dépend très fortement des objectifs affichés.

Le recours à des lois paramétrées peut ne pas être une nécessité. Il est possible de calculer les énergies d'une interaction inter-atomique tout en fait la considération d'atome indissociable, c'est à dire comme une entité qui ne peut pas être dissociée, et de regarder la matière qui le contient à une échelle un peu plus petite: l'échelle des noyaux atomiques et des électrons. Pour cette échelle plus élémentaire, décrite par la mécanique quantique, les lois décrivant l'interaction sont connues : les ions et les électrons sont des particules chargées interagissant sous l'effet d'un potentiel coulombien proportionnel à leur charge.

Avec la connaissance de l'espèce chimique des atomes dans le matériau considéré et les lois de la mécanique quantique, il est possible de calculer toute observable

physique (grandeur physique). On peut dire que les approches de simulation quantiques sont qualifiées d'*ab initio* car elles ne nécessitent pas la connaissance expérimentale a priori d'un tel système.

Les approches quantiques sont limitées selon leur coût informatique. Un calcul correct des interactions inter-électroniques (problème à N -corps) est aujourd'hui largement compliqué pour des systèmes qui contiennent plus d'une centaine d'électrons. Le choix de recourir à des approximations est indispensable.

Plusieurs modèles ont généralisé l'approche empirique en paramétrant l'interaction entre les ions et aussi celle entre les électrons dans la matière. Il est donc possible de conserver le caractère *ab-initio* par la mécanique quantique, tout en décrivant de façon approchée l'effet de l'interaction inter-électronique.

Une recherche bibliographique dans la littérature permet de citer deux approches distinctes, dites «de champ moyen» et «perturbative». Le point le plus important à noter est que ces approximations interviennent au niveau des fondements de la mécanique quantique (les simplifications de l'équation de Schrödinger, la restriction des configurations électroniques possibles, etc.). Elles ne font donc pas intervenir de paramètres empiriques et restent de ce fait *ab initio*.

Donc, le rôle des simulations est de mieux permettre la compréhension du comportement de la matière à une échelle atomique en rendant à titre d'exemple, visible la répartition des électrons ou bien la grandeur relative des différentes énergies mises en jeu (énergies cinétiques, échange et corrélation électronique, etc.). [2]

Le plan du manuscrit :

Dans ce modeste travail, notre étude est basée sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques, tels que: l'optimisation structurale, les coefficients d'élasticité, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique, la polarisation de spin pour chaque composé. D'une façon générale, notre travail se présente comme suit: après une introduction générale, le chapitre I présente des propriétés sur les semi-conducteurs II-VI, le chapitre II traite l'essentiel du travail, soit l'application aux dopage sur le sélénium de zinc par le chrome. Enfin, une conclusion met en exergue l'essentiel des points abordés et

énumère les résultats les plus marquants tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références :

- [1] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car et al, Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 5078
- [2] H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).

Chapitre I :

Propriétés des Semi- Conducteurs (II .VI)

I.1 Introduction :

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux (conducteurs) et les isolants. Dans ce type de matériaux le courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous. Lorsque le semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité, les porteurs ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Dans ce dernier cas, le nombre d'électron dans la bande de conduction est égale au nombre de trous dans la bande de valence [1].

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristal composés d'atomes très proche les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes, est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci sont séparées les unes des autres par des bandes interdites. Le diagramme de bande est défini par :

La bande de valence (E_v) : dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valences).

La bande de conduction (E_c) : elle se situe au-dessus de la bande de valence, dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique.

La bande interdite (E_g) : elle sépare les deux bandes. Elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap). Elle est habituellement de l'ordre de quelques Electron volts.

L'importance de gap, détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques de semi-conducteur. Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction [1].

Les semi-conducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI de la classification périodique des éléments, présentent la particularité de pouvoir incorporer des éléments magnétiques (appelés Métaux de Transitions). Ceci a conduit à une grande avancée technologique où l'électronique combinée au magnétisme a donné naissance à la Spintronique (Electronique de Spin). Cette dernière utilise le spin et permet d'exploiter les nouveaux phénomènes physiques qui peuvent se produire. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui donner les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant son caractère semi - conducteur [2].

Les semi-conducteurs A (II) B(VI) sont des composés constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du système périodique tels que : Zinc (Zn), Cadmium (Cd) et Mercure (Hg) et B est un élément du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te). Tous ces éléments des groupes II et VI peuvent former entre eux des composés : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe).

I.2 Propriétés structurales :

La cristallographie des composés A(II) B(VI) pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ces derniers peuvent être formés par des cristaux de deux principaux types de structures : structure hexagonale de la würtzite et structure cubique du zinc blende. Toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semi-conducteurs du groupe IV. En outre, les polytypes étroitement liés peuvent aussi exister car il y a une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la würtzite. Ces poly-types ont la même coordinance tétraédrique que celles de la blende ou la würtzite et ils ont des structures essentiellement dérivées du zinc blende et de la würtzite. Certains composés AII BVI sont transformés sous l'action de fortes pressions extérieures en structure *Rock-Salt* (NaCl), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, et bien que ces phases soient instables dans des conditions normales elles peuvent parfois subsister aux basses températures [3].

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau I.1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques [4].

I .2.a structure zinc blende (cubique) :

Tous les composés II-VI peuvent former de cristaux à structure blende ZnS. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes : quatre atomes de S dans les positions : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes de Zn dans les positions : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$.

La structure de la blende est composée d'atomes d'espèces différentes. Chaque atome Zn (ou S) a donc quatre voisins S (ou Zn) occupant les sommets d'un tétraèdre régulier, et se trouvant à une distance $\sqrt{3}/4 a$, 'a' étant le paramètre du réseau cubique [5].

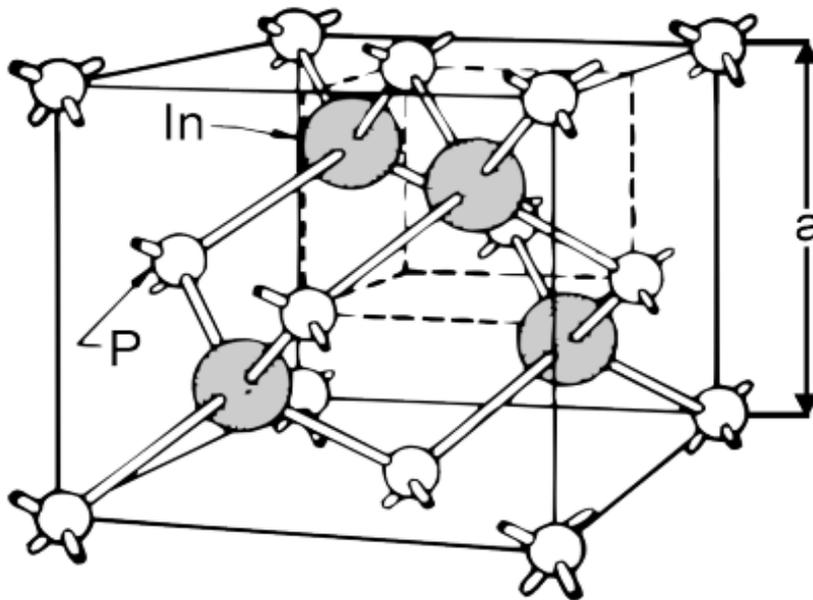


Figure I.1 : Mailles cristallographiques des structures Zinc Blende (GaAs, InP , etc ...[2]).

I.2.b Structure würtzite (hexagonal) :

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la würtzite (hexagonale) ou du zincate (ZnO). La maille orthogonale est caractérisée par les paramètres: $a = \sqrt{3}a$ (du réseau hexagonal), $b=a$ (du réseau hexagonal) et c/a , les arêtes de la maille formant entre elles des angles droits. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions : $(0, 0, 0)$; $(1/2,2/3,1/2)$ et les deux atomes de S occupent les positions : $(0, 0, u)$ et $(1/2,2/3,1/2+u)$ avec $u \approx 3/8$.

Chaque atome de Zn est lié à quatre atomes de S disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance égale à uc et les autres à des distances égales à :

$$\sqrt{\left[\frac{1}{3}a^2 + c^2\left(u - \frac{1}{2}\right)^2\right]}$$

Les valeurs des paramètres du réseau des différents composés y compris le ZnS sont regroupées dans le tableau 2 [3]:

composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite a (Å)	Wurtzite	
		a (Å)	c (Å)
ZnO	4,871	3,249	5,206
ZnS	5,414	3,823	6,250
ZnSe	5,573	3,886	6,625
ZnTe	6,101	4,314	7,044
CdS	5,832	4,135	6,749
CdSe	6,050	4,300	6,601
CdTe	6,482	4,583	7,484

Tableau I.2 : Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [6].

En général, la liaison dans les composés (II-VI) est ionique aussi bien que covalente.

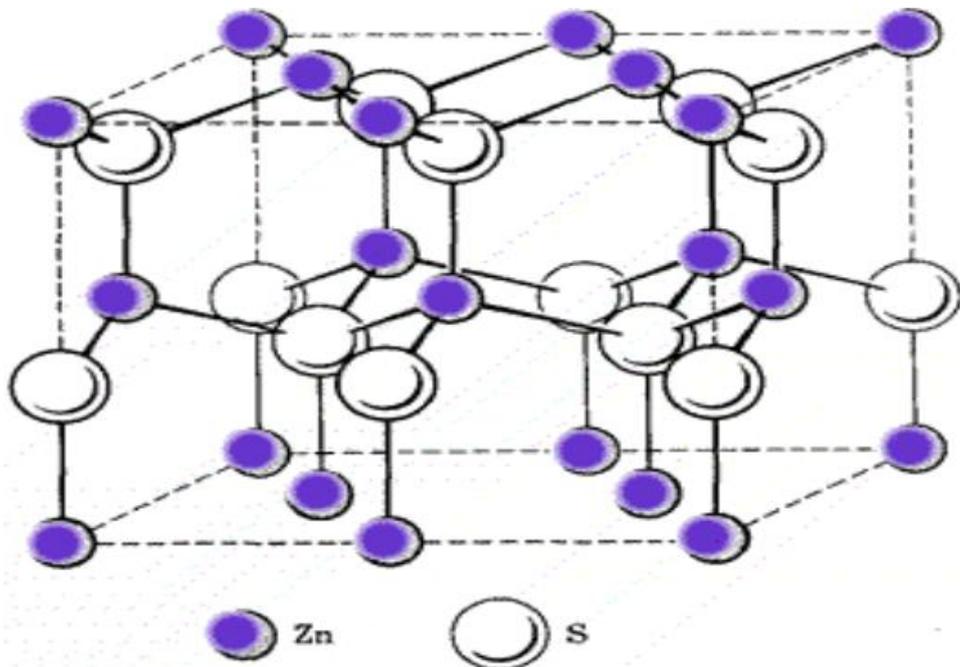


Figure I.2 : Le schéma démonstratif de la Structure Wurtzite (ZnS) [2].

