

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



Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Physique



**Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgique des Matériaux**



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Spécialité : Physique
Option : Physique des Matériaux

Présenté par

HABIBES Nour El Houda

**Composés II-VI pour des Applications
Optoélectroniques et Spintroniques**

Soutenue le dimanche 15/12/2024 devant le Jury :

Pre. HENTIT Hafida	Présidente	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. ABBES Charef	Examineur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr. ABID Hamza	Examineur	Univ-Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès
Pr. BOUKORTT Abdelkader	Encadreur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Dr.LARBI BEKLAOUZ Hadj	Co-encadreur	Univ- Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Pr.BENNACER Hamza	Invité	Univ-Mohamed Boudiaf M'sila

Dédicace

À mes parents,

Je vous dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance, pour votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et vos sacrifices, Vos veilles, vos conseils et vos encouragements qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui. Je suis fière de vous avoir comme parents.

À mes sœurs Sara et Imene, pour votre présence rassurante et votre affection de tous les jours. Je vous chéris pour votre gentillesse et votre générosité. C'est un bonheur d'avoir des sœurs comme vous.

À mon petit frère Mouffok , pour sa joie de vivre et son rire qui illuminent mes journées.

À la personne que j'aime plus que tout, Samir, pour ton soutien sans faille, ta motivation contagieuse et ton amour qui me porte chaque jour. Tu as été mon refuge, mon soutien, mon confident et mon guide dans les moments de doute et de peur. Je te dédie ce travail avec gratitude et amour, Pour tout ce que tu as fait pour moi.

À mon amie Fatima, pour sa présence bienveillante et son encouragement dans les moments de doute.

À mon oncle et mon cousin, partis bien trop tôt, qui resteront à jamais gravés dans mon cœur.

Ce travail est dédié à tous, avec tout mon amour et ma reconnaissance éternelle. Vous êtes ma force, ma lumière et ma raison d'avancer. Cette thèse est un peu la vôtre.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur **Abdelkader BOUKORTT** pour sa guidance experte, et sa patience infinie tout au long de cette aventure académique. Merci pour votre soutien constant, vos précieux conseils et votre rigueur scientifique qui m'ont permis de mener à bien cette thèse dans les meilleures conditions. Votre engagement et votre dévouement ont été une source d'inspiration pour moi. Vos qualités humaines et votre disponibilité ont grandement contribué à l'aboutissement de ce projet.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse, le **Dr. BELKLAOUZ Hadj** pour sa précieuse contribution, Merci aussi pour votre implication et votre accompagnement tout au long de cette aventure. Je remercie chaleureusement les membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Madame **Hafida HENTIT**, Professeur à l'Université de MOSTAGANEM, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse, je remercie aussi Monsieur **Charef ABBES**, Professeur à l'Université de MOSTAGANEM d'accepter d'examiner ma thèse, je remercie Monsieur **Hamza ABID**, Professeur à l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Vos remarques et suggestions seront précieuses pour enrichir mes recherches futures. Je remercie aussi Monsieur **Hamza BENNACER**, dont la présence en tant qu'invité à ma soutenance est un honneur et un encouragement.

Je souhaite également remercier l'ensemble des enseignants-chercheurs et personnels du **Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M)** pour leur accueil et leur soutien. Merci énormément au Professeur **Said MESKINE** pour son aide et son expertise technique. Un grand merci à mes collègues doctorants pour les échanges fructueux et les moments de détente partagés.

Je ne saurais oublier ma famille, mes proches, et mes amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu durant ces années de thèse. Merci à mes parents pour leur amour inconditionnel et leur confiance.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont croisé mon chemin et ont apporté leur touche personnelle à cette aventure académique. Votre soutien, vos encouragements et votre présence ont été des éléments clés de cette réussite.

À tous, un grand merci !

Titre : Composés II-VI pour des applications optoélectroniques et spintroniques.

Mots clés : FP-LAPW, DMS, Propriétés optoélectroniques, Spintronique.

Résumé :

Pour réaliser des composants spintroniques et optoélectroniques innovants, on recherche respectivement des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante et des matériaux avec une capacité efficace d'absorption dans la région UV. Le but de cette thèse est l'étude de la structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques des composés II-VI. Tout d'abord, en utilisant le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisé en spin (SP-DFT) les résultats du dopage interstitiel du composé binaire HgSe avec le Manganèse (Mn) montrent un ordre semi-métallique topologique non trivial pour HgSe et un comportement ferromagnétique topologique et métallique pour HgMn_xSe ($x=0,0.058,0.117$), ces propriétés électroniques sont réalisés avec la performance de L'approche GGA + U + mBJ et le couplage spin-orbite (SOC). La réponse en fréquence des propriétés optiques montre des caractéristiques intéressantes. De plus, la variation avec la concentration x du point critique pour chacun des paramètres optiques est similaire à celle de la bande interdite inversée. Pour explorer les propriétés optoélectroniques des doubles pérovskites II-VI, un objectif crucial est défini, en se concentrant sur la validation de la stabilité de nos composés par le calcul de l'énergie de formation et des critères de stabilité C_{ij} . L'investigation de la configuration électronique indique la présence d'un gap indirect des composés A_2CaBo_6 (où $A= \text{Sr, Ba}$ et $B=\text{Cr, W}$) aux points x et L . Une gamme de propriétés optiques ont été évaluées, notamment les caractéristiques diélectriques (ϵ_1, ϵ_2), le coefficient d'absorption (α), l'indice de réfraction (n), le coefficient d'extinction (k) et la réflectivité (R), démontrant ainsi un spectre d'absorption étendu allant des longueurs d'onde visibles aux longueurs d'onde ultraviolettes.

Title: II-VI Compounds for Optoelectronic and Spintronic Applications

Keywords: FP-LAPW, DMS, Optoelectronic Properties, Spintronics

Abstract :

To realize innovative spintronic and optoelectronic components, researchers are seeking ferromagnetic semiconductors at ambient temperature and materials with effective absorption capabilities in the UV region. The aim of this thesis is to study the electronic structure, magnetic, and optical properties of II-VI compounds. First, using the framework of spin-polarized density functional theory (SP-DFT), the results of interstitial doping of the binary compound HgSe with Manganese (Mn) show a non-trivial topological semimetallic order for HgSe and a ferromagnetic topological and metallic behavior for HgMn_xSe ($x=0, 0.058, 0.117$), these electronic properties are achieved with the performance of the GGA + U + mBJ approach and spin-orbit coupling (SOC). The frequency response of optical properties shows interesting characteristics. Furthermore, the variation with concentration x of the critical point for each of the optical parameters is similar to that of the inverted band gap. To explore the optoelectronic properties of II-VI double perovskites, a crucial objective is defined, focusing on validating the stability of our compounds by calculating the formation energy and stability criteria C_{ij} . Investigation of the electronic configuration indicates the presence of an indirect gap in the A_2CaBO_6 compounds (where A= Sr, Ba and B=Cr, W) at the x and L points. A range of optical properties have been evaluated, including dielectric characteristics (ϵ_1, ϵ_2), absorption coefficient (α), refractive index (n), extinction coefficient (k), and reflectivity (R), thus demonstrating a broad absorption spectrum spanning from visible to ultraviolet wavelengths.

العنوان: المركبات II-VI للتطبيقات الأبتوالكترونية والسينترونية.

الكلمات المفتاحية: DMS , FP-LAPW ، الخصائص الأبتوالكترونية، سينترونيك.

الملخص:

لاستكشاف المكونات السينترونية والإلكترونية الضوئية الجديدة، نبحت عن أشباه الموصلات المغناطيسية التي تعمل في درجة حرارة الغرفة والمواد التي تظهر قدرات امتصاص فعالة لمنطقة الأشعة فوق البنفسجية. الهدف الأساسي من هذا البحث هو فحص البنية الإلكترونية والخصائص المغناطيسية والخصائص البصرية لعناصر II-VI من الجدول الدوري. أولاً، باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة المستقطبة باللف المغزلي (SP-DFT)، تظهر نتائج دمج الشوائب الخلالية للمركب الثنائي HgSe مع المنغنيز (Mn) ترتيباً شبه معدني طوبولوجي لـ HgSe وسلوكاً طوبولوجياً معدنياً مغناطيسياً وحديدياً للتركيزات التالية: $(x = 0, 0.058, 0.117)$ HgMn_xSe . تتحقق هذه الخصائص الإلكترونية بأداء نهج $GGA + U + mBJ$ واقتران المدار المغزلي (SOC). تظهر استجابة التردد للخصائص البصرية خصائص مثيرة للاهتمام. بالإضافة إلى ذلك، فإن تغير الحالة الفيزيائية مع التركيز x للنقطة المحورية لكل معلمة من المعالم البصرية يتوافق مع تباين فجوة الطاقة المقلوية. لاستكشاف الخصائص الإلكترونية الضوئية للبيروفسكايت المزدوج II-VI، قمنا بتحديد هدف حاسم، مع التركيز على التحقق من استقرار مركباتنا من خلال حساب طاقة التكوين ومعايير الاستقرار C_{ij} . يشير التحقيق في التكوين الإلكتروني إلى وجود فجوة طاقة غير مباشرة للمركبات A_2CaBO_6 (حيث $A = \text{Sr}$ و $B = \text{Cr}$ و W) عند النقطتين x و L . تم تقييم مجموعة من الخصائص البصرية، بما في ذلك الخصائص العازلة (ϵ_1, ϵ_2)، ومعامل الامتصاص (α)، ومعامل الانكسار (n)، ومعامل الإخماد (k)، والانعكاسية (R)، مما يدل على طيف امتصاص ممتد من الأطوال الموجية البصرية إلى الأشعة فوق البنفسجية.

Table de matière

Dédicace.....	<i>ii</i>
Remerciements.....	<i>iii</i>
Résumé.....	<i>iv</i>
Table de matière.....	<i>vii</i>
Listes des figures.....	<i>ix</i>
Listes des tableaux.....	<i>xii</i>
Introduction générale.....	<i>1</i>
CHAPITRE I: Propriétés des composés II-VI.....	<i>4</i>
I.1 Introduction.....	<i>4</i>
I.2 Propriétés électroniques et structurales.....	<i>4</i>
I.3 Propriétés optiques.....	<i>8</i>
I.4 Propriétés magnétiques.....	<i>9</i>
I.4.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS.....	<i>11</i>
I.5 Les chalcogénures de Mercure.....	<i>12</i>
I.5.1 Le séléniure de mercure HgSe.....	<i>14</i>
I.5.2 Structure de bande et densité de charge.....	<i>15</i>
I.5.3 Propriétés optiques.....	<i>16</i>
I.6 Les doubles Pérovskites de type II-VI.....	<i>18</i>
I.6.1 Structure Cristalline des pérovskites oxydes.....	<i>19</i>
I.6.2 Propriétés optoélectroniques.....	<i>20</i>
CHAPITRE II : La spintronique et l'optoélectronique.....	<i>22</i>
II.1 Les principes du magnétisme et le couplage Spin-Orbit.....	<i>22</i>
II.1.1 Origine de la magnétisation.....	<i>22</i>
II.1.2 Interactions magnétiques.....	<i>23</i>
II.1.2 a) Interaction de Zeeman.....	<i>23</i>
II.1.2 b) Interaction dipolaire.....	<i>23</i>
II.1.2 c) Anisotropie magnetocristalline et anisotropie effective.....	<i>24</i>
II.1.2 d) Interaction d'échange.....	<i>25</i>
II.1.2 e) Interaction DMI.....	<i>26</i>
II.1.3 Ordres magnétiques.....	<i>27</i>
II.1.3 a) Matériau ferromagnétique.....	<i>27</i>
II.1.3 b) Ordre antiferromagnétique.....	<i>27</i>
II.2.3 c) Ordre ferrimagnétique.....	<i>27</i>
II.1.4 Spintronique.....	<i>28</i>
II.1.5 Courant de spin.....	<i>32</i>
II.1.6 Le couplage Spin-Orbit.....	<i>33</i>
II.1.6 a) Spin Orbit Torque.....	<i>33</i>
II.1.6 b) Effet Hall de Spin (SHE).....	<i>34</i>
II.1.8 Spintronique et isolants topologiques.....	<i>36</i>
II.1.9 Principes physiques de l'optoélectronique.....	<i>36</i>
II.2 Principe physique de l'optoélectronique.....	<i>38</i>
II.2.1 Interactions électroniques de base.....	<i>39</i>

Table de matière

II.2.2 Matériaux optoélectroniques.....	40
II.2.3 Avancés et applications de l'optoélectroniques.....	41
CHAPITRE III : Résultats et discussions.....	42
III.1 Le formalisme de calcul à base de la DFT.....	42
III.2 La méthode (FP-LAPW).....	44
III.3 Le code Wien2k.....	44
Partie A.....	46
III.4 Les propriétés de séléniure de mercure HgSe dopé au Manganèse (Mn).....	46
III.5 Les paramètres de stabilité et de la structure du système.....	47
III.6 Propriétés électroniques et magnétiques.....	52
III.7 Propriétés optiques.....	60
III.7 a) Fonction diélectrique.....	60
III.7 b) Coefficient d'absorption et bande interdite optique.....	62
III.7 c) Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	64
III.7 d) Réflectivité et conductivité optique.....	66
III.8 Conclusion.....	68
Partie B.....	69
III.9 Les propriétés optoélectroniques des doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A = Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).....	69
III.10 Méthodologie.....	70
III.11 Les paramètres de stabilité et de la structure du système.....	71
III.12 Propriétés optoélectroniques.....	76
III.12 a) Propriétés électroniques.....	76
III.12 b) Propriétés optiques.....	80
III.13 Conclusion.....	85
Conclusion Générale.....	86
Bibliographies.....	88

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure 1 Schéma illustrant le processus de formation de bandes d'énergie dans un semi-conducteur.....	5
Figure 2 Extrait du tableau de Mendeleïev représentant les éléments II et VI.....	5
Figure 3 Mailles élémentaires des structures cubique face centrée de type zinc blende, et hexagonale de type wurtzite	6
Figure 4 Structure de bande des semi-conducteurs en structure a zinc blende de CdTe et HgTe avec Δ_0 le couplage spin-orbite	7
Figure 5 Le coefficient d'absorption de CdS non dopé (lignes noires solides), Mn dopé CdS (lignes rouges pointillées) et Mn-Cr co-dopé CdS (lignes bleues pointillées).....	9
Figure 6 La courbe non magnétique $(hv)^2$ en fonction de l'énergie pour CdS non dopé (lignes noires solides), CdS dopé au Mn (lignes rouges fendues) et CdS co-dopé au Mn et Cr (lignes bleues pointillées).....	9
Figure 7 La catégorisation des semi-conducteurs magnétiques comprend trois classifications principales : a) semi-conducteur magnétique concentré (CMS), b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS) et c) semi-conducteur non magnétique.....	10
Figure 8 Structure de bande de HgS, HgSe et HgTe au voisinage du point Γ calculée par l'approximation de la densité locale (LDA).....	12
Figure 9 Structure de bande de HgX : (a) HgSe et HgTe dans la structure zinc blende, (b) β -HgS dans la structure (ZB) et α -HgS dans le Cinabre.....	13
Figure 10 Diagramme de bande d'énergie et Densité partielle d'états (P-DOS) pour le matériau HgSe dans la phase en zinc-blende.....	16
Figure 11 Le coefficients d'extinction calculé, les coefficients d'absorption et les réflectivités en fonction de l'énergie des photons, ainsi que la dépendance spectrale de l'indice de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde extrait de [46].....	17
Figure 12 La révolution des cellules solaires Pérovskites	18
Figure 13 Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type.....	19
Figure 14 Schéma représentant le passage de la structure ABO_3 à la structure $A_2BB'O_6$	19