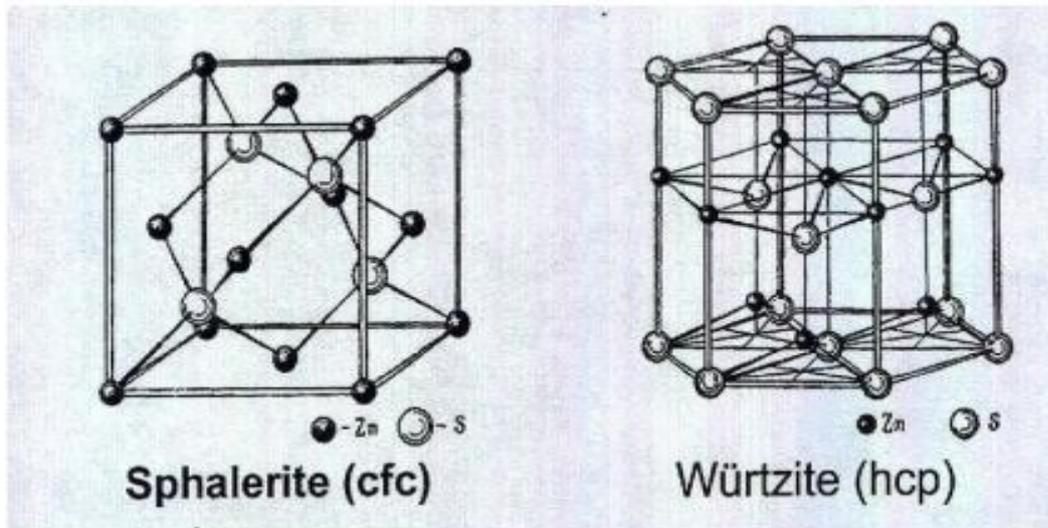


Figure I.3: Représentation des deux structures cristallines de ZnS [3].

I.3 Propriétés électronique :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde k de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin [7].

I.3.a 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 k . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de 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) [6].

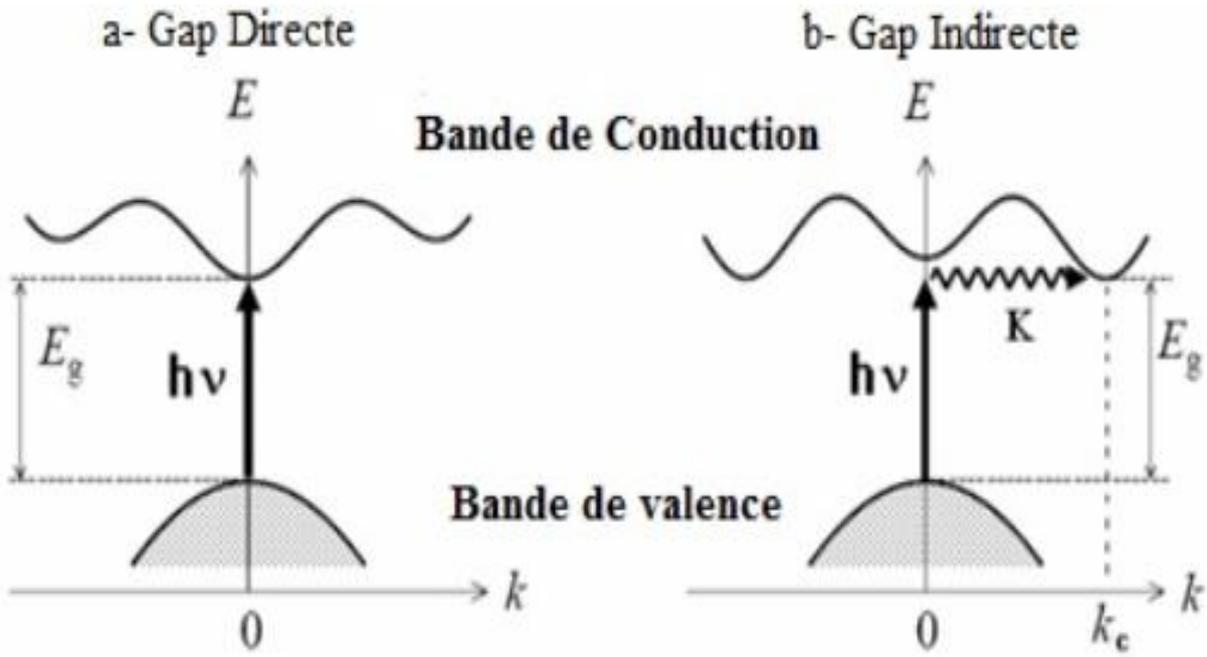


Figure I.4 : Transitions inter bandes: a) Gap directe b) Gap indirecte [8].

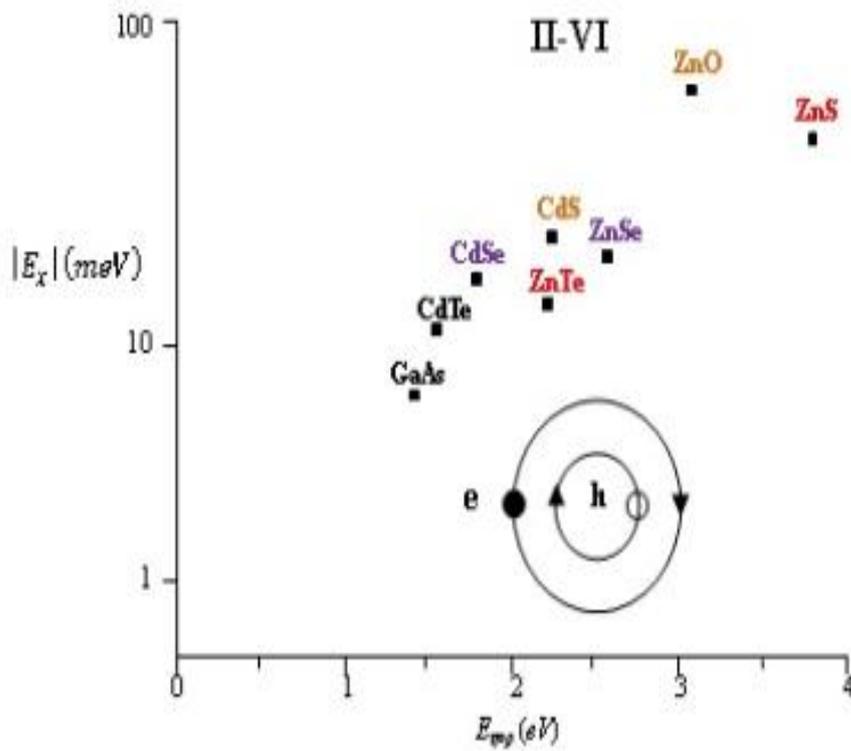


Figure I.5 : Variation de l'énergie de l'exciton en fonction de l'énergie de gap quelque configuration électronique :[6].

I.3.b Structure de bandes:

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin . 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 .

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 II.4) [6].

Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) [6].

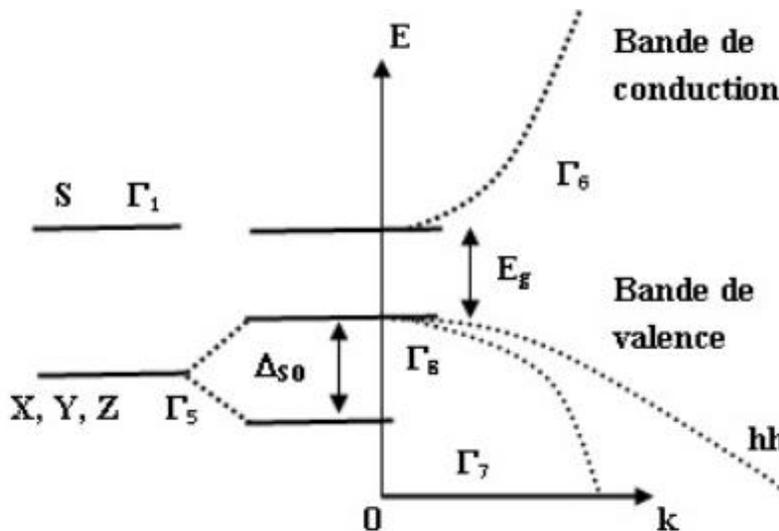


Figure I.6 : Représentation simple de la structure de bande d'un semi-conducteur massif (en fonction du vecteur d'onde k et en ne tenant compte que des niveaux s et p) [6].

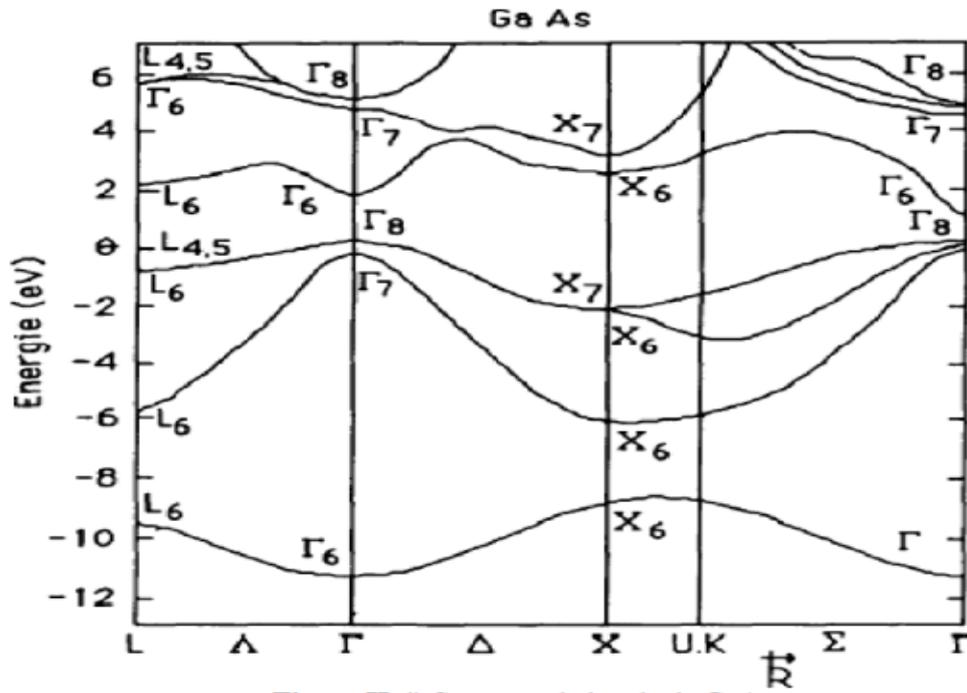


Figure I.7 : la structure de bande de GaAs [7].

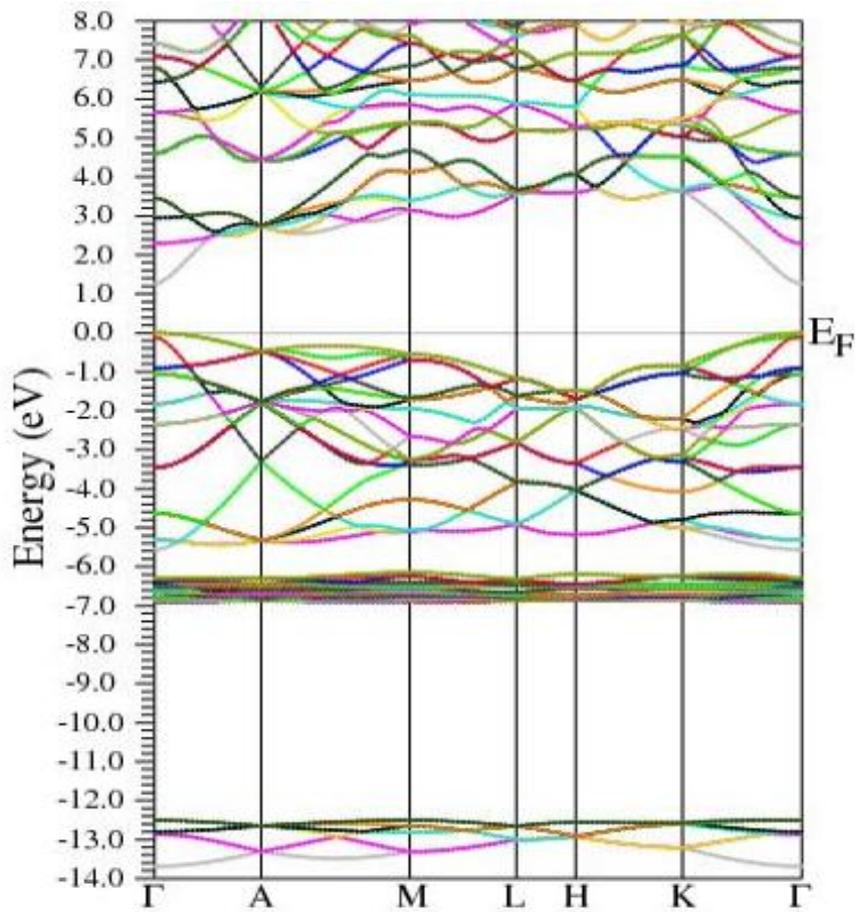


Figure I.8 : structure de bande de ZnSe [2].

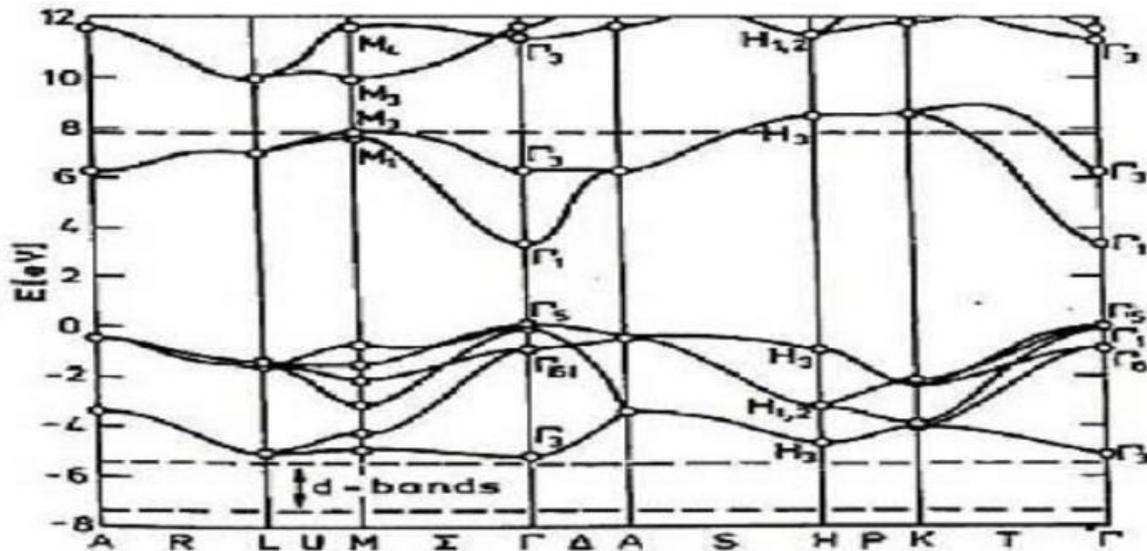


Figure I.9: la Structure de bande du ZnO [9].

I.4 Domaine d'application :

Les semi-conducteurs de groupe II et VI constituent un domaine d'application très important grâce à leurs propriétés, utilisés dans l'optoélectronique, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les lasers, etc

I.4.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 incorporés dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

I.4.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.4.c 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 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 . 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 .

I.4.d Biologie :

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nanoagrégats semi conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et *al.* pour synthétiser des points quantiques de CdSe .

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [6].

I.5 Conclusion :

Le semi-conducteur (II-VI) est un gap direct et a une plage interdite est assez haut. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier à réaliser dispositifs électroniques optiques fonctionnant dans les régions visibles proches des UV du spectre la lumière.

Les composés semi-conducteurs sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à la richesse de leur propriétés structurales, électroniques, optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle majeur dans les composants optoélectroniques.

I.6 Références :

- [1] Dahmoun aldjia et Gherbi Siham mémoire en physique et chimie des matériaux, ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC PAR LE PROCEDE CHIMIQUE (CBD), université mouloud Mammeri Tizi ouzo en 26/09/2013
- [2] Benstali Wissam étude des propriétés optoélectronique et magnétique ... en 2014, faculté des science et la technologie
- [3] Lilia Baghriche Elaboration et caractérisas des couche mince de l'oxyde de zinc le 30/09/2015 , UNIVERSITE FRERES MENTOURI
- [4] Philippe ROUX, Théorie générale simplifiée des semi-conducteurs, jonction PN au silicium, effet transistors bipolaire, 2008
- [5] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Aide-mémoire, Deuxième partie, Editions de Moscou, (1978).
- [6] Badr Eddine Nabil brahmi thèse de doctorat en étude ab-initio des propriétés structurale des semi-conducteur II et IV , en 13/06/2013 , université ABOU BAKR BELKAID – TELEMEN
- [7] REFICE FATIMA ZOHRA etude théorique des propriété électronique optique et diélectrique des alliages semi-conducteur université Mohammad Boudiaf-m'sila en 23/05/2017
- [8] LAMRAOUI SAADIA IMANE ET LAMRAOUI HANANE, Piézoélectricité et constantes de couplage électromécaniques des semi-conducteurs de type II-VI , 27/09/2020 , université Mohammad Boudiaf-m'sila
- [9] Djillali Karim , Etude ab-initio des propriétés physico-chimiques de l'oxyde de Zinc dopé : C, Si, Ge et Sn . Thèse de doctorat (2021) , université de Mostaganem

Chapitre II:

Résultat et Discussions

II.1. Introduction :

Pour traiter un matériau et calculer ses propriétés et paramètres d'équilibres, diverses méthodes ont été employées, à savoir : l'expérimental dite empirique et qui s'appuie sur l'expérience, l'observation et non pas la théorie. Elle reste jusqu'à maintenant difficile et très coûteuse et n'est disponible dans plusieurs pays, ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : les méthodes théoriques qui sont basées sur la simulation telle que les méthodes semi-empiriques et les méthodes du premier principe ou ab-initio, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. Les méthodes qui n'incluent aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, c'est-à-dire qui dérivent directement des principes théoriques, sans besoin de données expérimentales, sont appelées méthodes ab-initio.

Dans ce mémoire, on va effectuer un calcul ab-initio pour étudier et discuter les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques du composé ZnSe pure et ZnSe dopé chrome, tout en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code Wien2k.

II.2. Introduction aux codes de calcul utilisés :

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé Wien2k qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche), ce code a été distribué pour la première fois en 1990 [1], il s'agit d'un code de calcul ab-initio et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95, Wien97, Wien2k (Wien2000)). Nous avons utilisé la version Wien2k (l'année 2011) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), facilité d'emploi, nouveaux dispositifs et de convivialité (interface utilisateur) [2]. Le package Wien2k est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la DFT. Le terme d'échange-corrélation figure dans ce code sous la version LDA de Perdew et Wang [3], GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [4] et autres. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized) augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW] pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [5,6] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes "tout électrons" et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Ce que nous avons employé dans notre mémoire est la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Parmi les méthodes "tout électrons", on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). C'est la méthode la plus utilisée de sa précision, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de région (**figure II.1**).

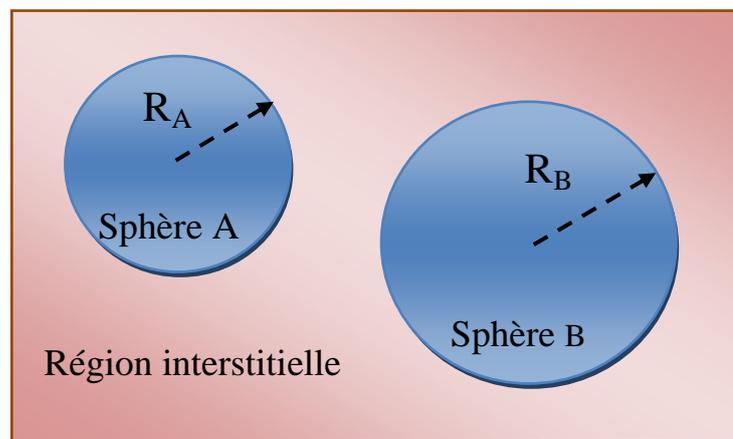


Figure II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères A et B de rayons muffin-tin R_A et R_B respectivement.

- La première région appelée également la région Muffin-Tin dite sphère Muffin-Tin (composée des sphères qui ne se chevauchent pas), notée (MT), elle est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) centrées sur les sites atomiques de rayons R_A (ou $R_{MT(A)}$) et R_B ($R_{MT(B)}$), le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- La deuxième région c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

Dans cette méthode le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, il existe aussi deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés : le premier paramètre est le produit sans dimension $R_{mt}K_{max}$ noté RK_{max} , ce paramètre contrôle la taille de la base utilisée tels que R_{mt} représente le plus petit rayon de la sphère *muffin-tin* et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomique. Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

* Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles on peut citer [7] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomique, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

Un deuxième code a été employé dans ce travail, il s'agit du code gibbs2, dont le but est d'étudier l'effet de la température sur le comportement de plusieurs grandeurs physiques.

II.2 .1.Résolution des équations de Kohn-Sham (l'auto-cohérence dans les calculs)

La résolution des équations de Kohn-Sham nous donne les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la **Figure (II.2)**.