CHAPITRE II

Figure 1 (a) Un schéma d'un matériau ferromagnétique sur un matériau à couplage spin-orbite afin de générer un fort échange antisymétrique. Le vecteur DMI atomique $D \rightarrow 12$ est représenté dans cette géométrie pour une paire de spins S_1 et S_2 , le long de la direction x hors du plan, perpendiculaire à la direction y de l'interface et au vecteur joignant les emplacements des spins, parallèle à z. (b) Forces DMI atomiques calculées via la théorie de la fonctionnelle de la densité pour diverses combinaisons de matériaux interfaciaux, en unités de meV·nm. Ici, x est la distance entre les spins S_1 et S_2	26
Figure 2 illustre le schéma d'un arrangement ferromagnétique dans lequel tous les moments magnétiques sont alignés en parallèle.....	27
Figure 3 Schéma d'un ordre antiferromagnétique : les directions des moments magnétiques sont alternativement vers le haut et vers le bas.....	27
Figure 4 : Schéma d'un ordre ferrimagnétique.....	28
Figure 5 : Découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) . (a) GMR dans les multicouches Fe/Cr(001). Avec la définition actuelle du taux de magnétorésistance, $MR = 100 \times [RAP - RP/Rp]$, $MR = 85\%$ pour les multicouches Fe 3 nm/Cr 0.9 nm. Les effets de GMR ont été observés à peu près en même temps avec les tricouches Fe/Cr/Fe par l'équipe de Peter Grünberg à Jülich. (b) Schéma du mécanisme de la GMR , dans la configuration magnétique parallèle (bas), les électrons d'une des directions de spin peuvent facilement traverser toutes les couches magnétiques et le court-circuit à travers ce canal conduit à une faible résistance. Dans la configuration antiparallèle (haut), les électrons de chaque canal sont ralentis à chaque seconde couche magnétique et la résistance est élevée. (c) Schéma d'une tête de lecture/écriture GMR dans un HDD (avec l'aimable autorisation du Dr C. Tiusan). (d) Exemple de bits magnétiques sur les HDD d'aujourd'hui.....	29
Figure 6 : Principe de la mémoire vive aléatoire magnétique (MRAM) dans l'architecture de base "en croix". Les informations binaires "0" et "1" sont enregistrées sur les deux orientations opposées de la magnétisation de la couche libre des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), qui sont connectées aux points de croisement de deux réseaux perpendiculaires de lignes conductrices parallèles. Pour l'écriture, des impulsions de courant sont envoyées via une ligne de chaque réseau, et seulement au point de croisement de ces lignes le champ magnétique résultant est suffisamment élevé pour orienter la magnétisation de la couche libre. Pour la lecture, on mesure la résistance entre les deux lignes connectant la cellule adressée.....	31

Figure 7 Transfert de spin et commutation. a, Principe de l'effet STT dans un trilayers de type Co(F1)/Cu/Co(F2). Un courant d'électrons s se déplaçant de gauche à droite acquiert, en traversant F1 (supposé épais et agissant comme polariseur de spin), un moment cinétique de spin moyen aligné sur la magnétisation de F1. Lorsque les électrons atteignent F2, l'interaction s - d d'échange les aligne rapidement sur la magnétisation de F2. Pour conserver le moment cinétique total, le moment cinétique de spin transversal perdu par les électrons est transféré à la magnétisation de F2, qui subit un couple tendant à aligner sa magnétisation vers F1. b, Principe de l'écriture STT d'une cellule MRAM : en inversant le courant traversant la cellule, on induit une orientation parallèle ou antiparallèle des deux couches ferromagnétiques F1 et F2.....	32
Figure 8 a) Le phénomène d'accumulation de spin sur les côtés d'un conducteur provient de la déflexion des spins dans des directions opposées. Ce processus n'entraîne aucune accumulation de charge et le potentiel reste constant à zéro. (b) L'appareil utilisé pour la manifestation électrique initiale de l'effet Hall de spin (SHE) implique des spins dont le mouvement se déplace dans des directions opposées dans un scénario de courant de spin pur, ce qui entraîne leur déviation vers la même direction dans le canal perpendiculaire, ce qui entraîne une différence de potentiel non nulle. Un exemple de résultat expérimental peut être observé dans (c), qui a été fourni par le Nature Publishing Group. Les figures (a) et (b) ont été incluses avec l'autorisation de l'American Institute of Physics dans le compte rendu de Albert Fert[63] .(d) Le système SHE implique la manipulation des spins bleu et rouge par déflexion dans les directions ascendante et descendante, ainsi que l'introduction d'un courant de spin pur dans une couche voisine.(e) Représentation schématique d'un mécanisme dans lequel un courant électrique se déplace du matériau ferromagnétique F1 vers le côté gauche du conduit non magnétique N, ce qui entraîne la création d'une accumulation de spin au voisinage de l'interface entre FI et N. Cette accumulation de spin entraîne la formation d'un courant de spin pur vers la droite de N, caractérisé par l'absence de tout mouvement de charge, mais uniquement par un flux de spin.....	35
Figure 9 (a) illustre le cône de Dirac des surfaces de dispersion d'électrons 2D observé à la surface ou à l'interface d'un isolant topologique (TI). Les flèches représentées sur la figure indiquent l'alignement des orientations de rotation avec la direction du moment. De plus, l'image ARPES affichée dans la partie (b) montre le cône de Dirac à l'interface du TI α -SN avec Ag.....	38
Figure 10 La production des processus optiques dans un matériaux optoélectronique.....	39

CHAPITRE III

Figure 1. Structure cristalline de (a) HgSe pur et (b)–(d) HgSe dopé au Mn. Les atomes de Hg sont situés aux coins du cube, les atomes de Se sont en coordination tétraédrique avec Hg, les atomes de Mn sont situés aux deux positions $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ et les sites vides sont indiqués par la lettre X	47
Figure 2 Courbes de dispersion des phonons pour le HgSe en structure ZB.....	50
Figure 3 (a) Structure de bande électronique du HgSe pur obtenue en utilisant GGA+mBJ sans SOC. Les bandes rouges et vertes correspondent respectivement aux bandes de type $p \Gamma_5$ et aux bandes de type $s \Gamma_1$. (b) Structure de bande avec la densité totale et partielle des états du HgSe avec l'inclusion du SOC. Le codage couleur est le suivant : rouge pour la bande Γ_8 , orange pour la bande Γ_7 et vert pour la bande Γ_6	54
Figure 4 Structure de bande et densité totale des états de (a) $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_1), (b) $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_2) et (c) $\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ (P_1, P_2) en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ.....	55
Figure 5 Densité totale des états polarisée en spin de HgMn_xSe en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre mBJ.....	56
Figure 6 Densité partielle des états polarisée en spin de (a) $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_1), (b) $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_2) et (c) $\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ (P_1, P_2) en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ.....	57
Figure 7 représente la DOS partielle de l'orbital 3d du Mn pour trois concentrations P_1, P_2 et (P_1, P_2) de Mn en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ.....	59
Figure 8 La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	61
Figure 9 La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)	62
Figure 10 Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$) spin-up et spin-down.....	64
Figure 11 Bande interdite optique de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$) spin-up et spin-down.....	64
Figure 12 Indice de réfraction $n(\omega)$ spin-up et spin-down de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	65
Figure 13 Coefficient d'extinction $K(\omega)$ spin-up et spin-down de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	65
Figure 14 Réflectivité $R(\omega)$ de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	67
Figure 15 Conductivité optique $\sigma(\omega)$ de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	67
Figure 16 Conception architecturale des cellules solaires à double pérovskites.....	69
Figure 17 La structure cristalline de $\text{A}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) et ($\text{B}' = \text{Cr}, \text{W}$).....	71
Figure 18 Variation de l'énergie totale du $\text{A}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) et ($\text{B}' = \text{Cr}, \text{W}$) dopé Mn en fonction du volume.....	72

Figure 19 Représentation schématique de l'énergie de formation pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)	73
Figure 20 Représentation schématique de l'énergie de formation pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et Représentation en diagramme du facteur de tolérance (τ) et du facteur octaédrique pour les pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).....	73
Figure 21 Courbe de dispersion de phonon pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).....	75
Figure 22 Structures de bandes des pérovskites (a) Ba_2CaCrO_6 , (b) Ba_2CaWO_6 , (c) Sr_2CaCrO_6 et (d) Sr_2CaWO_6 calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.....	78
Figure 23 densité d'état Totale et partielle TDOS ,PDOS pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).....	79
Figure 24 La fonction diélectrique : (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)	81
Figure 25 . Constantes optiques calculées : (a) Coefficient d'absorption, (b) Indice de réfraction, (c) Coefficient d'extinction et (d) Réflectivité $R(\omega)$ pour les double pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).....	84

Liste de tableaux

CHAPITRE III

Tableau 1 Constante de maille calculée a_0 , module de compressibilité B_0 , constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G_H , coefficient de Poisson ν , rapport anisotrope A , rapport de Pugh B/G_H , énergie de formation E_f et énergie de cohésion E_{coh} pour le HgSe en structure ZB à l'équilibre.....	50
Tableau 2 Énergie totale ferromagnétique et antiferromagnétique ainsi que la différence entre ces deux énergies pour le HgSe dopé par Mn (i.e HgMn _x Se).....	51
Tableau 3 Constante de maille calculée a_0 , module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 , constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G_H , coefficient de Poisson ν , rapport anisotrope A et rapport de Pugh B/G_H pour le système dopé HgMn _x Se en structure ZB....	52
Tableau 4 Écart d'énergie de bande calculé de HgSe, HgMn _{0,058} Se (P_1), HgMn _{0,058} Se (P_2) et HgMn _{0,117} Se (P_1, P_2) en utilisant l'approche fonctionnelle d'échange-corrélation GGA+U+mBJ	56
Tableau 5 Les moments magnétiques interstitiels (M_{int}), résolus par atome (M_{Hg}, M_{Mn} et M_{Se}) et total (M_{tot}) du HgSe dopé en Mn.....	58
Tableau 6 présente la polarisation de spin du HgMn _x Se ($x = 0,058$ et $0,117$) pour chaque concentration de Mn.....	59
Tableau 7 Bande interdite optique de HgMn _x Se ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).....	63
Tableau 8 Limites à fréquence nulle dans les courbes $\epsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$ et $R(\omega)$ ainsi que les points critiques dans les courbes $\epsilon_2(\omega)$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ en utilisant le couplage spin-orbite (SOC).....	67
Tableau 9 Les paramètres calculés pour les composés $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$) en structure cubique à l'équilibre.....	74
Tableau 10 Constantes élastiques calculées pour les matériaux à doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)	76
Tableau 11 Écart d'énergie de bande calculé Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 en utilisant l'approche fonctionnelle d'échange-corrélation GG +mBJ	77
Tableau 12 Limites à fréquence nulle dans les courbes $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ et $R(0)$ en utilisant GGA-mBJ.....	81

Introduction Générale

-Une fois que nous acceptons nos limites,
nous allons au-delà-

Citation de Albert Einstein

Dans le contexte moderne, l'électronique fait désormais partie intégrante de la vie quotidienne des individus, que ce soit avec l'utilisation de téléphones portables, d'ordinateurs, de lecteurs de disques compacts et des dispositifs magnéto-optiques. Parmi les tendances dominantes en matière de progrès technologique c'est les progrès de la spintronique et de l'optoélectronique, qui sont deux domaines interconnectés de la physique, qui se complètent mutuellement : L'optoélectronique qui est une discipline émergente qui intègre des principes de l'électronique et de l'optique, avec un accent particulier sur l'élucidation de l'interaction entre la lumière et la matière. Essentiellement, dans ce contexte, les appareils optoélectroniques exploitent la lumière comme moyen pour détecter, réguler, ou modifier les signaux électroniques dans le but de transmettre et de traiter les informations. La spintronique récemment baptisée, qui se repose sur les orientations des électrons dans la matière, ce qui permet d'utiliser le spin des électrons en conjonction avec leur charge dans le domaine des technologies de l'information. Cela a entraîné une progression remarquable en termes de densité de stockage, en passant des bandes de données sur disquettes aux disques durs modernes au cours des dernières décennies [1,2].

Ces deux domaines de recherches fascinants se caractérisent par l'émergence rapide de nouvelles idées appliquées et par une profusion de voies originales en recherche fondamentale, ce qui a permis de faire progresser les technologies de l'information, et les télécommunications optiques [3].

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) a constitué une avancée significative dans le domaine de la recherche scientifique, mettant en lumière des propriétés remarquables liées au spin électronique [3]. Elle a également engendré d'importants effets de courant qui ont donné naissance à la spintronique, conduisant à une série d'expériences visant à améliorer le traitement, et le stockage de données et les équipements de communication optique. La plupart de ces applications intéressantes reposent sur l'utilisation de semi-conducteurs de type II-VI et leur capacité à créer des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ainsi que des matériaux ferromagnétiques (FM) adaptés aux applications à température ambiante [4]. Par conséquent, beaucoup de recherches ont été menées sur les systèmes II-VI dopés (Cr, Mn, Fe et Mg) pour augmenter la magnétisation et la température de Curie (T_c) des semi-conducteurs. L'étude menée par Yaseen et al. [5] a récemment exploré les

caractéristiques électroniques et ferromagnétiques semi-métalliques des CdS dopés au Mn. Cependant, Aimouch et al. [6] ont démontré le caractère semi-conducteur de CdS dopé au Mn et le comportement ferromagnétique à demi-métal de CdS co-dopé au Mn et au Cr. En outre, les propriétés optiques ont été calculées et ont montré une grande sensibilité à l'élément de dopage.

L'un des principaux défis dans les domaines de la science et de la technologie consiste à la recherche de solutions énergétiques durables dans le domaine de la technologie optoélectronique, visant à générer une quantité importante d'énergie électrique grâce au rayonnement solaire. Cet effort est essentiel pour le développement des sources d'énergie renouvelables et le développement de dispositifs optoélectroniques de haute performance [7]. L'exploration de nouveaux matériaux possédant des propriétés exceptionnelles et personnalisées est indispensable, car ils sont prometteurs en tant que substituts viables aux combustibles fossiles [8,9]. Dans cette catégorie de matériaux, les composés à double pérovskite sont apparus comme des concurrents de bon augure, présentant un large éventail de caractéristiques optiques et électroniques qui attendent d'être étudiées et utilisées de manière approfondie [10,11]. La structure cristalline distinctive des doubles pérovskites, comprenant deux structures de pérovskite imbriquées, leur confère des propriétés captivantes qui englobent un large spectre de bandes interdites d'énergie. Cette variabilité des bandes interdites d'énergie constitue une base fertile pour examiner leur adéquation dans de nombreux domaines optoélectroniques. Les substances à double pérovskite sont devenues les matériaux préférés dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques. Ce qui distingue ces matériaux, c'est leur capacité remarquable à produire une quantité importante d'électricité à partir de la lumière solaire avec un potentiel d'amélioration allant jusqu'à 25,2 %, ils possèdent également une bande interdite étroite qui laisse entrevoir la perspective de transformer la capture de l'énergie solaire grâce à une absorption efficace de la lumière visible. Les matériaux à double pérovskite II-VI ont récemment suscité un intérêt considérable en raison de leur utilisation possible dans divers secteurs, tels que la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) et de photodétecteurs efficaces. Dans le cadre de cette quête, une compréhension globale des propriétés et comportements fondamentaux des doubles pérovskites présentant différentes bandes d'énergie est impérative pour exploiter pleinement leurs capacités et accélérer leur intégration dans des applications pratiques.