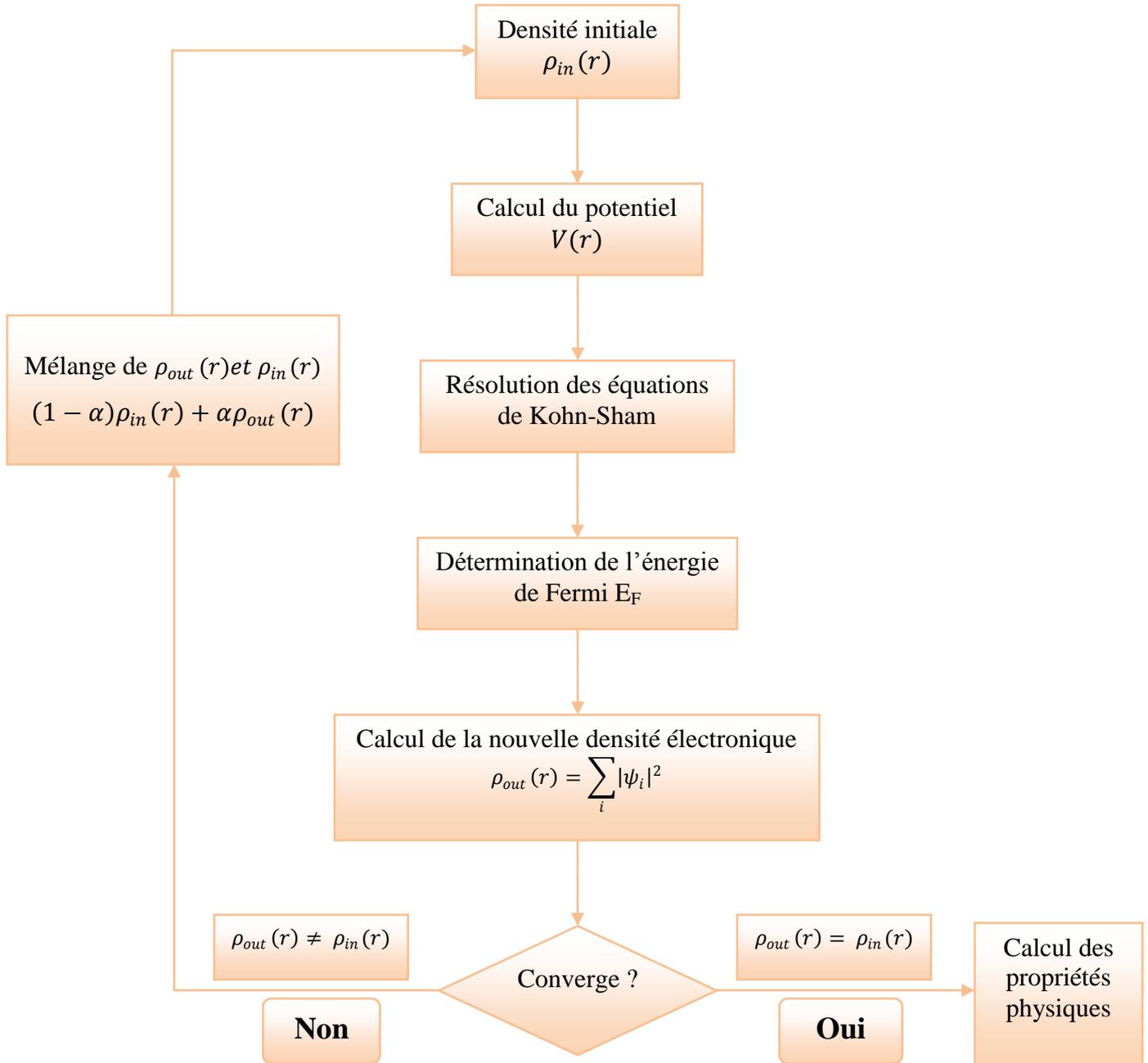


Figure. II.2: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

II.3. Détail de calcul :

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [8] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (full-potential linearized augmented planewave ou FP-LAPW) [9] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [10], l'énergie de séparation (de coupure) des états de cœur et des états de valence (cut-off) a été prise égale à $-6.0 R_y$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de $10^{-4} R_y$, nous avons utilisé une énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle pour que $R_{MT}K_{MAX}= 8$. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$.

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), sont donnés en unités atomiques, tableau II.1. Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour Zn, Se et Cr représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Elément	Zn	Cr	Se
R_{mt} (u.a)	2,20	2,10	2,30

Tableau .II.1 : Les valeurs des R_{MT} pour chaque atome des composés ZnSe, Cr:ZnSe .

II .4. Étude des propriétés du matériau ZnSe non dopé :

II.4.1 Propriétés structurales:

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul y compris notre calcul ab-initio effectué pour le matériau ZnSe, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques ,élastiques, thermodynamiques, etc).

Les propriétés structurales de l'état fondamental du ZnSe ont été déterminées via le fit (l'interpolation) de l'énergie totale du système en fonction du volume en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [11]:

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

Avec :

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

Où :

- E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.
- B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression.
- le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Le composé ZnSe se cristallise dans la structure cubique zinc blende, avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$, ou dans une autre structure cubique (*Rock-Salt*), avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

La figure illustrée ci-dessous, représente l'optimisation de l'énergie en fonction du volume pour le composé ZnSe dans les phases zinc blende et rock-salt .

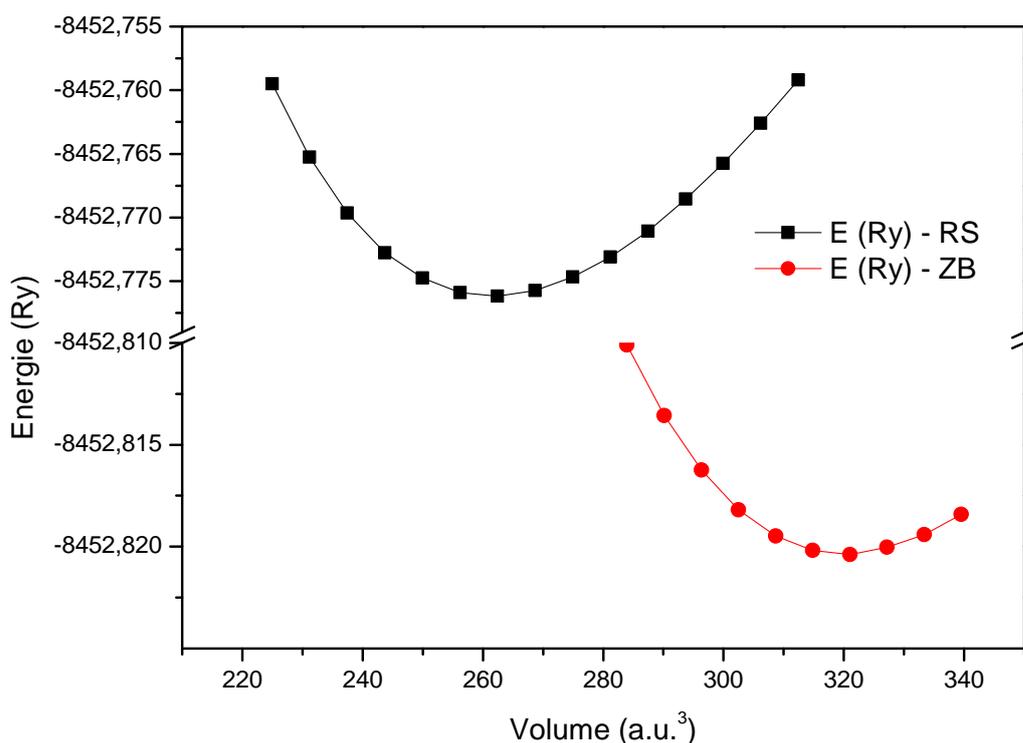


Figure .II.3: L'optimisation de l'énergie en fonction du volume du composé ZnSe.

* L'énergie minimale représente l'état fondamentale, en remarque que le composé ZnSe est stable dans la structure zinc blende plus que la phase rock-salt, c'est la phase qui correspond à une énergie minimale.

La figure II.4 illustrée ci-dessous, représente l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau ZnSe dans les deux états, non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) après un fitting (interpolation) à l'aide de l'équation de Murnaghan.

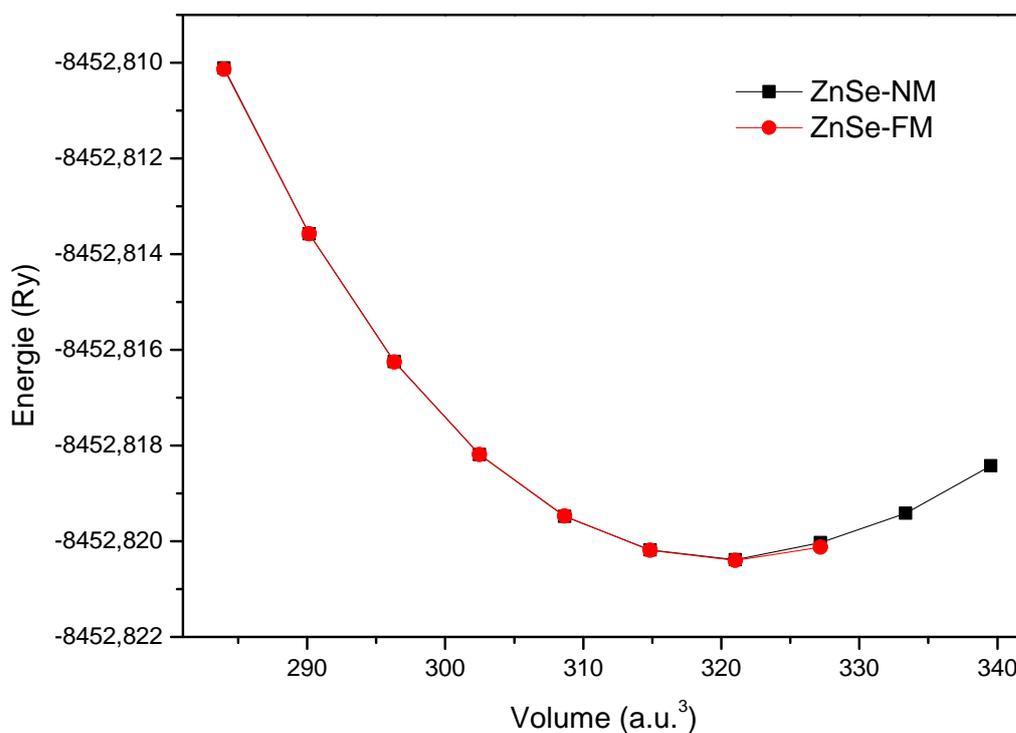


Figure. II.4: L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM).

La figure II.4 montre que le composé ZnSe est un matériau non-magnétique, nous voyons bien que les états magnétiques et non-magnétiques coïncident.

Le tableau II.2 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' , pour le composé ZnSe. Nos résultats calculés par la *FP-LAPW* sont comparés avec les valeurs expérimentales dans la littérature. En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques. En comparaison avec la mesure expérimentale, il apparaît sans surprise que la GGA surestime le paramètre de maille.

ZnSe	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
Nos calculs (GGA-PBE)	5,747	56,106	4,65
Expr	5,667 ^a	64,7 ^a	4,77 ^a
Theo	5,612 ^b	69,72 ^b	4,86 ^b

^aRéférence : [12]

^bRéférence : [13]

Tableau. II.2 : Propriétés structurales : constante du réseau a (Å); module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' .

D'après le tableau II.2, on peut déduire que nos résultats trouvés pour les constantes du réseau (paramètres de maille), sont en bon accord avec les autres travaux théoriques et même expérimentaux obtenus par les recherches scientifiques.

II.4.2. Propriétés élastiques et critères de stabilité.

II.4.2. a. Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte [14].

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul *ab-initio* des modules élastiques (Mehl, Catti , etc) [15].

Le matériau, qui est l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallise dans la phase zinc blende . Pour ce matériau nous avons utilisé le modèle de Mehl [16-18] afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} .

Pour une structure cubique, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . À travers le modèle de Mehl, nous calculons le module ($C_{11} - C_{12}$) par un tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale du système de sa valeur au repos (sans déformation) à:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V.\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{II-1})$$

Où $E(0)$ représente l'énergie à l'état fondamentale sans déformation et V est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour les coefficients C_{11} et C_{12} , nous avons besoin d'une deuxième équation et un autre tenseur de déformation cubique:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}$$

L'application de cette déformation change l'énergie totale du système de sa valeur au repos (sans déformation) à:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{3}{2}(C_{11} + C_{12})V.\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{II-2})$$

Pour la troisième constante élastique C_{44} , nous utilisons un tenseur de déformation monoclinique en volume conservé:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{pmatrix}$$

En remplaçant l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V.\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{II-3})$$

En utilisant le modèle de Mehl, à pression nulle nous avons obtenu les constantes élastiques du composé ZnSe pure qui sont rassemblées dans le tableau II.3. Nous avons aussi cité d'autres valeurs trouvées dans la littérature.

ZnSe	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Nos calculs	77.999	42.536	33.961
Ref [19]	81.0	48.8	41.1
Ref [20]	84.0	47.0	20.8

Tableau II.3: Les constantes élastiques C_{ij} en (GPa) à pression nulle pour ZnSe.

II.4.2. b. Critères de stabilité :

Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau cubique doivent satisfaire les critères de stabilité suivants [21]:

$$C_{11} > 0,$$

$$C_{44} > 0,$$

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

Il est clair que nos valeurs calculées pour les constantes élastiques, satisfont les critères de stabilité d'un matériau cubique, ce qui confirme la stabilité structurale de notre composé ZnSe pure à l'état fondamentale.

II.4.3. Propriétés électroniques :

II.4.3.a. Structure de bandes :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

La structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopirite est obtenue par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de la chalcopirite (**figure II.5**). Le volume de la maille élémentaire du réseau d'une chalcopirite est quatre fois plus grand que celui du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite.

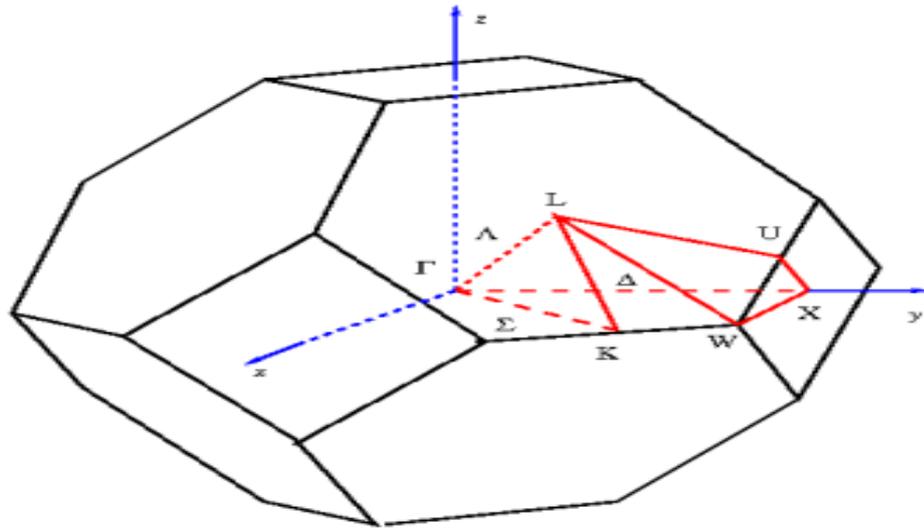


Figure. II.5: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin Zinc blende.

La structure de bande est tracée suivant les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. La figure II.6 représente la structure de bandes de la ZnSe

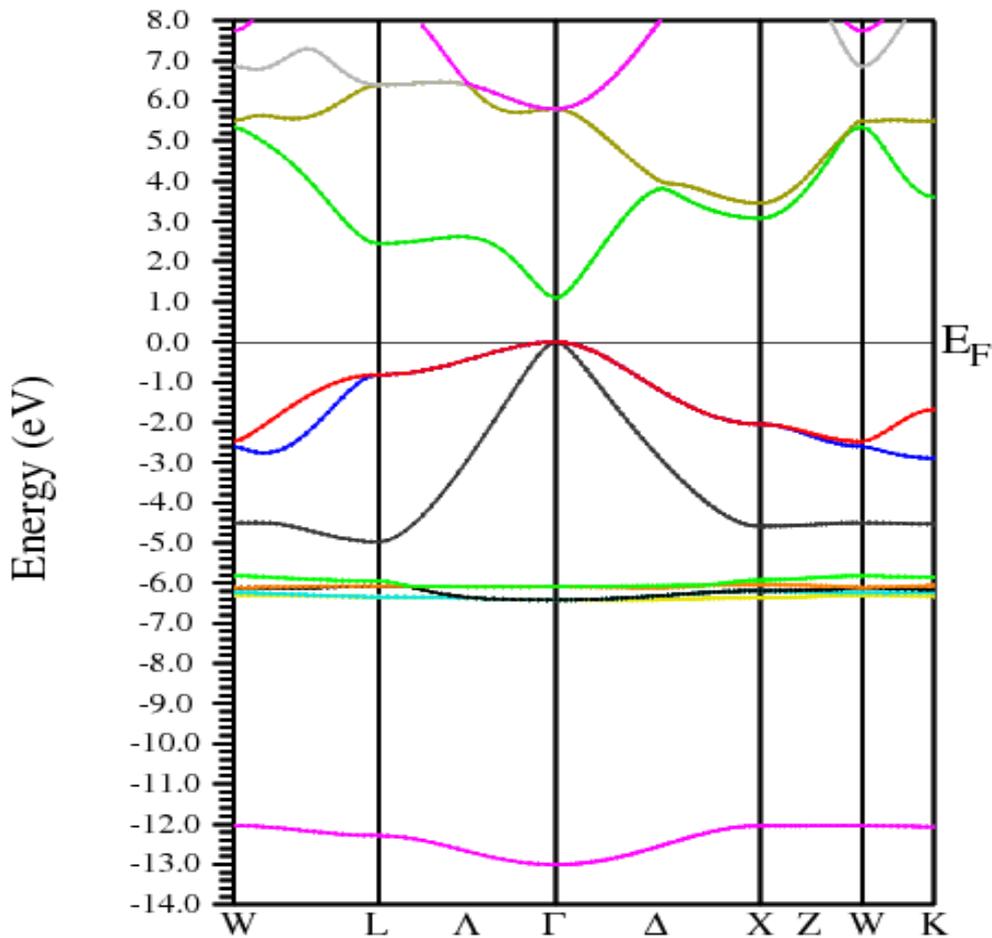


Figure. II.6: La structure de bande pour la ZnSe.

On remarque bien que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ , et le minimum la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ , ce qui entraîne à dire que notre matériau ZnSe appartienne aux semi-conducteurs à gap directe, évaluant ainsi son énergie du gap E_g calculée par l'approche de la GGA et qui est égale 1,09 eV.

II.4.3.b. La densité d'états (D.O.S) :

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) du composé ZnSe sont calculées et tracées dans la figure II.7 :

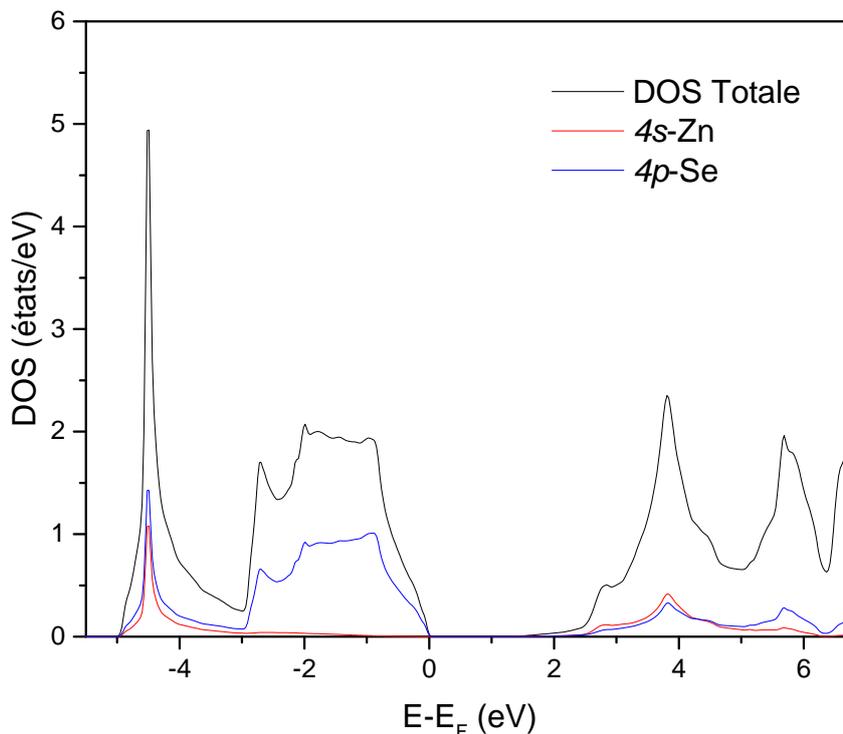


Figure. II.7: La densité d'état totale et partielle du composé ZnSe.

On remarque bien qu'au dessous du niveau de Fermi, la densité d'états est due principalement aux orbitales $4p$ du sélénium, tandis que la région au dessus du niveau de Fermi, les orbitales $4p$ du sélénium et $4p$ du zinc ont la même probabilité.

II.4.4. Propriétés thermodynamiques :

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique [22].

Pour calculer les propriétés thermodynamiques de ZnSe, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS2. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [23].

Les figures II.8, II.9, II.10 et II.11 représentent la variation du paramètre de maille a (\AA), module de compressibilité B (GPa), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot K^{-1}$) et la chaleur spécifique C_v ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.

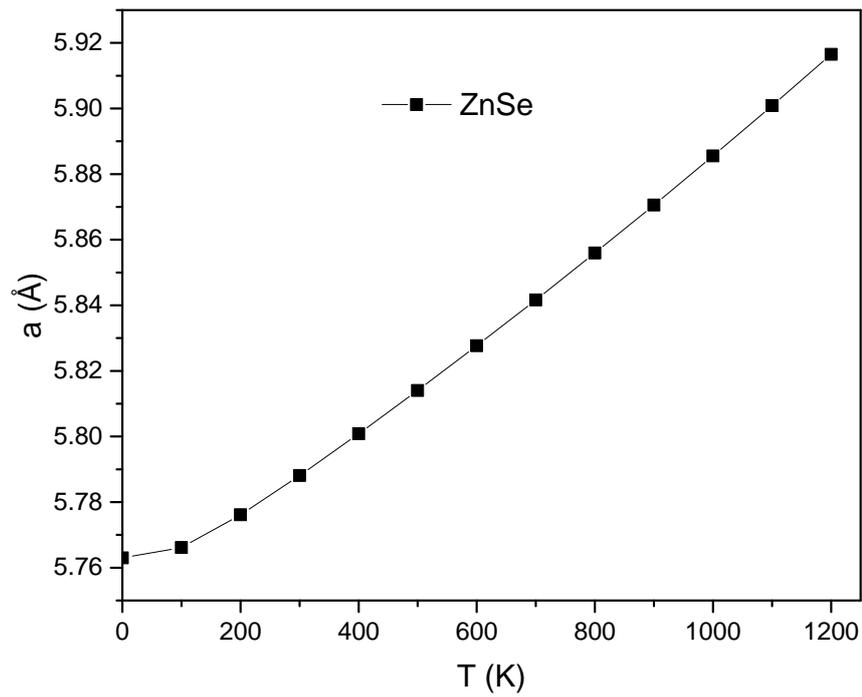


Figure. II.8: Variation du paramètre de maille a (Å) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.