Un autre défi réside dans l'amélioration l'efficacité des systèmes électroniques. Cela passe par l'optimisation de la puissance grâce à la miniaturisation des composants et à la réduction de la consommation d'énergie [12]. Depuis plus de vingt ans, des recherches approfondies ont été menées sur de nouveaux matériaux et phénomènes magnétiques dans le but de permettre une commutation de magnétisation rapide et économe en matière d'énergie, ce qui approuve le principe

fondamental de la procédure d'enregistrement des données, ce qui est montré par la procédure VCMA-MRAM pour le codage rapide des bits (centaines de picosecondes) [13].

L'origine de l'étude de cette thèse est dû à son lien direct avec les tendances modernes dans le développement technologique de l'électronique. L'une de ses sections thématiques est une spintronique, qui combine une classe de tâches fondamentales et d'application visant à la création de nouveaux dispositifs et l'autre est l'optoélectronique qui est la source clé du développement durables.

L'objectif principal est de simuler et d'étudier théoriquement de nouveaux matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique, Cela est réalisé pour fournir aux expérimentateurs des prédictions théoriques fiables sur la structure cristalline optimale, les énergies de bande interdite, les mobilités de porteurs et d'autres propriétés physiques afin d'orienter les expériences en matière de cout et de temps. Les résultats de notre simulation serviront sans doute comme référence et cahier de charges pour synthétiser et caractériser ces matériaux au niveau du laboratoire. Par conséquent, ce manuscrit contribuera à l'avancement des connaissances sur les matériaux électroniques innovants et leurs transferts vers des applications dans les domaines énergétiques.

La thèse est composée de trois chapitres, le premier expose les composés chalcogénures de mercure et les doubles pérovskites à base des éléments II-VI, en présentant leurs différentes propriétés physiques et leurs champs d'applications. Le deuxième présente un aperçu sur la spintronique et le principe physique de l'optoélectronique, un accent particulier a été pris en considération sur le magnétisme et le couplage spin-orbit. Le dernier chapitre résume tous les résultats obtenus de mon travail de thèse qui est sur l'effet du dopage interstitiel du composé binaire HgSe et les doubles pérovskites de type II-VI.

CHAPITRE I

L'art est fait pour troubler

La science rassure.

-Citation : Thomas Edison –

Au fil de ce chapitre, nous allons présenter les composés II-VI qui font l'objet de notre étude, en mettant particulièrement l'accent sur les chalcogénures de mercure et les pérovskites. Dans un premier temps, nous allons effectuer une vue d'ensemble sur les composés II-VI soulignant leurs structures cristallines, leurs caractéristiques intrinsèques et leurs applications potentielles. Ensuite, nous approfondirons notre analyse en nous focalisant sur deux classes spécifiques des matériaux : les chalcogénures de mercure, notamment le séléniure de mercure, reconnu comme un isolant topologique et les doubles pérovskites de type II-VI.

I.1 Introduction

Les composés semi-conducteurs appartenant aux éléments II-VI du tableau de Mendeleev occupent une place importante dans le domaine de la physique et de la technologie des semi-conducteurs depuis environ un demi-siècle. Ces composés sont considérés comme des matériaux essentiels et prometteurs pour divers domaines scientifiques et technologiques en évolution rapide, notamment en optoélectronique, en radiophysique quantique et en spintronique. La raison de cette importance réside dans la gamme variée de valeurs de la largeur de la zone interdite présentées par cette classe de composés, qui vont de zéro à plusieurs électronvolts. Cette variabilité permet de modifier considérablement leurs caractéristiques électriques, photovoltaïques et optiques.

Nous entamons cette section en introduisant de manière exhaustive les composés de type II-VI, en présentant leurs structures, leurs propriétés électronique, magnétique et optiques.

I.2 Propriétés électroniques et structurales :

La théorie quantique des solides cristallins représente un principe fondamental dans le domaine de la physique des semi-conducteurs. Grâce à l'étude de leurs diverses propriétés, les caractéristiques électroniques de ces matériaux ont mis en évidence l'existence de deux bandes d'énergie séparées par un gap, communément appelée bande interdite [14] : Lorsque des molécules sont formées par des atomes, il existe un processus appelé hybridation des orbitales atomiques, qui conduit à la formation d'orbitales moléculaires. Ces orbitales moléculaires peuvent être classées comme l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) ou l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO).

Le HOMO représente la dernière orbitale moléculaire remplie, tandis que le LUMO représente la première orbitale moléculaire vide d'électrons. À mesure que le nombre d'atomes dans la molécule augmente, le nombre de niveaux d'énergie augmente également. Dans le cas d'un matériau massif, la densité d'états entraîne la création d'un continuum énergétique appelé bande. Plus précisément, le LUMO du matériau correspond à la bande de conduction du semi-conducteur, tandis que le HOMO correspond à la bande de valence (Figure 1). Ces bandes de conduction et de valence sont séparées par une plage d'énergie interdite appelée largeur de bande interdite.

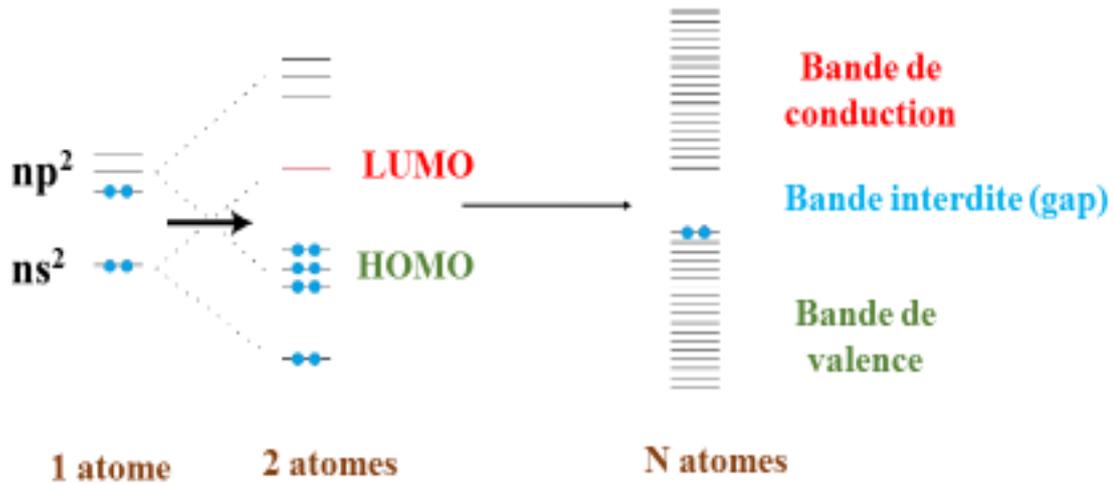


Figure 1 Schéma illustrant le processus de formation de bandes d'énergie dans un semi-conducteur [14].

Dans ce manuscrit, notre étude porte sur les composés II-VI, Cela implique que le cation et l'anion présents dans cette substance appartiennent respectivement à la colonne II ($nd_{10} (n+1) s_2$) et à la colonne VI ($nd_{10} (n+1) s_2 (n+1) p_4$) du tableau périodique de Mendeleïev.

Tableau de Mendeleïev

H	IIA																	B	C	N	VIA	O	F	He
Li	Be																	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg																	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	VIB	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	IIB	Zn	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og							
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

Bloc s
 Bloc d
 Bloc p
 Bloc f

Figure 2 Extrait du tableau de Mendeleïev représentant les éléments II et VI

Les composés semi-conducteurs de type II-VI, sont des combinaisons binaires courantes (peuvent trouver sous forme ternaires, quaternaires, etc..). Ils sont constitués de deux types d'atomes avec un totale de huit d'électrons de valence. Dans ces composés, les atomes de la colonne II ne possèdent que deux électrons de valence sur leur orbitale la plus externe, tandis que les orbitales s et p de l'atome de la colonne VI possèdent six électrons, cela conduit à la formation d'une liaison II-VI par hybridation sp^3 , aux liaisons contrairement aux liaisons purement covalente IV-IV présentes dans des éléments tels que le Silicium (Si) et le Germanium (Ge), ces liaisons II-VI ont à la fois des caractéristique ioniques et covalentes [15].

Cette dualité contribue aux propriétés exceptionnelles telles qu'une large bande interdite et de puissantes interactions coulombiennes, mais elle entraîne également des caractéristiques indésirables, telles qu'une faible rigidité. Du fait que la nature covalente de ces liaisons, chaque anion doit positionner au centre d'un triangle formé par les cations, et vice versa. Cette disposition particulière permet d'obtenir une structure cristalline très compacte, qui peut être soit cubique (connue sous le nom de la maille de blende ou sphalérite, groupe d'espace $F43m$) soit hexagonale (appelée maille de wurtzite, de groupe d'espace $Fm3m$). Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, que par une rotation de 60° d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison II-V [16].

Les composés ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe et HgTe, cristallisent dans la structure zinc-blende, tandis que les composés CdS et CdSe cristallisent dans la structure wurtzite. Pour le ZnS les deux structures sont stables. Seul le HgS cristallise dans la structure rocksalt (NaCl).

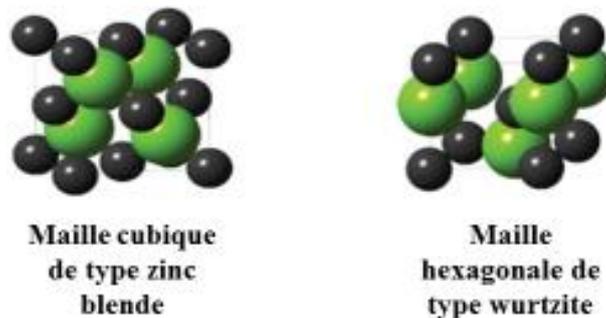


Figure 3. Mailles élémentaires des structures cubique face centrée de type zinc blende, et hexagonale de type wurtzite [17]

Dans le cas du CdTe (**Cd**) : $[Kr] 4d10s2$ et (**Te**) : $[Kr] 4d10s25p4$, la bande de conduction est principalement formée par les 2 électrons de la couche de cadmium, ce qui entraîne une dégénérescence de degré 2. D'autre part, la bande de valence provient principalement des 4 électrons de la couche P du tellure, ce qui entraîne une dégénérescence de degré 6. En raison de la symétrie du

matériau, la bande de valence est divisée en deux sous-bandes à $k=0$ (en raison du couplage spin-orbite) et en trois bandes à $k \neq 0$: trou lourd, trou léger et spin-orbite. La structure de bande du CdTe est illustrée à la Figure 4. Il convient de noter que les masses efficaces des trous lourds et des trous légers diffèrent, ce qui implique que l'expression des zéros d'énergie E_V^K varie en fonction de la bande de valence spécifique [18].

Certains matériaux sont appelés semi-métaux. Ces matériaux se caractérisent par le fait que les états d'énergie les plus faibles dans la bande de conduction sont situés légèrement plus bas que les états énergétiques les plus élevés dans la bande de valence, ce qui entraîne un chevauchement partiel. Dans de tels matériaux, la bande de valence (respectivement, la bande de conduction) devient la bande des trous légers (respectivement, la bande des trous lourds). Parmi les exemples de semi-métaux, on peut citer les séléniures et tellures de mercure massifs [19]. La structure de bande du tellure de mercure (HgTe) est illustrée à la Figure 4.

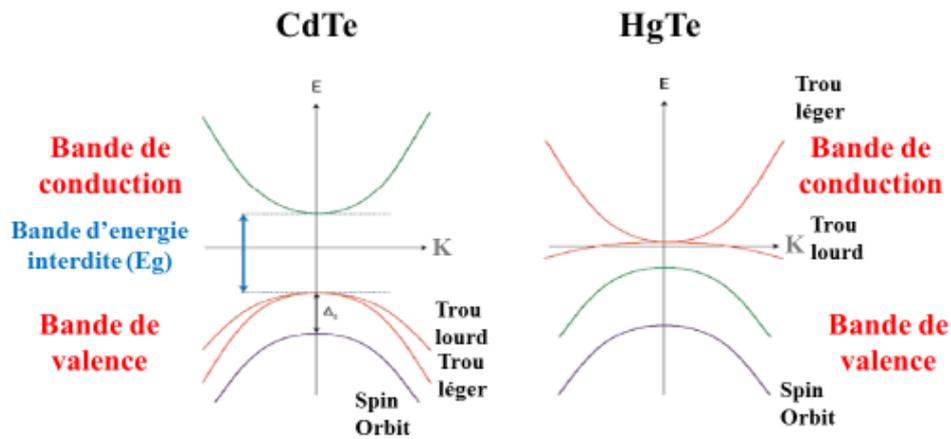


Figure 4 Structure de bande des semi-conducteurs en structure à zinc blende de CdTe et HgTe avec Δ_0 le couplage spin-orbite [14]

Parmi tous les composés binaires possibles de type II-VI, leur intérêt potentiel varie. L'analyse de leurs propriétés, notamment de leur structure de bandes, révèle que les éléments les plus légers produisent des composés avec une large bande interdite indirecte et une masse effective des électrons élevée. Cette caractéristique est moins pertinente pour la spintronique, qui requiert des semi-conducteurs avec une forte mobilité des porteurs, ou pour l'optoélectronique où une bande directe est nécessaire pour des transitions optiques efficaces. En revanche, les éléments plus lourds tels que le baryum (Ba) ou le mercure (Hg) offrent des propriétés plus intéressantes.

I.3 Propriétés optiques

Les composés semi-conducteurs de type II-VI présentent des propriétés optiques distinctives qui découlent directement de leur structure électronique. La compréhension de ces caractéristiques repose sur le concept fondamental des transitions énergétiques.

La largeur de la bande interdite sert à conférer à ces matériaux une forte absorption dans le visible et l'ultraviolet [20]. La transition optique fondamentale se produit entre le maximum de la bande de valence, de symétrie Γ_6^+ , et le minimum de la bande de conduction, de symétrie Γ_6^- [21]. Cette transition directe se traduit par un coefficient d'absorption élevé près du seuil d'absorption, donné par la relation :

$$\alpha(h\nu) = A * (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.1})$$

où α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_g l'énergie de la bande interdite et A une constante dépendant du matériau [22].

La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ qui décrit la réponse optique du matériau, peut être calculée à partir de la structure de bandes électroniques [23]. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est liée à l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$. Ces équations seront présentées dans le chapitre résultats et discussion.