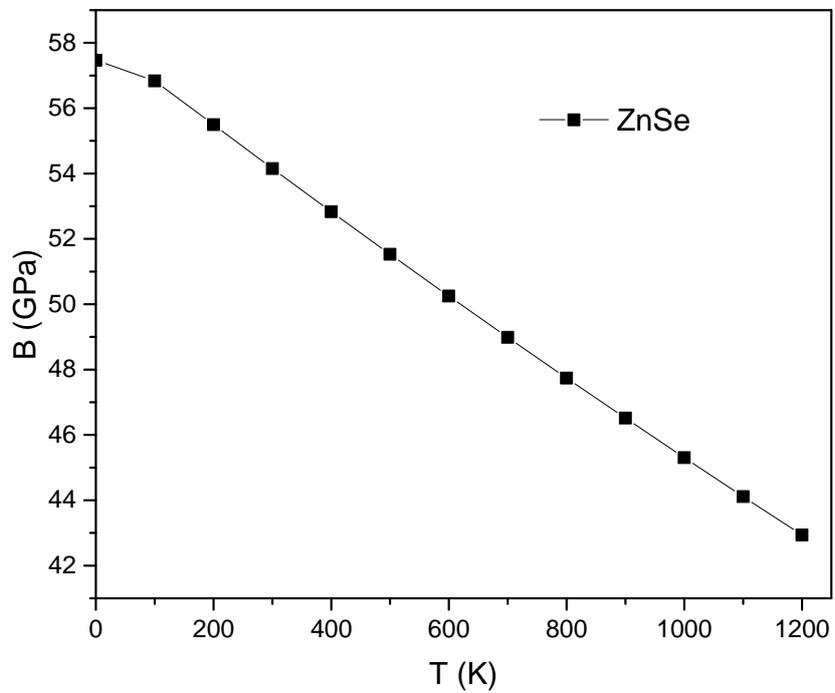


Figure. II.9: Variation du module de compressibilité B (GPa) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.

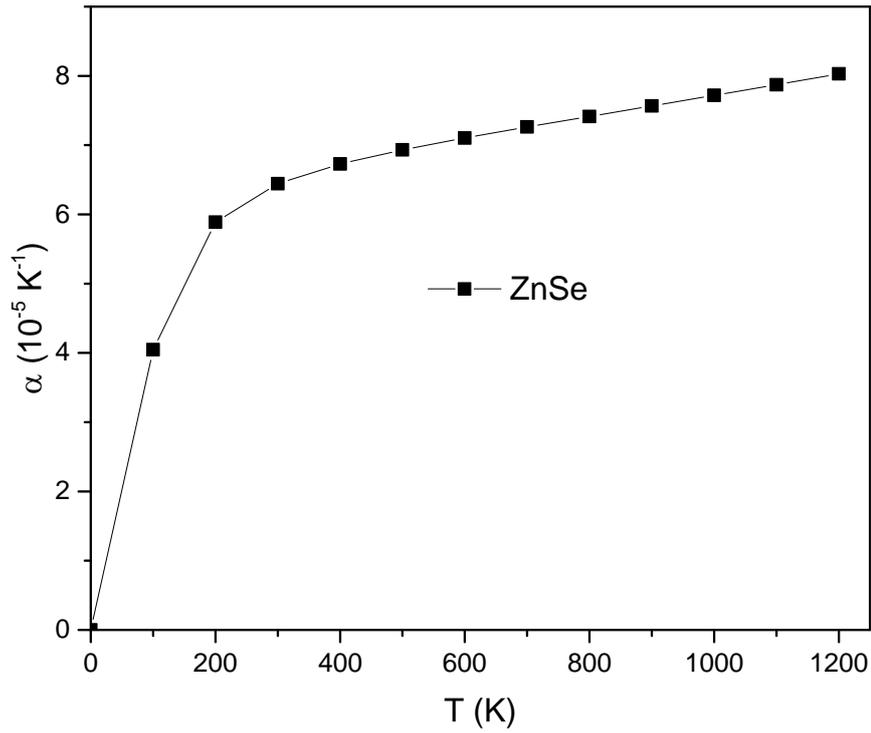


Figure. II.10: Variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.

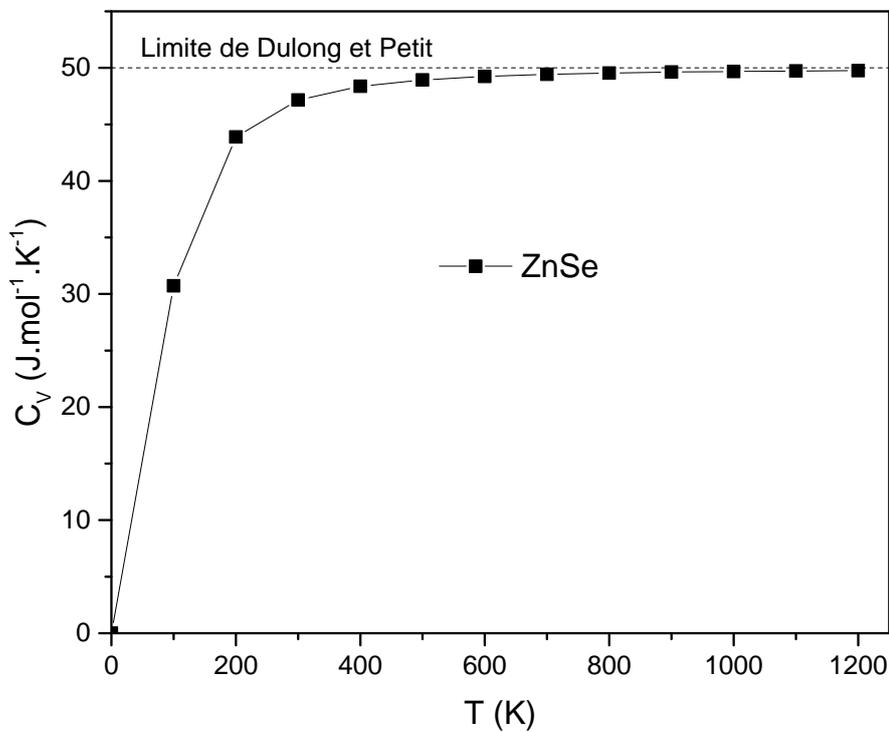


Figure. II.11: Variation de la chaleur spécifique C_V ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau ZnSe.

Nous trouvons que le paramètre de maille augmente lentement en fonction de la température entre 0 et 100 K, puis croît rapidement d'une façon linéaire au dessus de 100 K.

Le module de compressibilité quand à lui, il décroît en fonction de la température d'une manière presque linéaire, alors que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour des basses températures puis se stabilise (croissance lente) pour les températures supérieures à 300 K..

La chaleur spécifique augmente rapidement en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 K jusqu'au près de 300 K, au dessus de cette valeur, la chaleur spécifique tend vers une limite égale à $50 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, dite limite de "*Dulong-Petit*" [24], cette limite dépend du nombre d'atome dans la cellule élémentaire ($N=2$) et de la constante $3R$ (R étant la constante des gaz parfaits, 8,31 SI), $C_V(\text{limite})=3 \times R \times N$.

II .5. Étude des propriétés du matériau ZnSe dopé chrome:

II.5.1. Propriétés structurales:

Afin de déterminer l'influence d'un élément de transition sur les propriétés physiques du matériau ZnSe, nous avons effectué un dopage de l'ordre de 6,25% par le chrome.

Dans contexte, nous avons utilisé une super-cellule de $2 \times 2 \times 1$ à partir de la cellule cubique d'origine (zinc-blende), avec 32 atomes (16 atomes de zinc et 16 atomes de sélénium). Le dopage a été effectué par la substitution d'un atome de zinc (Zn) par un atome de chrome (Cr).

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamentale, nous avons considéré les deux cas magnétiques (non magnétique NM et ferromagnétique FM). La figure II.12 illustre l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume, où une interpolation par une équation spécifique (équation de Murnaghan) est nécessaire pour tirer pour propriétés structurales de notre composé dopé dans les deux cas NM et FM.

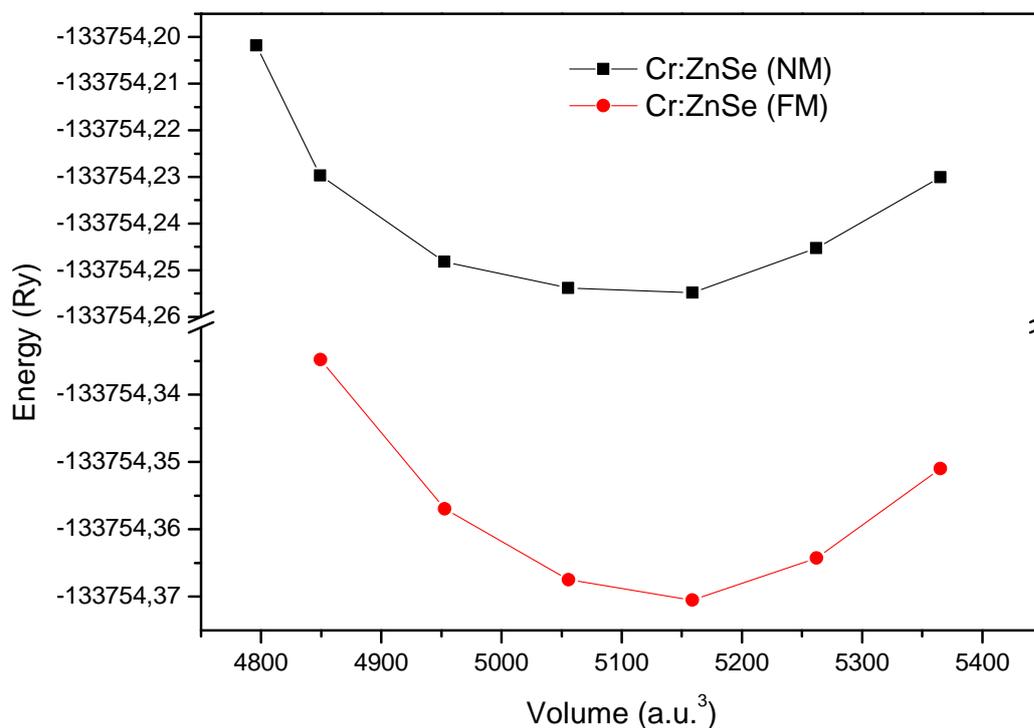


Figure .II.12 : L'optimisation de l'énergie en fonction du volume pour les deux cas (NM) et (FM) du composé Cr:ZnSe.

En remarque que notre le matériau devient ferromagnétique après le dopage, ce qui est claire du fait que la courbe de variation l'énergie totale en fonction du volume du composé Cr:ZnSe ferromagnétique est en bas de celle du Cr:ZnSe non magnétique.

Le tableau II.4, regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille, le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' du composé Cr:ZnSe. Nous n'avons trouvé aucun résultat dans la littérature afin de le cité ou comparé avec nos calculs.

Cr:ZnSe	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
Nos calculs (GGA-PBE)	5,751	59,577	4,728
Expr Ref.	/	/	/
Theo Ref.(GGA-PBE)	/	/	/

Tableau II .4 : Propriétés structurale : constante du réseau a (Å); module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' .

II.5.2. Propriétés électroniques :

II .5.2.a. Structure de bandes :

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solide qui détermine les valeurs possibles que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci de façon générale. Ces électrons n'ont pas la possibilité d'avoir que des valeurs énergétiques comprises dans certains intervalles lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure des bandes.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de comprendre et d'expliquer schématiquement les différents comportements entre un isolant, un semi-conducteur, un conducteur et un métal [22].

Les structures de bandes du composé Cr:ZnSe sont illustrées dans la figure II.13 (a et b), en tenant compte du calcul spin-polarisé.