Des études théoriques et expérimentales ont montré que les propriétés optiques des composés II-VI dépendent fortement de la composition et de la structure cristalline du matériau. Par exemple, le gap optique peut être ajusté en modifiant la composition d'alliages ternaires tels que Zn(S,Se) ou Cd(S,Te) ou le dopage de ces derniers avec les métaux de transitions, permettant ainsi de couvrir une large gamme du spectre électromagnétique [24]. De plus, la réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique induit des effets de confinement quantique, entraînant un décalage du gap vers les hautes énergies et une augmentation du coefficient d'absorption [25].

Les figures ci-dessous représentent les courbes de dispersion calculées du coefficient d'absorption et de gap optique pour les composés (CdS non dopé, dopé au Mn et co-dopé au Mn et Cr) pour les états de spin up et spin down extrait du travail de D.E.Aimouch et al.[26].

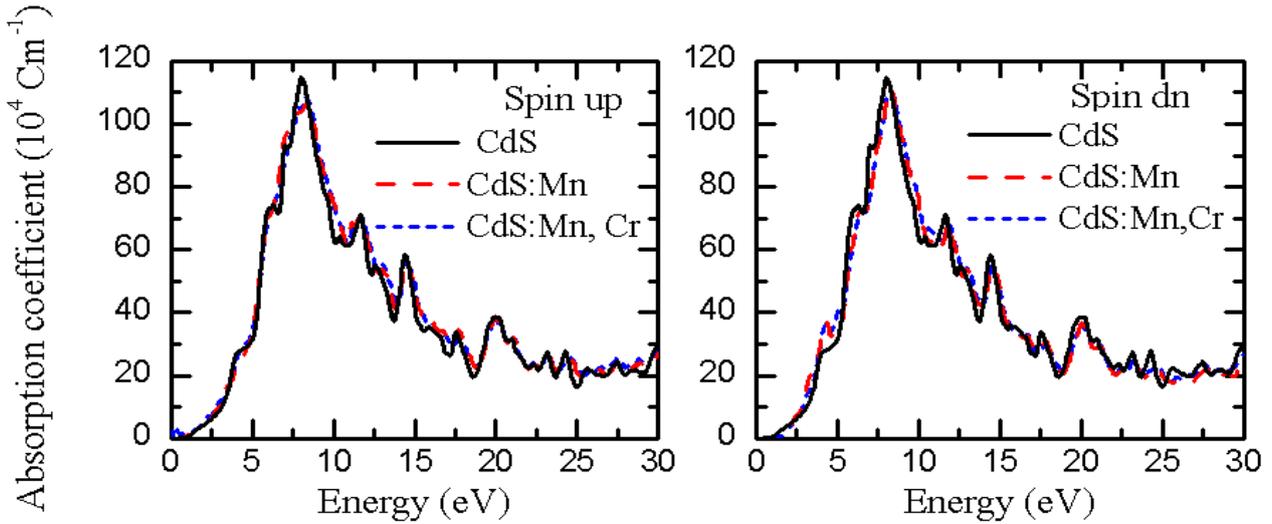


Figure 5 Le coefficient d'absorption de CdS non dopé (lignes noires solides), Mn dopé CdS (lignes rouges pointillées) et Mn-Cr co-dopé CdS (lignes bleues pointillées).[26]

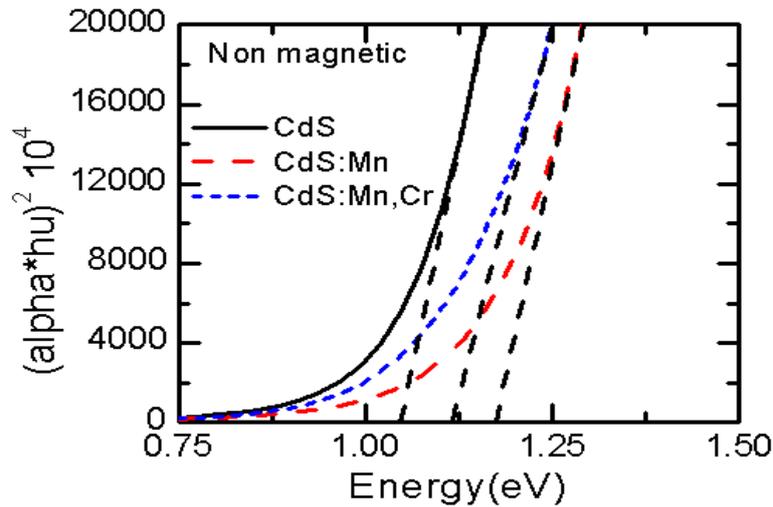


Figure 6 La courbe non magnétique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour CdS non dopé (lignes noires solides), CdS dopé au Mn (lignes rouges fendues) et CdS co-dopé au Mn et Cr (lignes bleues pointillées). [26]

En conclusion, les composés II-VI présentent des propriétés optiques remarquables, telles qu'un fort coefficient d'absorption, une large gamme d'ajustement du gap optique et des effets de confinement quantique. Ces caractéristiques en font des matériaux très prometteurs pour de nombreuses applications optoélectroniques de pointe.

I.4 Propriétés magnétiques

Les composés semi-conducteurs II-VI présentent une gamme variée de comportements magnétiques, notamment le diamagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme. Les propriétés magnétiques observées dans les composés II-VI sont fréquemment

influencées par divers facteurs, notamment la structure électronique, et la nature des interactions entre les spins des électrons au sein de ces matériaux.

Différentes catégories de ces matériaux sont définies (**Figure 5**). Les semi-conducteurs dépourvus d'éléments magnétiques, appelés semi-conducteurs non magnétiques (c), présentent un contraste avec les semi-conducteurs magnétiques concentrés (**CMS** : semi-conducteurs magnétiques concentrés) qui comprennent des ions magnétiques organisés selon une configuration systématique formant un réseau périodique (a). [27]

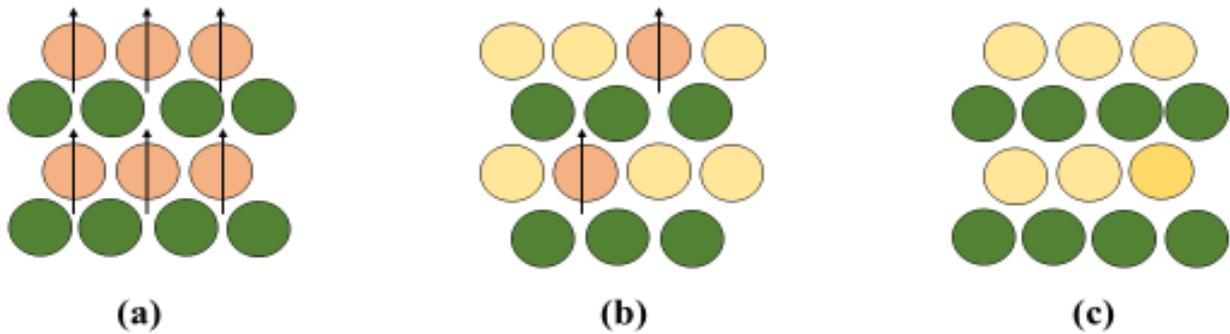


Figure 7. La catégorisation des semi-conducteurs magnétiques comprend trois classifications principales : a) semi-conducteur magnétique concentré (CMS), b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS) et c) semi-conducteur non magnétique.

L'introduction d'énergie thermique dans ces matériaux entraîne une perturbation de l'alignement magnétique, ce qui entraîne un désordre. Chaque substance magnétique présente un seuil de température distinct à partir duquel elle abandonne ses propriétés magnétiques, appelé température de Curie. En dépassant cette température cruciale, les matériaux passent à un état désorganisé appelé paramagnétique. Malgré cela, la production de tels matériaux se heurte à des obstacles importants en raison de leur arrangement cristallin unique par rapport aux semi-conducteurs traditionnels tels que le Si ou le GaAs [28].

Le modèle hamiltonien de Heisenberg explique efficacement ces perturbations en tenant compte des interactions d'échange entre les moments magnétiques locaux. L'énergie d'interaction entre les spins adjacents i et j est représentée mathématiquement comme suit :

$$E_{Echange} = -J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j \tag{I.2}$$

Ici, J_{ij} désigne l'intégrale d'échange, tandis que S_i et S_j représentent les vecteurs de spin des atomes i et j , respectivement.

Les études théoriques et expérimentales ont montré que la nature et l'intensité des interactions d'échange dépendent fortement de la structure cristalline, de la composition chimique et de la concentration des impuretés magnétiques. Ces facteurs influencent directement les propriétés magnétiques macroscopiques, telles que l'aimantation, la susceptibilité et la température de Curie.

Cette température a tendance à être particulièrement basse, généralement inférieure à 100 K. Les attributs des semi-conducteurs sont fréquemment modifiés par le dopage, un processus impliquant l'introduction d'impuretés dans leur structure pour générer des composés de type n ou p. L'utilisation d'une stratégie de dopage similaire avec des composants magnétiques permet la fabrication de semi-conducteurs magnétiques dilués (b) [29].

I.4.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS

L'émergence de nouveaux matériaux, tels que les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), présente des propriétés intrigantes qui ont des applications potentielles dans divers secteurs industriels. Les DMS ont été introduits dans le but de combiner les avantages des semi-conducteurs et des propriétés magnétiques. Ces systèmes présentent un désordre, ce qui permet de favoriser un comportement ferromagnétique peu courant dans les semi-conducteurs en raison de leur faible densité de porteurs. Ces composés sont obtenus en incorporant de manière aléatoire certains atomes magnétiques, tels que des métaux de transition ou des terres rares, ou même des éléments non magnétiques, sous forme d'impuretés dans une matrice semi-conductrice non magnétique [30,31]. En modifiant la densité des porteurs de charge, des trous et des électrons, de multiples propriétés, notamment des composés électroniques et magnétiques, peuvent être modifiées. L'objectif principal est d'obtenir des composés caractérisés par un comportement semi-métallique, ferromagnétique ou ferrimagnétique, avec une température de Curie (T_C) élevée dépassant la température ambiante. Par conséquent, la production de dispositifs spintroniques revêt une importance significative.

Les semi-conducteurs II-Mn-VI sont parmi les DMS les plus étudiés, avec des investigations portant sur leurs propriétés optiques, magnéto-optiques [32,33], magnétiques et de transport [34]. L'intérêt de ces composés réside dans la parfaite solubilité du manganèse (Mn) dans la matrice cristalline, permettant la production des couches minces de haute qualité. A leurs débuts dans les années 70, ces semi-conducteurs étaient fabriqués sous forme massive, et leurs propriétés magnétiques étaient principalement influencés par des interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés, donnant lieu à des caractéristiques paramagnétiques ou de verre de spin en fonction de la concentration des ions magnétiques incorporés.

Grace aux progrès des techniques de croissance, notamment l'épitaxie par jets moléculaires, les chercheurs ont pu passer des matériaux massifs à des puits quantiques, augmentant ainsi le dopage

et favorisant l'émergence d'une phase ferromagnétique malgré une température de Curie relativement basse [35,36]. Les recherches se sont ensuite concentrées sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques des hétérostructures telles que les puits quantiques et les diodes p-i-n, ainsi que les semi-conducteurs ferromagnétiques dopés avec différents métaux de transition à température ambiante. Il est important de noter que dans les DMS II-VI, les ions magnétiques sont isoélectriques, ce qui signifie qu'ils n'altèrent pas les propriétés électriques du semi-conducteur. Ainsi, les propriétés magnétiques et le dopage sont indépendants l'un de l'autre.

I.5 Les chalcogénures de Mercure :

Il est bien connu que les propriétés cristallines des composés II-VI sont très intrigantes et font donc l'objet d'une attention particulière, ainsi la mesure précise et l'indication des bandes interdites pour la plupart des composés II-VI ont été documentées dans divers ouvrages de référence [37,38]. Cependant, un débat est actuellement en cours concernant la bande interdite de certains composés. Un exemple notable en est le cas des chalcogénures de mercure HgX , les bien connus sont les systèmes α -SN et Hg de β -HgS, HgSe et HgTe, qui cristallisent dans la structure du blende de zinc (ZB) [39-40]. Ces systèmes possèdent une gamme de caractéristiques qui les distinguent des autres composés semi-conducteurs II-VI. Ils présentent des gaps nuls, voire négatives, dans l'énergie électronique fondamentale, avec des bandes de conduction non angulaires et des structures de bandes inversées. Cela indique que le maximum de la bande de valence dégénère avec le minimum de la bande de conduction, en raison de la charge positive significative du noyau de Hg, qui tire la bande de conduction légèrement en dessous de la bande de valence.

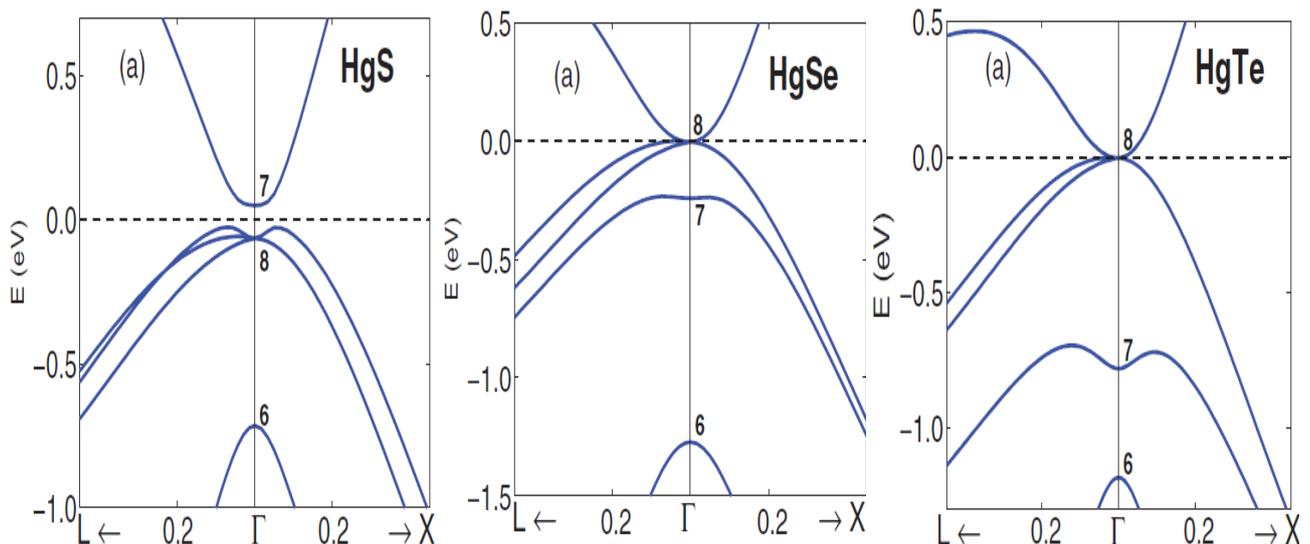


Figure 8 Structure de bande de HgS, HgSe et HgTe au voisinage du point Γ calculée par l'approximation de la densité locale (LDA). [41]

À l'état ambiant, les chalcogénures de zinc et de cadmium adoptent les structures de blende de zinc ou de wurtzite, mais subissent une transition vers la phase de sel gemme (Rocksalt) sous pression, ce qui entraîne une transformation du comportement semi-conducteur au comportement métallique [42]. À l'inverse, le HgS existe sous forme β -HgS (ZB) ou α -HgS (cinabre trigonal) dans des conditions normales, avec une préférence pour la transition vers la phase de sel gemme sous pression [43]. Le HgSe et le HgTe, quant à eux, présentent un comportement semi-métallique dans la structure ZB [44]. À basse pression (2 GPa), on a tendance à se déplacer vers la structure du cinabre [45-47], et à mesure que la pression augmente, la structure passe à la phase de sel gemme métallique. Lorsque la pression augmente encore, la transformation de phase finale se produit, entraînant une distorsion orthorhombique de la structure du NaCl, connue sous le nom de phase cmcm, en HgTe et HgSe.

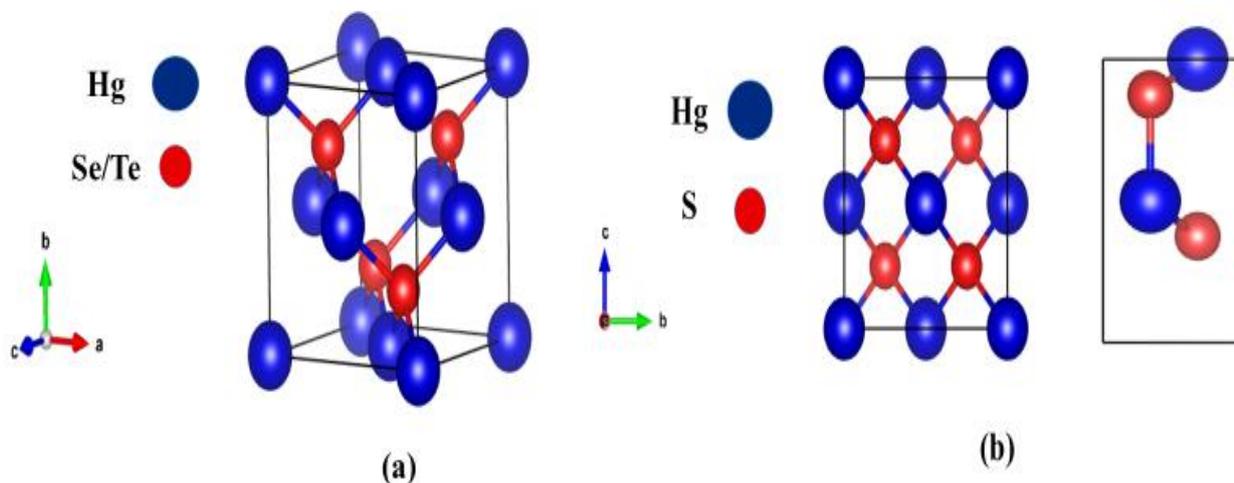


Figure 9 Structure de bande de HgX : (a) HgSe et HgTe dans la structure zinc blende , (b) β -HgS dans la structure (ZB) et α -HgS dans le Cinabre .

En raison de leurs propriétés électroniques critiques, la bande interdite des chalcogénures de mercure HgX (X = S, Se et Te) dans la structure blende de zinc (ZB) est devenue un sujet polémique. Les études théoriques et expérimentales de ce composé sont assez limitées. Au cours de ces dernières années, la structure de bande des chalcogénures de mercure a été discutée par plusieurs chercheurs, où leur bande interdite inversée, nulle et négative a été confirmée en utilisant une approche quasi-particule auto-cohérente (QSGW) incluant le couplage spin-orbite [48,49]. Svane et al. [50] ont trouvé que le HgS est un semi-conducteur, mais à la fois HgSe et HgTe ont une structure de bande inversée. La structure de bande calculée de HgS, HgSe et HgTe obtenue en utilisant la fonctionnelle GGA+U par Debbarma et al. [51] a révélé que ces trois composés se comportent comme des conducteurs avec une bande interdite négative substantielle.

Il est important de noter que les composés à base de Hg présentent un grand potentiel pour les applications contemporaines d'optoélectronique et de spintronique [52]. Parmi les chalcogénures Hg-VI, le choix du système HgSe pour cette étude est justifié par son importance technologique et ses propriétés intrigantes. Le HgSe possède un caractère semi-métallique, une concentration limitée en vecteurs libres, une anomalie de sa fonction diélectrique et une mobilité électronique élevée.

I.5.1 Le sélénure de mercure HgSe

Le sélénure de mercure (HgSe) est un composé semi-métallique doté d'une structure cristalline cubique qui appartient au groupe spatial **F43m**, ce qui lui confère des caractéristiques distinctives. Le composé présente une bande de valence et une bande de conduction dans sa structure de bande, avec une transition entre les bandes Γ_8 qui se traduit par des propriétés semi-métalliques. Cet attribut unique, caractérisé par une énergie de bande interdite nulle, le classe comme un semi-métal avec un écart d'énergie négatif entre les bandes Γ_6 et Γ_8 , ce qui permet un décalage entre le comportement des semi-conducteurs et celui des métaux en raison du confinement quantique.

Du point de vue chimique, le HgSe se présente sous forme d'un solide gris-noir avec une structure de type zinc blende, parfois appelé 'Tiemanite' [53]. Il est important de souligner que le HgSe est non-toxique : sa capacité à éliminer le mercure toxique par interaction avec le sélénium (Se) en transformant le méthyl mercure en sélénure de mercure inerte est bien établie [54,55]. Dans certaines aciéries, le sélénium est également utilisé comme filtre pour éliminer le mercure des fumées d'échappement [56]. Ce matériau gris-noir cristallin est utilisé dans les cellules solaires, les transistors, les capteurs à effet Hall et les photodétecteurs infrarouges. De plus, il sert de contact ohmique aux semiconducteurs II-VI à grand gap [57], comme l'oxyde de zinc et le sélénium. Il y a une controverse considérable sur la structure électronique de HgSe. Une étude par spectroscopie à transformée de Fourier de Von Truchse et al. [58] a démontré que HgSe est un semi-métal avec une structure de bande électronique de type inversé. Sur la base de l'approche QSGW, Svane et al. [50] ont confirmé la structure de bande inversée de HgSe avec Γ_6 se situant en dessous de Γ_8 . Virot et al. [59] ont étudié l'état de surface topologique de HgSe à l'aide de calculs de structure électronique basés sur la fonctionnelle de densité, les résultats indiquant que tout point de Dirac possible doit apparaître en Γ pour la surface passivée de HgSe.

En résumé, le sélénure de mercure (HgSe) se distingue par sa structure cristalline cubique, sa structure de bande spécifique et ses propriétés électroniques uniques, offrant des perspectives intéressantes pour les progrès des technologies électroniques et ouvrant de nouvelles voies d'exploration et de progrès dans le domaine des matériaux semi-métalliques [60].

I.5.2 Structure de bande et densité de charge :

Le séléniure de mercure HgSe structuré au zinc-blende (ZB) est identifié comme un semi-conducteur présentant une bande interdite nulle, c'est-à-dire, un semi-métal. En fait, l'état Γ_6 du minimum de la bande de conduction est principalement composé des électrons 6s du mercure, qui se déplacent en dessous de la bande Γ_8 de type p du sélénium du maximum de la bande de valence. Par conséquent, une structure de bande inversée émerge, ce qui est le principal indicateur des semi-métaux. La délocalisation de la couche d de Hg, comme le montre la Figure 10 présentant la densité partielle d'états (P-DOS) de HgSe en phase en zinc-blende, provoque cette modification. En effet, les bandes Hg-6s sont situées en dessous des bandes Se-4p.

L'état du doublet Γ_7 , révélateur d'interactions spin-orbite (SO), n'est toujours pas résolu dans la bande de valence en raison de la négligence des effets SO. En l'absence de ces interactions, la bande voisine du niveau de Fermi de Γ_8 est caractérisée par des niveaux dégénérés présentant une triple dégénérescence pouvant accueillir six électrons (la multiplicité de spin n'est pas prise en compte dans la dégénérescence). Nous constatons que la bande Γ_6 tirée électrostatiquement en dessous du niveau d'énergie de Fermi devrait être d'abord remplie. Par conséquent, l'un des niveaux des bandes Γ_8 reste vide. En conséquence, les niveaux Γ_8 non occupés deviennent une partie de la bande de conduction, qui se dégénère avec la bande de valence la plus élevée au point Γ du niveau de Fermi, comme le montre la Figure 10 a.

Sur la base de ces résultats intéressants, le séléniure de mercure est classé comme isolant topologique (TI). Cette classe de matériaux se caractérise par un volume isolant et une surface conductrice. Une telle propriété le rend attrayant pour le domaine de la spintronique et en fait un candidat idéal pour d'autres applications potentielles. Tout récemment, Selmani et al. [61] ont démontré que les alliages $\text{Hg}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ($x = 0,25, 0,5$ et $0,75$) sont des semiconducteurs. Les propriétés optiques de cet alliage ont également été étudiées et discutées. En utilisant l'approximation GGA+U, Debbarma et al. ont prouvé que les alliages $\text{HgS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{HgS}_x\text{Te}_{1-x}$ et $\text{HgSe}_x\text{Te}_{1-x}$ se comportent comme des conducteurs. Inspirés par les travaux précédents de Goumrhar et al. [62] sur le HgSe dopé au chrome (Cr) basés sur la méthode de la fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) combinée à l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Nous avons réalisé une étude complémentaire du séléniure de mercure (HgSe) dopé au manganèse (Mn) afin d'investiguer le comportement de ce composé et d'offrir une perspective prometteuse pour les futurs designs et applications de dispositifs. Les résultats de cette étude sont bien détaillés dans le dernier chapitre.

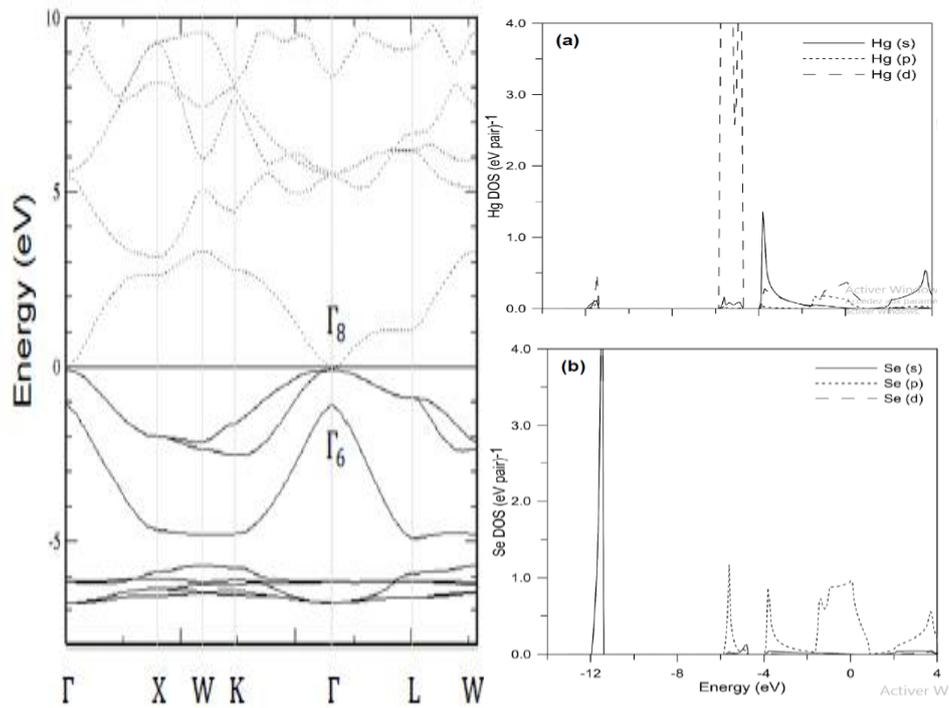


Figure 10 Diagramme de bande d'énergie et Densité partielle d'états (P-DOS) pour le matériau HgSe dans la phase zinc-blende [63]

Notre manuscrit se focalise sur l'effet de couplage spin-orbite (SOC) sur la structure de bande de HgSe. L'explication de ces interactions est détaillée dans le chapitre résultats et discussion.

I.5.3 Propriétés optiques :

Comme indiqué précédemment, la délocalisation des orbitales d du mercure joue un rôle important dans cette modification de la structure électronique, comme le montre la densité partielle d'états (P-DOS) calculée pour HgSe en phase zinc-blende [64]. On observe que les bandes issues des orbitales 6s du mercure (Hg) sont situées en dessous de celles provenant des orbitales 4p du sélénium (Se).

Bien que les calculs relativistes scalaires prédisent une bande interdite nulle, l'impact du couplage spin-orbite, un facteur non pris en compte dans ce cas, peut éliminer la dégénérescence des niveaux autour du niveau de Fermi [65]. Par conséquent, le HgSe présente des propriétés optiques uniques liées à son caractère semi-métallique. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour des applications optoélectroniques dans l'infrarouge.

On va présenter ci-dessous, quelques figures optiques de sélénure de mercure prises de la littérature, pour bien comprendre son comportement optique.

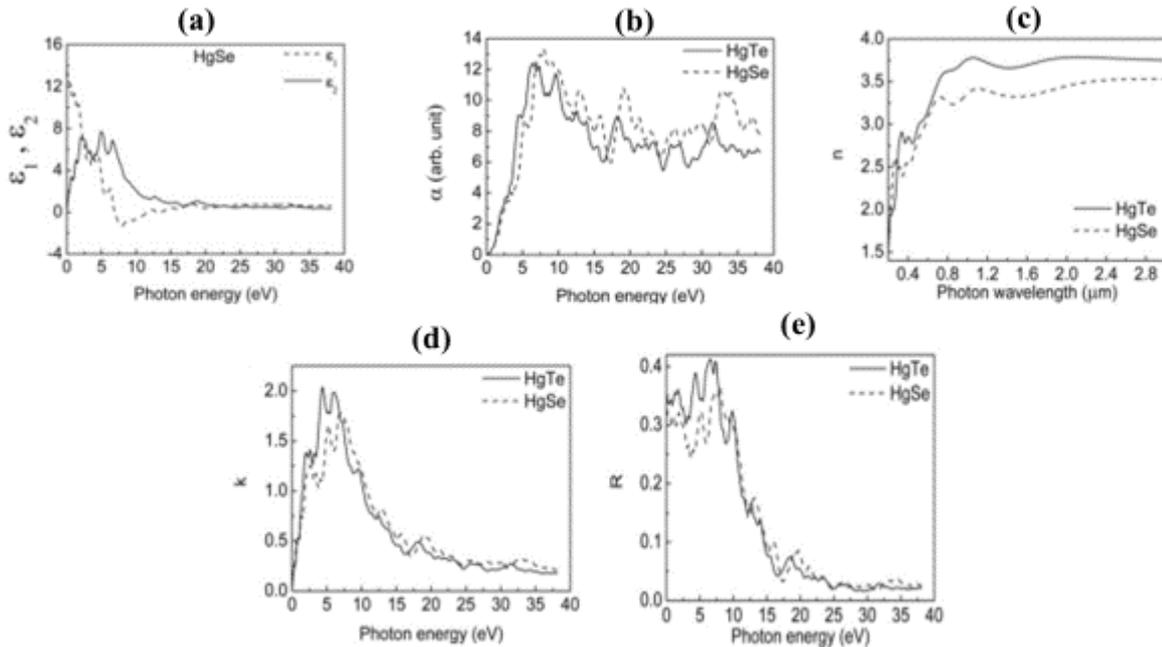


Figure 11 Les coefficients d'extinction calculé, les coefficients d'absorption et les réflectivités en fonction de l'énergie des photons, ainsi que la dépendance spectrale de l'indice de réfraction (n) en fonction de la longueur d'onde extrait de [66]

A partir de ces figures, Il ressort clairement que le HgSe présente un haut niveau de transparence optique dans le spectre d'énergie des photons compris entre 0 et 0,9 eV. Les intervalles d'énergie des photons allant de 1 à 7 eV se caractérisent par une absorption significative, tandis que les bandes d'énergie des photons de 7 à 12 eV sont caractérisées par un degré de réflectivité notable. La figure (c) représente la dépendance spectrale de l'indice de réfraction calculé pour les cristaux de HgTe et de HgSe dans la plage de longueurs d'onde de 0 à 1,2 μm , ce dernier diminue à mesure que l'on passe de la région d'absorption intense à des longueurs d'onde plus longues, ce qui indique l'apparition d'une dispersion normale, comme illustré sur les figures. Les pics de dépendance de l'indice de réfraction par rapport à la longueur d'onde, désignés par $n=n(\lambda)$, se produisent à des longueurs d'onde de $\lambda=2,85 \mu\text{m}$, avec des valeurs d'indice de réfraction calculées correspondantes de 3,65 pour le HgSe.