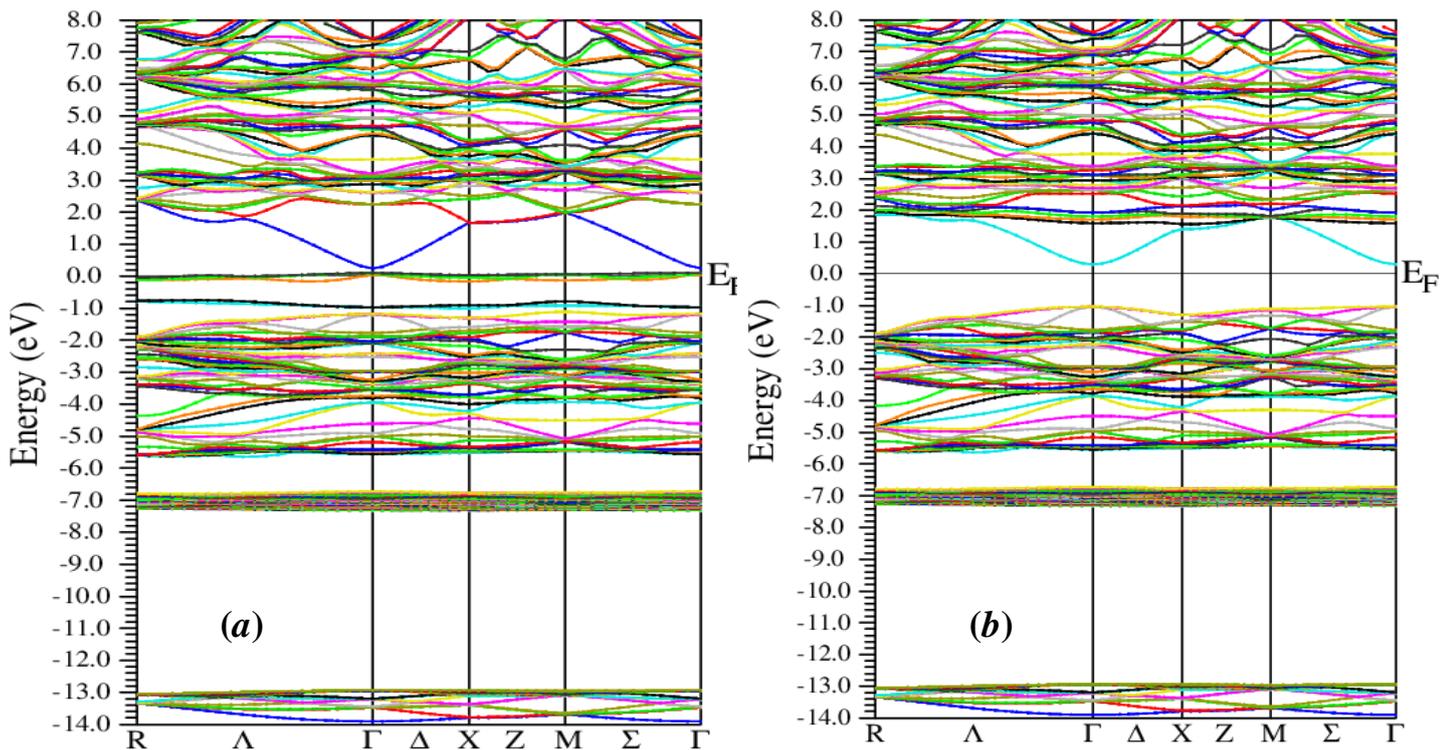


Figure. II.13: La structure de bandes du composé Cr:ZnSe (a : spin-up ; b : spin-down).

On remarque que le composé Cr:ZnSe a un caractère métallique pour les spins majoritaires (spin-up) et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires (spin-down) avec un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de 1,33 eV. Cette différence de caractère entre les deux cas du spin, définit un nouveau comportement du matériau dopé, c'est bien le comportement Demi-métallique avec une polarisation en spin au niveau de Fermi de 100%. D'après ces résultats, on peut dire que le composé ZnSe devient un semi conducteur dilué (DMS) après dopage avec une faible concentration de chrome.

II .5.2.b. Densité d'états du composé Cr:ZnSe :

Afin de confirmer les résultats obtenus par l'étude de la structure de bandes, nous avons également calculé et tracé la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) du composé Cr:ZnSe, comme il est illustré dans la figure II.14.

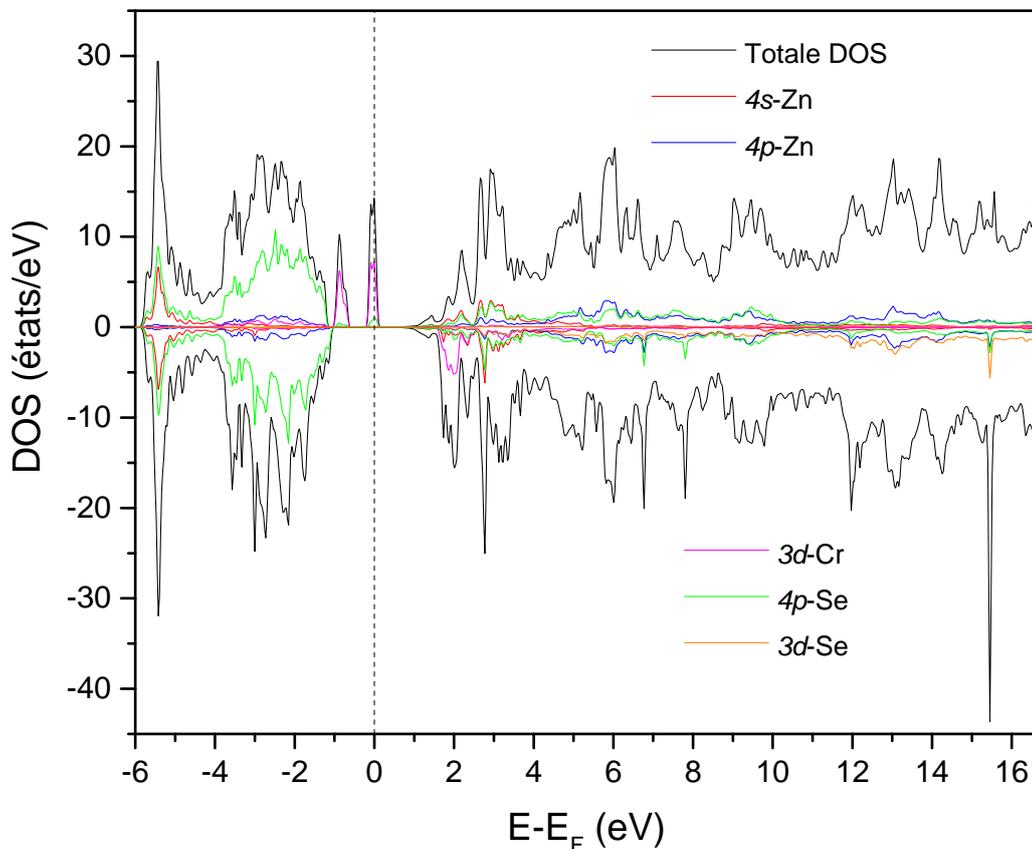


Figure. II.14: La densité d'état totale et partielle du composé Cr:ZnSe.

On remarque bien que la contribution des différentes orbitales se diffère d'une région à l'autre et même d'une orientation du spin à l'autre. Il est clair que la région de -6 eV à -4 eV est dominée par les orbitales $4s$ -Zn et $4p$ -Se pour les deux cas du spin, tandis que la région de -4 eV à -1 eV est dominée principalement par les orbitales $4p$ -Se pour les deux cas du spin. Entre -1 eV et 0,1 eV (autour du niveau de Fermi), la contribution majeure est due aux électrons de l'orbitale $3d$ -Cr uniquement dans le cas des spins majoritaires (spin-up), avec une absence totale de la densité totale d'états dans cette région (autour du niveau de Fermi) ce qui confirme le caractère demi-métallique du composé Cr:ZnSe avec une polarisation en spin de 100%.

Pour la région située entre 1 eV et 2 eV, on remarque la contribution des orbitales dans la densité totale d'états est diverse, elle est due aux orbitales $4s$ -Zn et $4p$ -Se pour les électrons spin-up et aux électrons de l'orbitale $3d$ -Cr pour les électrons spin-down. En ce qui concerne la région au-dessus de 2 eV, il est clair que la contribution majeure est due aux orbitales $4p$ -Zn et $4p$ -Se.

II.5 .3. Propriétés magnétiques :

Le tableau II.5 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en (μ_B) à l'équilibre pour le composé Cr:ZnSe. On remarque bien que la valeur du moment magnétique total est un nombre entier (4,00 μ_B), ce qui confirme aussi le caractère demi-métallique du composé ZnSe dopé chrome.

Cr:ZnSe	M_{Tot}	M_{inter}	M_{Zn}	M_{Cr}	M_{Se}
Nos calculs	4,00	0.74	0.01	3.27	-0.01

Tableau II.5: Le moment magnétique total et local en (μ_B) du composé Cr:ZnSe.

On remarque aussi que le moment magnétique de l'élément de transition (chrome) a une contribution majeure dans le moment magnétique total du composé, c'est clair que l'ajout de l'atome Cr a bouleversé le composé ZnSe totalement.

II.5.4. Propriétés thermodynamiques :

Les figures II.15, II.16, II.17 et II.18 représentent la variation du paramètre de maille a (Å), module de compressibilité B (GPa), le coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot K^{-1}$) et la chaleur spécifique C_v ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe.

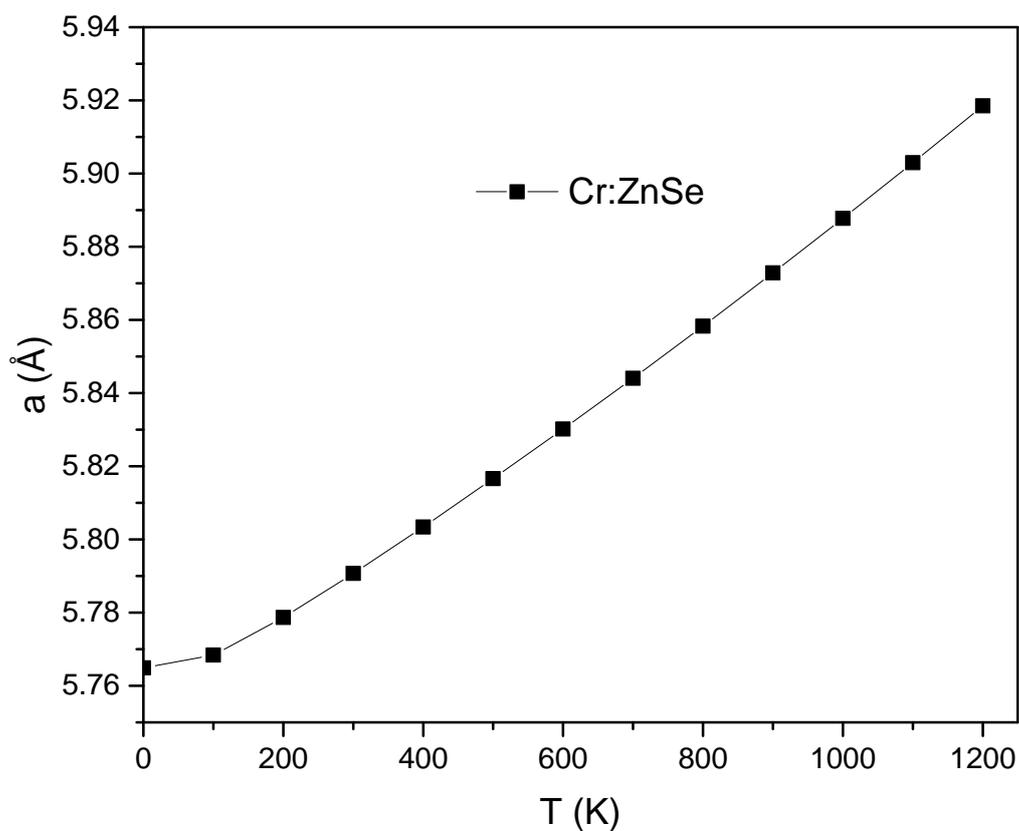


Figure. II.15: Variation du paramètre de maille a (Å) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe.