I.6 Les doubles Pérovskites de type II-VI :

Avec les progrès des techniques de croissance des matériaux, une catégorie connue sous le nom de pérovskites a capturé l'intérêt de nombreux scientifiques et ingénieurs. Cet intérêt accru peut être attribué à l'importance accordée aux énergies renouvelables comme moyen de réduire la dépendance à l'égard des combustibles fossiles, compte tenu de leurs conséquences néfastes sur l'environnement. Les matériaux pérovskites sont largement utilisés ces dernières années pour développer et concevoir de nouvelles générations de cellules solaires (Fig.1) avec une efficacité plus élevée (elle a atteint 32,6% en 2021) et un coût plus faible.

Ceux-ci pourraient être une alternative aux cellules solaires à base de silicium dominantes qui souffrent d'un coût élevé, à un rendement inférieur à la moyenne et à des processus de fabrication complexes.

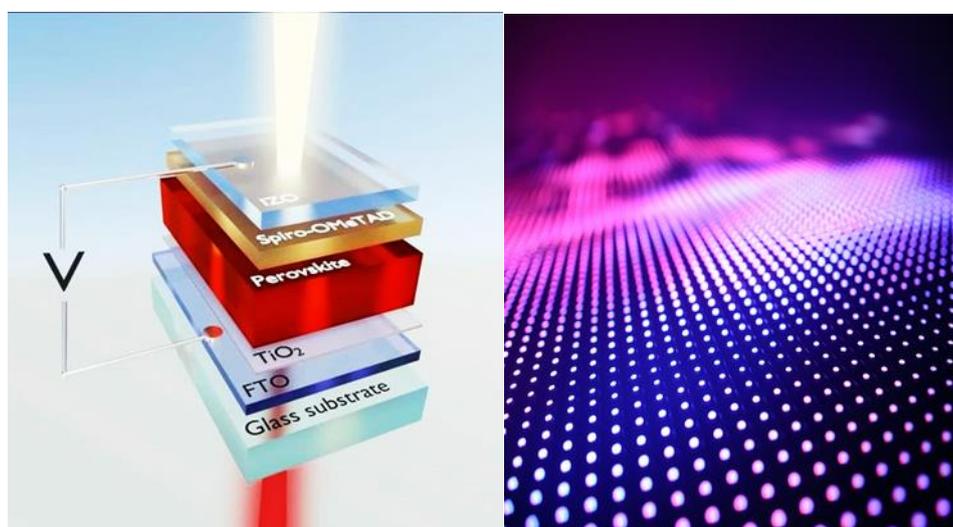


Figure 12 La révolution des cellules solaires Pérovskites

Les composés de pérovskite constituent une catégorie primaire d'oxydes cristallins, dont la nomenclature provient du minéral CaTiO_3 , connu pour son arrangement cristallin analogue. La documentation initiale de ce minéral remonte à 1830 et est attribuée au géologue Gustav Rose, qui a donné son nom au célèbre minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [67]. Ces composés présentent une structure cristalline décrite par la formule ABX_3 , où **A** et **B** représentent des cations métalliques et X représente un anion. La gamme variée de propriétés physiques de ces matériaux comprend la ferroélasticité, la ferroélectricité, l'antiferroélectricité, le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. La structure de la pérovskite se distingue par un arrangement cubique, les cations occupant des sites octaédriques et cubiques entourés d'anions. Cette structure cristalline

spécifique est couramment observée dans divers oxydes et ses caractéristiques peuvent différer en fonction des éléments constitutifs, offrant ainsi une diversité de symétries et de propriétés [68].

I.6.1 Structure Cristalline des pérovskites oxydes :

La structure de la Pérovskite ABO_3 se compose de chaînes tridimensionnelles d’octaèdres BO_6 reliés par des sommets, tandis que le cation **A** est entouré de **12** atomes d’oxygène. Cette structure est généralement cubique, avec un groupe d’espace de $Pm3m$. Cependant, elle peut présenter une symétrie moins régulière, telle que quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique, en fonction des éléments impliqués. Les cations **A** peuvent inclure des éléments tels que Ca, Ba, Pb et Sr , tandis que les cations **B** peuvent être des éléments comme le titane, le manganèse et le platine [69].

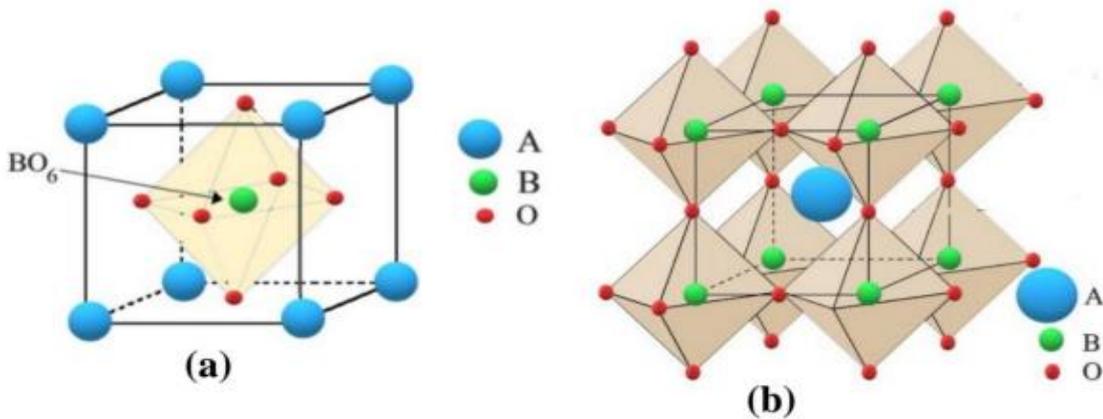


Figure 13 Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type [70].

Le passage de la structure ABO_3 à la structure $A_2BB'O_6$ se fait en introduisant une variation dans la composition des cations **A** et **B**. Dans la structure ABO_3 , il y a un cation **A** et un cation **B**, tandis que dans la structure $A_2BB'O_6$, il ya deux cations **A** et deux cations **B**. Cette modification permet d’obtenir une structure pérovskite double plus complexe et diversifiée [71,72].

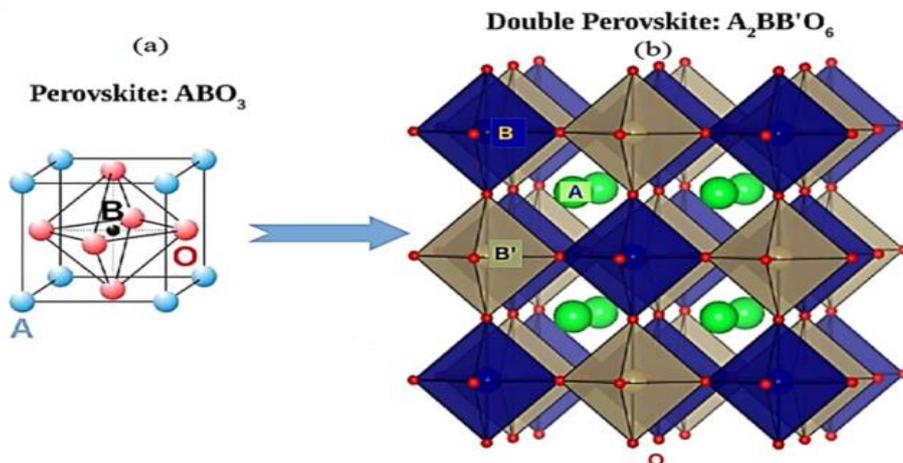


Figure 14 Schéma représentant le passage de la structure ABO_3 à la structure $A_2BB'O_6$ [71]

La structure cristallographique des pérovskites doubles II-VI est similaire à celle des pérovskites conventionnelles, mais avec des caractéristiques spécifiques. Ces matériaux présentent une structure pérovskite double $A_2BB'O_6$, où les cations A sont en coordinence 12, les cations de transition B sont au centre en coordinence octaédrique, et les anions oxygène occupent le centre de chaque face [73]. Les pérovskites doubles offrent une plus grande flexibilité dans le choix des cations en raison de la taille plus importante des anions dans leur structure cristalline, permettent ainsi la création de dopages et une variété de propriétés physiques.

De nombreux efforts expérimentaux et théoriques ont été menés pour étudier les caractéristiques et les utilisations potentielles des doubles pérovskites. Ces efforts de recherche ont contribué à améliorer notre compréhension de ces matériaux et leur applicabilité pratique. Bugaris et al. [74] ont produit efficacement des échantillons de poudre de tungstène Ba_2MgWO_6 et Ba_2ZnWO_6 par diffraction des rayons X, ce qui a permis d'observer que ces composés cristallisent dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ du système cubique. Il a également été noté que les spectres d'absorption se situaient dans la gamme du visible au rayonnement UV. Chaurasiya et al. [75] se sont penchés sur l'exploration des matériaux à double pérovskite A_2 (Ba, Sr et Ca) $ZnWO_6$ et ont découvert des variances d'énergie de 3,90 eV (2,97 eV) pour la configuration Ba_2ZnWO_6 et de 3,40 eV (2,8 eV) pour la configuration Ca_2ZnWO_6 , en utilisant la méthode mBJ (GGA). Leurs résultats indiquent que ces matériaux conviennent aux cellules solaires et aux capteurs ultraviolets, en particulier dans les régions aveugles au soleil.

Les pérovskites doubles de type II-VI font actuellement l'objet d'études dans de nombreux secteurs technologiques, tels que les systèmes d'énergie solaire, les mécanismes de rétention d'énergie et les appareils électroniques, en raison de leurs caractéristiques distinctives et de leur capacité d'adaptation à des fins industrielles potentielles [76].

I.6.2 Propriétés optoélectroniques :

Les doubles pérovskites II-VI sont des composés semi-conducteurs qui présentent des propriétés optiques uniques et prometteuses pour des applications dans l'optoélectronique. Leurs structures cristallines caractérisées par des couches d'ions de transition alternant entre des couches d'oxydes ce qui leur permet d'avoir une grande variété de propriétés optiques, notamment une large gamme d'absorption qui commence du visible à l'ultraviolet.

Il est impératif de vérifier les propriétés élastiques de ces substances avant d'analyser leurs performances optoélectroniques, afin d'établir une ductilité substantielle. Cela indique que ces

amalgames peuvent être appliqués dans des situations où la flexibilité est importante, par exemple dans les technologies d'écran flexibles et pliables.

La détermination de la largeur de bande interdite dans les composés $A_2BB'O_6$ est régie par les interactions orbitales entre les cations situés sur les sites respectifs (B et B'). Ces interactions jouent un rôle direct dans la modification des caractéristiques électroniques et optiques des composés, fournissant ainsi un large spectre d'absorption, allant de la région visible à la région ultraviolette. [77]

Chapitre II

- C'est ce que nous pensons déjà
connaître qui nous empêche souvent d'apprendre

Citation de Claude Bernard

Nous présentons dans ce chapitre, des connaissances actuelles des thèmes de recherches et des notions de bases abordés dans cette thèse de doctorat, ces notions sont en amont ou connexes au sujet de thèse proprement dit, mais ils forment néanmoins une base nécessaire pour la compréhension des fondamentaux de la spintronique et de l'optoélectronique.

II.1 Les principes du magnétisme et le couplage Spin-Orbit

II.1.1 Origine de la magnétisation

Le magnétisme dans les matériaux provient du mouvement des électrons autour du noyau des atomes. En mécanique classique, si l'on considère une particule de masse m et de charge q le long d'une trajectoire circulaire de rayon r , nous pouvons établir le lien entre le moment magnétique (μ) créé par la charge en rotation et le moment angulaire (L) créé par une masse en rotation tel que

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (\text{II.1.1})$$

Là où $\vec{\mu} = I \vec{S}$ avec I étant le courant généré par le mouvement de la particule et le vecteur \vec{S} représentant la surface délimitant l'extension de son déplacement et $\gamma = q/2m$ est le facteur gyromagnétique.

La description ci-dessus était une approche classique ; si nous la généralisons en utilisant le concept de la mécanique quantique, le moment magnétique de l'électron a deux composantes : l'orbitale $\vec{\mu}_L$ et la spinale $\vec{\mu}_S$. Ils peuvent tous deux être exprimés comme suit

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B g_L \vec{L} \quad \text{et} \quad \vec{\mu}_S = -\mu_B g_S \vec{S} \quad (\text{II.1.2})$$

Les facteurs de Landé pour l'orbite et le spin sont respectivement notés g_L et g_S . Le magnéton de Bohr est représenté par $\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi}$. La magnétisation nette \vec{M} est déterminée en considérant tous les moments magnétiques dans un volume donné V . Cette calcul implique les contributions à la fois des moments angulaires orbitaux et de spin, ainsi que les interactions magnétiques de l'électron atomique dans le volume V donné :

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_L}{V} \quad (\text{II.1.3})$$

Un solide formé de matériaux magnétiques n'est pas nécessairement magnétique s'il n'est pas soumis à un champ magnétique externe. La réponse d'un matériau à un champ magnétique externe est caractérisée par la susceptibilité magnétique χ définie par $\vec{M} = \chi \vec{H}$, \vec{H} étant le champ appliqué. Pour les matériaux diamagnétiques, χ est une constante négative, pour les matériaux paramagnétiques, χ est une constante positive. Pour les matériaux ferromagnétiques, χ est une matrice dont les valeurs évoluent avec \vec{H} et l'historique magnétique du matériau.

II.1.2 Interactions magnétiques

Dans les matériaux magnétiques ordonnés tels que les ferromagnétiques, les ferrimagnétiques et les antiferromagnétiques, les moments magnétiques sont soumis à diverses interactions associées à différents termes d'énergie. Les termes d'interaction les plus importants sont développés dans cette partie. Ces interactions sont décrites plus en détail dans plusieurs références. [78,79]

II.1.2 a) Interaction de Zeeman

Un moment magnétique $\vec{\mu}$ a tendance à suivre un champ magnétique appliqué \vec{H}_{ext} . Cela est appelé l'effet Zeeman. L'énergie associée est exprimée comme :

$$E_{Zee} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (\text{II.1.4})$$

Dans le cas d'une magnétisation uniforme \vec{M} dans un volume V , l'énergie est donnée par

$$E_{Zee} = -\mu_0 V \vec{M} \cdot \vec{H}_{ext}$$

L'énergie est alors minimale si la magnétisation est parallèle au champ appliqué.

II.1.2 b) Interaction dipolaire

L'interaction magnétique dipôle-dipôle, également connue sous le nom de couplage dipolaire, fait référence à l'interaction directe entre deux dipôles magnétiques. L'énergie de cette interaction entre deux moments magnétiques $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ séparés par une distance r est exprimée comme suit :

$$\vec{E}_{dip} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2)}{r^3} \right] \quad (\text{II.1.5})$$

Nous pouvons également décrire cette interaction en calculant le champ, communément appelé champ dipolaire, créé par un dipôle de moment magnétique $\vec{\mu}_1$ à une distance r .

$$\vec{H}_{dip1} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} \right] \quad (\text{II.1.6})$$

L'interaction entre ce champ créé par le dipôle $\vec{\mu}_1$ sur le dipôle $\vec{\mu}_2$ est donnée par

$$\vec{E}_{dip} = -\mu_0 \vec{\mu}_2 \vec{H}_{dip1} \quad (\text{II.1.7})$$

Si nous considérons un échantillon massif, nous aurons un certain nombre de dipôles qui agissent à longue distance, de sorte que tous les champs dipolaires générés s'additionnent pour former un champ total appelé champ de démagnétisation \vec{H}_{dem} qui est opposé à la magnétisation totale si tous les moments sont parallèles. Ce champ dépend de la forme de l'échantillon pour une magnétisation uniforme. Son expression générale est :

$$\vec{H}_{dem} = -4\pi \overline{N}_d \vec{M}_T \quad (\text{II.1.8})$$

\overline{N}_d est un tenseur de démagnétisation qui dépend de la forme de l'échantillon et \vec{M}_T le moment magnétique total de l'ensemble de l'échantillon. Si nous considérons un film mince allongé dans les directions x et y , nous avons $N_{zz}=1$ et le reste des coefficients sont égaux à 0. L'énergie résultante est :

$$\vec{E}_{dem} = -\frac{1}{2} \mu_0 \overline{M}_T \vec{H}_{dem} = 2\pi \mu_0 M_z^2 = 2\pi \mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta \quad (\text{II.1.9})$$

Où θ est l'angle entre la magnétisation et le champ de démagnétisation.

Dans un film mince, la magnétisation a tendance à s'aligner dans le plan en raison du champ dipolaire. Nous pouvons remarquer que dans cette expression, le champ de démagnétisation aide à placer la magnétisation dans le plan de l'échantillon. Dans cette description, l'énergie de démagnétisation dépend uniquement de la forme de l'objet considéré. On l'appelle alors anisotropie de forme.

II.1.2 c) Anisotropie magnétocristalline et anisotropie effective

Dans un cristal magnétique, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner le long de certaines directions cristallographiques préférées. Ces directions sont appelées axes faciles de

Magnétisation (ou simplement "axes faciles" par commodité). L'anisotropie magnétocristalline provient de l'interaction spin-orbite. En effet, le mouvement orbital des électrons qui se couple au champ électrique cristallin donne lieu à la contribution du premier ordre à cette anisotropie qui est généralement représentée comme une expansion en puissances des cosinus des angles de la magnétisation, ce qui peut donner une expression compliquée. L'expression la plus simple pour l'anisotropie magnétocristalline est considérée uniaxiale le long d'un axe Δ :

$$E_K = -KV \cos^2 \theta \quad (\text{II.1.10})$$

θ est l'angle entre la magnétisation et l'axe d'anisotropie magnétocristalline Δ

Dans le cas des films minces et des multicouches où les interfaces doivent être prises en compte, l'anisotropie magnétique ne dépend pas uniquement des propriétés de volume, il est plutôt impératif de prendre en compte l'anisotropie de l'interface. De plus, nous devons tenir compte de l'anisotropie de forme. Nous définissons alors une anisotropie effective qui inclut les effets de volume (K_V), les effets d'interface (K_S) et l'anisotropie de forme générée par le champ dipolaire. À partir des équations (1.10) et (1.9), l'expression de la constante d'anisotropie effective K_{eff} est donnée par :

$$K_{eff} = K_V + \frac{K_S}{t} - 2\pi\mu_0 M_s^2 \quad (\text{II.1.11})$$

La contribution d'anisotropie d'interface (K_S) prédite par Néel peut induire un axe facile d'anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) dans les films minces. Cela provient de l'hybridation à l'interface entre deux matériaux. C'est le cas dans les multicouches minces de Co/Pt. Il est donc d'une importance primordiale d'avoir des couches minces de matériaux magnétiques pour augmenter la contribution de surface de l'anisotropie par rapport au champ de démagnétisation, afin d'obtenir une anisotropie perpendiculaire. Il convient de noter que si la magnétisation du matériau est faible, l'anisotropie de forme qui a tendance à aligner la magnétisation dans le plan est plus faible.

II.1.2 d) Interaction d'échange :

L'interaction d'échange résulte de l'interaction entre deux spins, notée \vec{S}_1 et \vec{S}_2 , et est exprimée mathématiquement comme suit :

$$\epsilon_{ex} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{II.1.12})$$

où J_{12} représente la constante d'interaction d'échange, également connue sous le nom d'intégrale d'interaction d'échange.

En raison de leur nature fermionique, les électrons adhèrent au principe d'exclusion de Pauli qui interdit à deux électrons d'être dans le même état exact et force la fonction d'onde de l'électron à être antisymétrique. Cette interaction d'échange est le résultat direct du principe d'exclusion de Pauli en conjonction avec l'interaction de Coulomb.

L'interaction d'échange peut être généralisée comme les interactions entre deux moments magnétiques voisins $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$:

$$E_{ex} = -\mu_0 A_{ex} \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \tag{II.1.13}$$

où A est la constante d'échange

II.1.2 e) Interaction DMI

L'interaction Dzyaloshinsky-Moriya (DMI) [80,81] entre deux spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 est donnée par :

$$E_{DMI} = \vec{D}_{12} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \tag{II.1.14}$$

où \vec{D}_{12} est orienté perpendiculairement au segment entre les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 . On peut définir une constante D d'interaction DMI telle que : $\vec{D}_{12} = D \vec{r}_{12}$

Son origine a été attribuée au couplage spin-orbite en 1960 par Moriya [81]. Cette expression a été généralisée par Fert et Levy pour les verres de spin dopés avec des impuretés de métaux lourds.

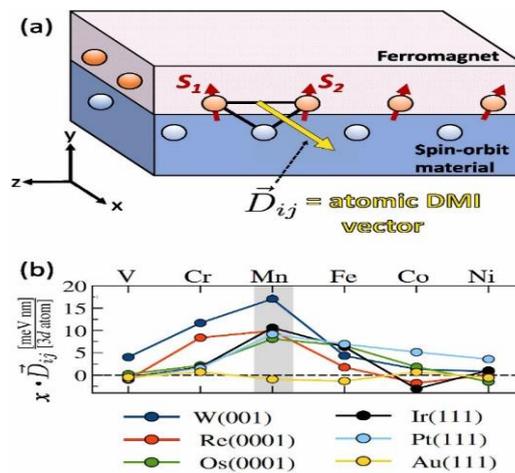


Figure 1 (a) Un schéma d'un matériau ferromagnétique sur un matériau à couplage spin-orbite afin de générer un fort échange antisymétrique. Le vecteur DMI atomique \vec{D}_{12} est représenté dans cette géométrie pour une paire de spins S_1 et S_2 , le long de la direction x hors du plan, perpendiculaire à la direction y de l'interface et au vecteur joignant les emplacements des spins, parallèle à z. (b) Forces DMI atomiques calculées via la théorie de la fonctionnelle de la densité pour diverses combinaisons de matériaux interfaciaux, en unités de meV·nm. Ici, x est la distance entre les spins S_1 et S_2 . Extrait du [82]

II.1.3 Ordres magnétiques

II.1.3 a) Matériau ferromagnétique

Dans un composé ferromagnétique, la constante d'échange est positive ($A > 0$), ce qui entraîne un couplage parallèle des moments magnétiques (Figure 2). Il en résulte un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition d'un ordre ferromagnétique.

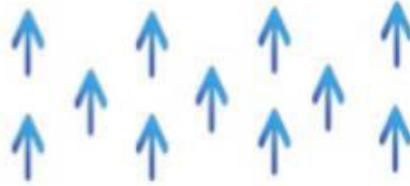


Figure 2 illustre le schéma d'un arrangement ferromagnétique dans lequel tous les moments magnétiques sont alignés en parallèle.

En fait, l'ordre magnétique est déterminé par la compétition entre l'interaction d'échange et les fluctuations thermiques. Lorsque l'énergie thermique dépasse l'énergie d'échange, l'ordre magnétique est rompu ce qui entraîne un comportement paramagnétique. La température de transition entre un état ordonné ferromagnétique et un état paramagnétique est appelée température de Curie (T_c).

II.1.3 b) Ordre antiferromagnétique

Si A est négatif, les moments magnétiques des atomes ont tendance à s'orienter de manière antiparallèle avec leurs voisins et il n'y a pas de moment magnétique total. Dans ce cas, le matériau est antiferromagnétique.

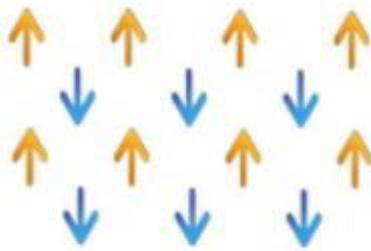


Figure 3 Schéma d'un ordre antiferromagnétique : les directions des moments magnétiques sont alternativement vers le haut et vers le bas

II.1.3 c) Ordre ferrimagnétique

Un matériau présentant un ordre ferrimagnétique est caractérisé par la présence de deux sous-réseaux de magnétisations différentes. Ces sous-réseaux sont constitués d'atomes dont les moments magnétiques peuvent être orientés dans des directions opposées, ce qui donne un moment net qui peut

être positif ou négatif .Prenons, par exemple, le cas d'un alliage **MnBi** composé de manganèse (Mn) et de bismuth (Bi) , où A_{Mn-Mn} et A_{Bi-Bi} présentent des moments positifs, tandis que A_{Mn-Bi} présente un moment négatif, illustrant la disparité des moments magnétiques entre les atomes de Mn et de Bi . Par conséquent, le matériau présente deux sous-réseaux, l'un comprenant des atomes de Mn et l'autre des atomes de Bi, orientés en alignement antiparallèle. Selon le rapport entre les atomes de Mn et de Bi, la magnétisation globale peut être principalement alignée sur les moments Mn ou les moments Bi. Ces matériaux, qui comportent des sous-réseaux ayant des directions de magnétisation opposées, sont classés dans la catégorie des ferriaimants.

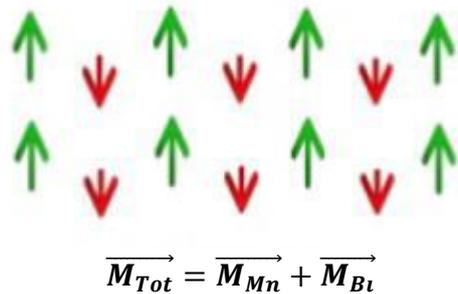


Figure 4 : Schéma d'un ordre ferrimagnétique

La question concernant un alliage présente un niveau de complexité plus élevé. Diverses formes d'ordre magnétique résultant d'interactions d'échange (ferromagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique) sont en concurrence avec les fluctuations thermiques. Dans les cas où l'énergie thermique dépasse l'énergie d'échange, l'ordre magnétique se désintègre, ce qui amène le matériau à présenter des propriétés paramagnétiques. La température à laquelle se produit le passage d'un état magnétiquement ordonné à un état paramagnétique est connue sous le nom de température de Curie (T_C) pour les substances ferromagnétiques et ferrimagnétiques, et de température de Néel (T_N) pour les substances antiferromagnétiques. L'interaction d'échange fonctionne non seulement dans les moments magnétiques voisins au sein d'une seule couche, mais également entre les couches, par exemple entre une couche de Co et une couche d'IrMn .

II.1.4 Spintronique

En 1988 et 1998, quelques travaux ont été publiés rapportant une variation de la résistance électrique en fonction d'une variation d'un champ externe dans des super-réseaux [83] Fe/Cr et des tricouches [84] Fe/Cr/Fe. Ces variations de magnétorésistance ont représenté une avancée révolutionnaire, étant la plus importante à l'époque, qui a conduit à la reconnaissance du phénomène connu sous le nom de magnétorésistance géante (GMR) Ces travaux sont considérés comme la naissance de la "spintronique". Mais qu'est-ce que la spintronique ? Il s'agit d'une discipline

scientifique plutôt que comme un domaine purement technologique, qui étudie le rôle non seulement de la charge électronique mais aussi de celle du spin électronique dans un certain nombre de phénomènes physiques en matière condensée. Au début de la spintronique, la manipulation et la création de courant polarisé en spin étaient un nouveau concept clé.

Par conséquent, la génération de courants polarisés en spin à travers des matériaux magnétiques est devenue un aspect central de la spintronique « classique ». Cette évolution s'est produite au cours de la première décennie qui a suivi la détection du GMR. Le dévoilement de la magnétorésistance tunnel (TMR) et du transfert de spin (STT) ont été des catalyseurs supplémentaires qui ont dynamisé les efforts de recherche dans le domaine de la spintronique. L'illustration de la Figure 5 décrit le principe fondamental et la représentation schématique du GMR, ainsi que son application principale en technologie, en particulier dans les opérations de lecture/écriture sur disque dur (HDD). La mise en œuvre pratique de ces avancées, illustrée par l'innovation d'IBM en matière de tête de lecture/écriture (HDD) sur disque dur en 1997, a encore stimulé les activités de spintronique, favorisant des avancées non seulement dans la recherche fondamentale mais également dans les implémentations pratiques potentielles. Au-delà de leur utilité dans les disques durs en lecture/écriture, la GMR et la TMR sont largement utilisés dans les technologies de capteurs magnétiques.