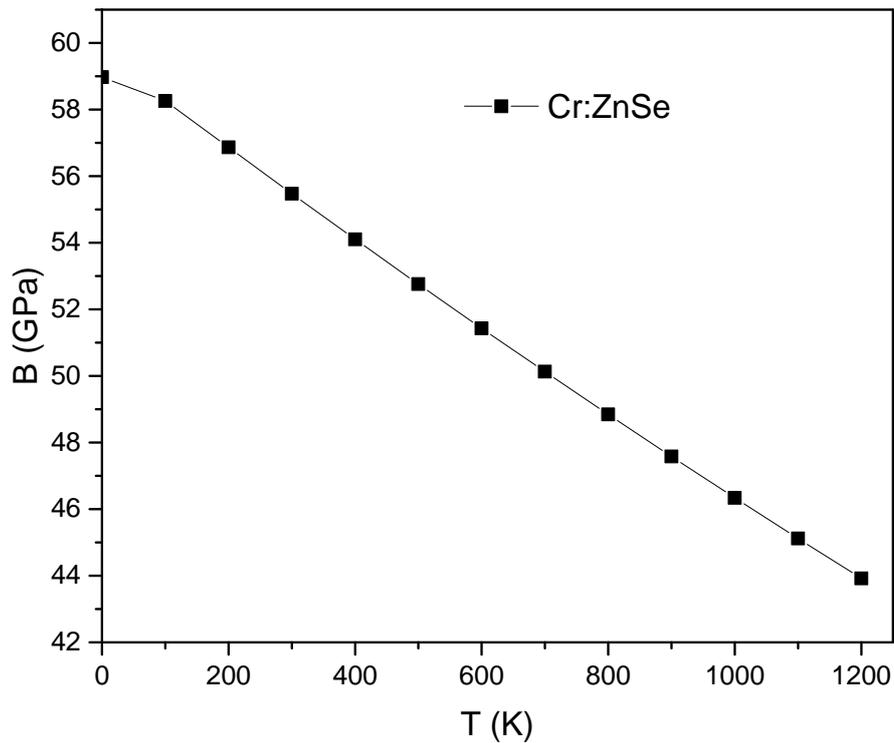


Figure. II.16: Variation du module de compressibilité B (GPa) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe.

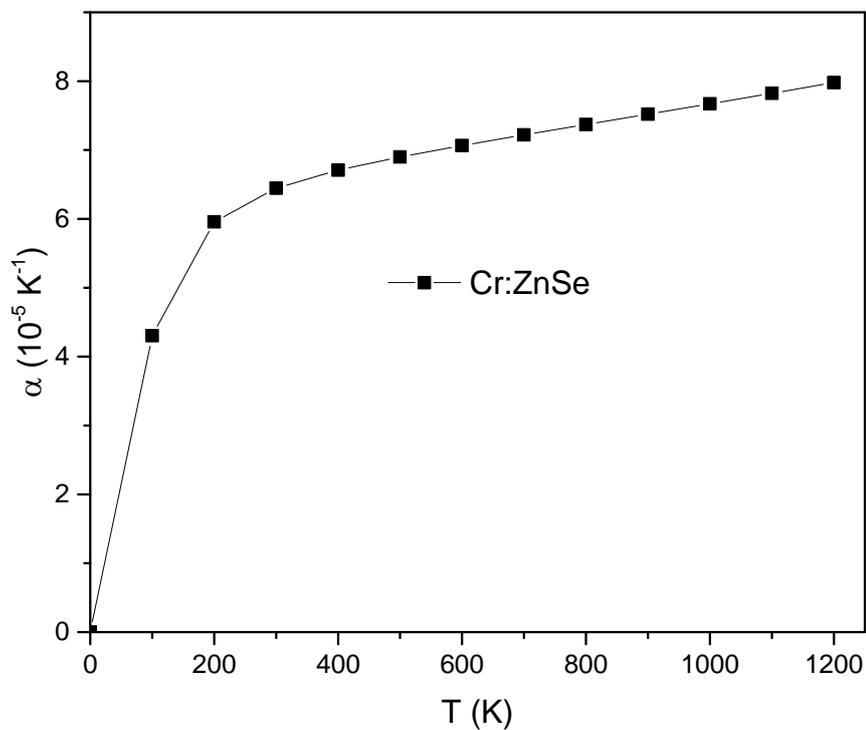


Figure. II.17: Variation du coefficient de dilatation thermique α ($10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe.

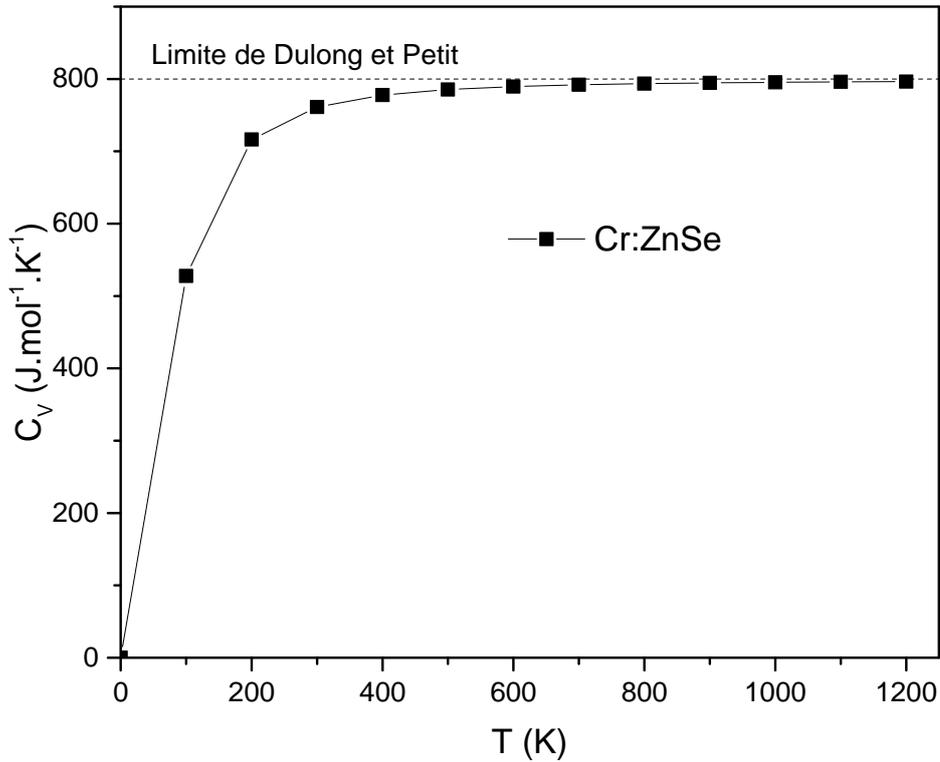


Figure. II.18: Variation de la chaleur spécifique C_V (J.mol⁻¹.K⁻¹) en fonction de la température T (K) pour le matériau Cr:ZnSe.

Nous avons remarqué que le paramètre de maille varie d'une façon similaire de celle du ZnSe non dopé, il augmente lentement en fonction de la température entre 0 et 100 K, puis croît rapidement d'une façon linéaire au dessus de 100 K.

Le module de compressibilité quand à lui, il décroît en fonction de la température d'une manière presque linéaire, alors que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour des basses températures puis se stabilise (croissance lente) pour les températures supérieures à 300 K..

La chaleur spécifique augmente rapidement en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 K jusqu'au près de 300 K, au dessus de cette valeur, la chaleur spécifique tend vers une limite égale à 800 J.mole⁻¹.K⁻¹, dite limite de "*Dulong-Petit*", cette limite dépend du nombre d'atome dans la super cellule ($N=32$) et de la constante $3R$ (R étant la constante des gaz parfaits, 8,31 SI), C_V (limite)= $3 \times R \times N$.

II.6. Bibliographies:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [2] P. Blaha, K Schwarz , G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**,846 (1937).
- [6] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**. 35 (1937).
- [7] User's guide, wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, *WIEN2K*, **3**, 1 (2001)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [10] D. M. Ceperley , B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944)
- [12] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **41**, 2988 (1970).
- [13] B. Amin and I. Ahmad, *Journal Of Applied Physics* **106**, 093710 (2009)
- [14] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah. *Phys. Status Solidi B* **246**, No. 7 (2009) 1385–1393
- [15] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 174103.
- [16] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10311.
- [17] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2493.
- [18] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Principles, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Vol.I. (1995).
- [19] D. Berlincourt, H. Jaffe, R.L. Shiozawa, *Phys. Rev.* **129** (1963) 1009.
- [20] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, K. Kunc, *Phys. Lett. A* **36** (1971) 376.
- [21] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4182.
- [22] H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [23] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 2232–2248
- [24] B. Amrani, H. Achour, S. Louhibi, A. Tebboune, N. Sekkal, *Solid State Communications* **148** (2008) 59–62.

Conclusion Générale & Perceptives

Conclusion générale et perspectives :

Ce modeste travail a été consacré pour étudier les propriétés physiques du composé ZnSe avec et sans dopage. L'objectif de ce mémoire est de prédire les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques du matériau ZnSe dopé par un élément de transition (chrome), et après avoir donné des définitions simples sur les matériaux semi-conducteur, notamment les les semi-conducteur II-IV.

Dans le cadre de la fonctionnalité de la densité (DFT), les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) , et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation de la densité du gradient généralisée (GGA).

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés électronique indiquent que le composé ZnSe est un semi-conducteur à gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 1,09 eV.

A partir des calculs effectués sur le matériau ZnSe dopé chrome (Cr:ZnSe), nous avons trouvé que le composé devient magnétique sous un dopage de 6,25 %, il a même un caractère demi-métallique, avec une valeur de $4,00 \mu_B$ (un nombre entier) et deux structure de bandes différente (un comportement métallique pour les spin majoritaires et un comportement semi-conducteur pour les électrons minoritaires avec un gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de 1,33 eV).

La polarisation en spin est de 100 % au niveau de Fermi, ce confirme que le caractère demi-métallique du ZnSe dopé chrome.

L'exploitation des résultats fournis par l'étude des propriétés magnétiques établit que l'origine du magnétisme dans le composé Cr:ZnSe provient principalement du métal de transition Cr.

Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées en se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme Gibbs2. L'analyse du paramètre de maille a , module de compressibilité B , coefficient de dilatation thermique α et de la capacité calorifique C_v en fonction de la température est faite dans le but d'enrichir d'autres travaux éventuels.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

- Utiliser d'autres approximations comme la *LDA*, *EVGGA*, afin d'améliorer certains de nos résultats.
- Étudier les propriétés mécaniques de optiques de ces composés (ZnSe et Cr:ZnSe).