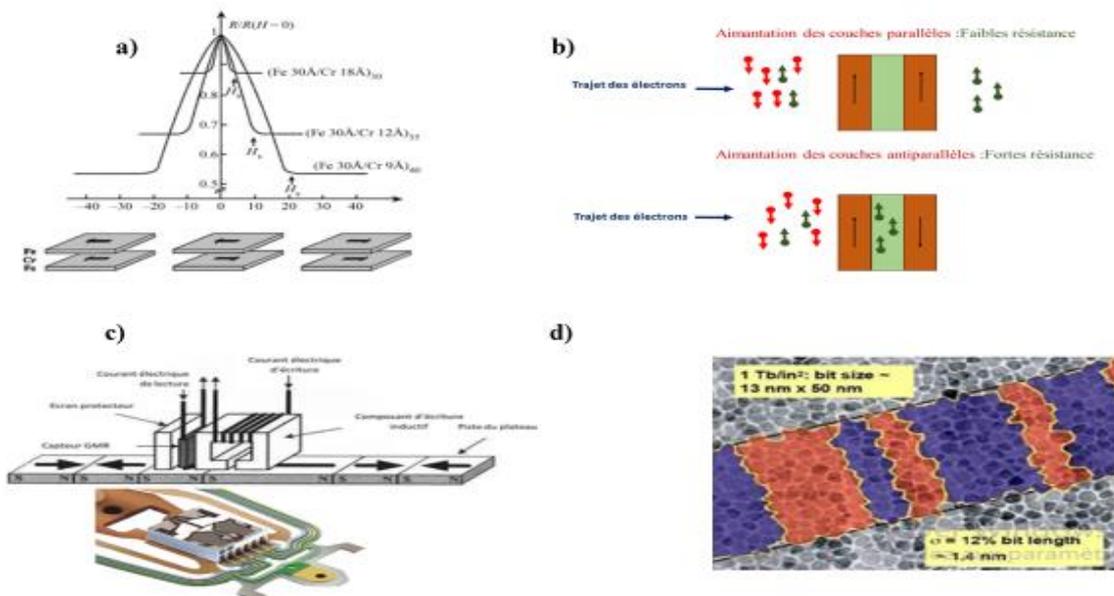


Figure 5 : Découverte de la magnétorésistance Géante (GMR) . (a) GMR dans les multicouches Fe/Cr(001). Avec la définition actuelle du taux de magnétorésistance, $MR = 100 \times [RAP - RP/Rp]$, $MR = 85\%$ pour les multicouches Fe 3 nm/Cr 0.9 nm. Les effets de GMR ont été observés à peu près en même temps avec les tricouches Fe/Cr/Fe par l'équipe de Peter Grünberg à Jülich. (b) Schéma du mécanisme de la GMR , dans la configuration magnétique parallèle (bas), les électrons d'une des directions de spin peuvent facilement traverser toutes les couches magnétiques et le court-circuit à travers ce canal conduit à une faible résistance. Dans la configuration antiparallèle (haut), les électrons de chaque canal sont ralentis à chaque seconde couche magnétique et la résistance est élevée. (c) Schéma d'une tête de lecture/écriture GMR dans un HDD (avec l'aimable autorisation du Dr C. Tiusan). (d) Exemple de bits magnétiques sur les HDD d'aujourd'hui. Figure et légende tirées de la référence [85].

Avant d'introduire le concept de courant de spin, rappelons le courant polarisé en spin. Au début de la spintronique, les courants polarisés en spin étaient produits en utilisant l'influence de l'orientation du spin sur les propriétés de transport des électrons dans les conducteurs ferromagnétiques, comme suggéré initialement par Mott [86], et avaient été démontrés expérimentalement et décrits théoriquement dans les années soixante [87] et soixante-dix [88] [89].

Une résistance magnéto-électrique plus grande que dans une structure métallique trilatère a été trouvée dans une jonction tunnel magnétique (MTJ) où la couche métallique de la structure GMR a été remplacée par un isolant, de l'oxyde d'aluminium au début, mais du nitrure de molybdène dans les MTJ actuelles, qui détient toujours le record de GMR à température ambiante. L'origine physique de cette grande TMR avec une barrière isolante monocristalline a été attribuée à une sélection de symétrie à une interface FM/I. Dans de telles interfaces, une fonction d'onde évanescente de symétrie donnée est connectée aux fonctions de Bloch de la même symétrie et direction de spin au niveau de Fermi des électrodes.

Dans un champ magnétique H le gap est décalé de $\pm\mu_B H$ vers les tensions positives ou négatives suivant la direction des populations de spin (spin \uparrow dont le moment est parallèle au champ ou spin \downarrow antiparallèle). La conductance présente alors quatre pics situés à $-\Delta - \mu_B H$, $-\Delta + \mu_B H$, $\Delta - \mu_B H$ et $\Delta + \mu_B H$. Pour un ferromagnétique pour lequel la densité d'états n'est pas la même pour chaque direction de spin (contrairement à un métal normal), l'intensité des tensions correspondantes à ces énergies de bord de gap à $\pm\Delta$, est asymétrique par rapport au zéro de tension : preuve que le transport d'électrons par effet tunnel est bien dépendant du spin et conserve celui-ci durant le processus. Ces mesures ont permis de déterminer quantitativement la polarisation en spin \mathbf{P} du métal ferromagnétique, définie comme étant la différence normalisée du nombre de spin \uparrow et de spin \downarrow présent dans le métal : [90]

$$\mathbf{P} = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (\text{II.1.15})$$

Dans les barrières (001) MgO, l'une des symétries correspondant aux bandes fortement polarisées en spin a une décroissance beaucoup plus lente, ce qui entraîne une TMR plus élevée. D'autres règles de symétrie ont été observées dans les barrières fabriquées à partir de matériaux différents, ce qui entraîne des propriétés différentes telles qu'une polarisation de spin effective négative dans les MTJ à base de SrTiO₃ [91]. Ainsi, nous avons trouvé un signe de TMR dans les MTJ Co/MgO/Co et l'opposé dans les JTM Co/SrTiO₃/Co.

Dans une structure hétérogène adaptée FM/I/FM MTJ, deux états de résistance, élevés et bas, sont réalisés lorsque les deux couches magnétiques sont soit parallèles (généralement résistance faible) soit antiparallèles (généralement résistance élevée) entre elles. Par conséquent, ces états sont associés à 1 ou 0 pour stocker des informations. Ainsi, de nouvelles applications peuvent être trouvées pour stocker des informations en utilisant un MTJ comme élément de bit magnétique ou dans un circuit logique exploitant les états 1 et 0. Pour passer d'un état à un autre ou "écrire" l'information, un champ magnétique externe est utilisé. Cela est possible en utilisant des "word" et des "bit" lignes, comme illustré dans la Figure 1.6. Cette mémoire vive aléatoire magnétique (MRAM) fonctionne sans avoir besoin d'énergie pour conserver les données stockées, réduisant ainsi la consommation d'énergie associée aux opérations MRAM. L'introduction de cette mémoire MRAM innovante, associée à des solutions de mémoire non volatile, a permis de réduire la consommation d'énergie. La technologie MRAM est disponible dans le commerce depuis 2006.

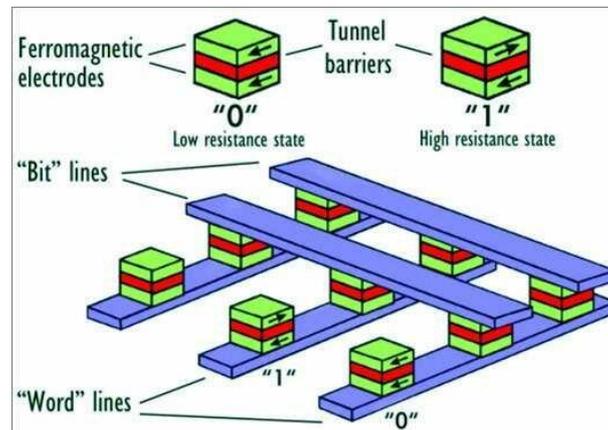


Figure 6 : Principe de la mémoire vive aléatoire magnétique (MRAM) dans l'architecture de base "en croix". Les informations binaires "0" et "1" sont enregistrées sur les deux orientations opposées de la magnétisation de la couche libre des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), qui sont connectées aux points de croisement de deux réseaux perpendiculaires de lignes conductrices parallèles. Pour l'écriture, des impulsions de courant sont envoyées via une ligne de chaque réseau, et seulement au point de croisement de ces lignes le champ magnétique résultant est suffisamment élevé pour orienter la magnétisation de la couche libre. Pour la lecture, on mesure la résistance entre les deux lignes connectant la cellule adressée. Extrait de [92]

Il est encore possible de réduire davantage la consommation d'énergie dans la mémoire magnétique si nous sommes capables de remplacer le champ magnétique externe pour l'opération d'écriture. Cela a été rendu possible en utilisant le concept de transfert de moment cinétique de spin (STT) introduit par Slonczewski [93] et Berger [94] en 1996. Dans cette idée de transfert de spin, on manipule le moment magnétique d'une couche ferromagnétique sans appliquer de champ magnétique, mais uniquement par le transfert de moment angulaire de spin à partir d'un courant polarisé en spin. Le courant polarisé en spin est généré par le premier élément magnétique : le courant sortant de la première couche magnétique est polarisé en spin en raison de l'interaction d'échange avec

l'aimantation. L'injection d'un courant polarisé en spin dans un deuxième élément magnétique entraîne le transfert de la composante transversale du courant polarisé en spin, ce qui crée un couple agissant sur l'aimantation du deuxième élément magnétique. Ce couple de transfert de spin peut être utilisé pour basculer l'aimantation ou pour créer un régime de rotation stationnaire. Dans ce dernier cas, la GMR ou la TMR peuvent être utilisées pour traduire cette rotation de l'aimantation en une tension oscillante dans la plage de fréquence micro-onde, conduisant au concept d'oscillateur à transfert de spin.

Le nouveau type de mémoire basé sur le STT, à savoir la STT-MRAM, a été développé en 2005 [95], la première production sur le marché a eu lieu en 2012 par EverSpin [96] et au cours des deux dernières années, une production de masse a été annoncée par plusieurs entreprises, dont Samsung et Intel, entre autres.

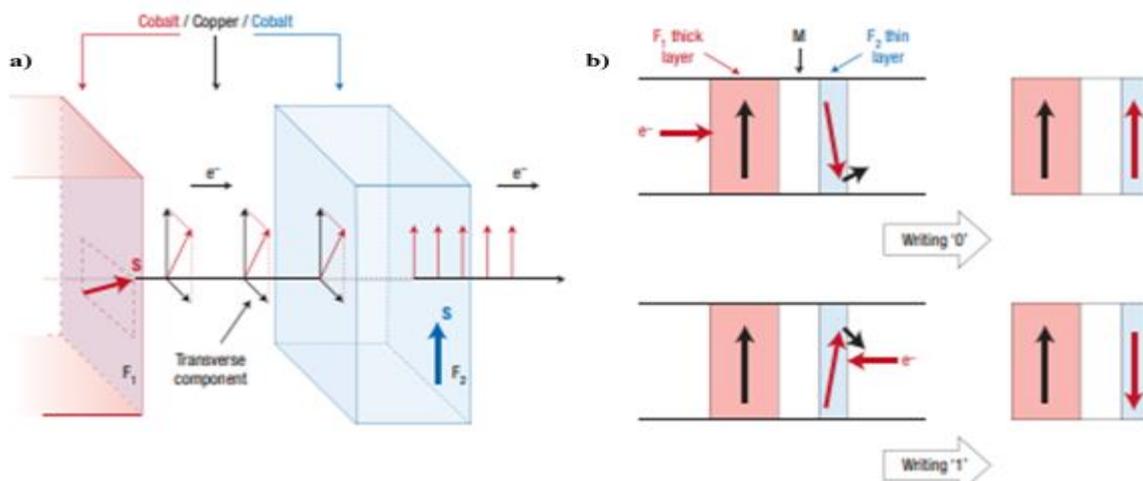


Figure 7 Transfert de spin et commutation. a, Principe de l'effet STT dans un trilayers de type Co(F1)/Cu/Co(F2). Un courant d'électrons s se déplaçant de gauche à droite acquiert, en traversant F1 (supposé épais et agissant comme polariseur de spin), un moment cinétique de spin moyen aligné sur la magnétisation de F1. Lorsque les électrons atteignent F2, l'interaction s-d d'échange les aligne rapidement sur la magnétisation de F2, qui subit un couple tendant à aligner sa magnétisation vers F1. b, Principe de l'écriture STT d'une cellule MRAM : en inversant le courant traversant la cellule, on induit une orientation parallèle ou antiparallèle des deux couches ferromagnétiques F1 et F2. Extrait de [3]

II.1.5 Courant de spin

Un courant de spin pur dans les métaux est simplement défini comme des électrons de spins opposés se déplaçant dans des directions opposées. Ainsi, il n'y a pas de flux net de charges électroniques, mais uniquement des spins d'électrons [97] [98]. Un tel transfert de moment angulaire est réalisé à travers les ondes de spin dans les ferromagnétiques isolants. Ce concept simple et nouveau attire beaucoup d'intérêt dans le domaine de la génération, de la manipulation et de la détection du courant de spin, tant pour la recherche fondamentale que pour les applications pratiques. Aujourd'hui, les conversions de courant de spin en courant de charge et vice versa sont des opérations

essentielles dans les dispositifs spintroniques. Il existe différentes manières de générer des courants de spin en fonction de l'origine physique de l'excitation, tels que la chaleur [99], la lumière, la résonance ferromagnétique de pompage de spin [100], le son et les phénomènes de couplage spin-orbite [101] [102].

II.1.6 Le couplage Spin-Orbit

Le couplage spin-orbite est un phénomène physique qui explique la corrélation entre le moment cinétique d'un électron et son moment cinétique intrinsèque, appelé spin. Cette interaction résulte de l'existence d'un champ électrique que l'électron en mouvement subit dans le cadre de référence du noyau atomique. L'hamiltonien de couplage spin-orbite, qui est représenté par une équation spécifique, résume ce phénomène.

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \nabla V(\vec{r}) \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \quad (\text{II.1.16})$$

Où : (\vec{r}) est le potentiel électrique, $\vec{\sigma}$ le vecteur de Pauli représentant le spin de l'électron et \vec{p} son moment cinétique.

Le phénomène se caractérise par des impacts importants sur les caractéristiques électroniques des substances, qui affectent la structure de la bande, les transitions électroniques et les propriétés de conductivité. Des études sur le couplage spin-orbite ont révélé des phénomènes intrigants tels que l'effet Spin Hall, l'effet Rashba et les interactions entre le métal et les ligands dans les complexes moléculaires. Ces recherches ont amélioré notre compréhension des mécanismes à l'origine de ces phénomènes et ont ouvert de nouvelles perspectives pour les technologies avancées centrées sur la manipulation du spin électronique. Dans la section suivante, nous aborderons les phénomènes l'effet Spin Hall ainsi que l'effet Spin Orbit Torque.

II.1.6 a) Spin Orbit Torque

La manipulation de la magnétisation d'une couche magnétique FM adjacente dans un empilement HM/FM peut être réalisée en utilisant le courant de spin ou l'accumulation de spin induite par l'EHE dans un métal lourd (HM) ou un alliage à couplage spin-orbite élevé (SOC). Des démonstrations expérimentales ont montré que la commutation de la magnétisation d'une couche FM, sans la présence d'une autre électrode FM, est possible en exploitant la conversion de charge courant-spin résultant du couplage spin-orbite. Ce concept innovant, connu sous le nom de couple de moment

angulaire de rotation (SOT), est proposé comme une alternative viable à la technologie STT-MRAM en raison de sa consommation d'énergie potentiellement inférieure.

Les recherches menées sur les systèmes FM/HM ont démontré que le processus d'inversion de la magnétisation commence généralement par la nucléation d'un domaine magnétique, suivie de la propagation d'une paroi de domaine facilitée par les mécanismes EHE et IDMI [103] [104] [105]. L'utilisation des courants de spin a le potentiel de permettre la manipulation des états magnétiques et de résistance au sein de nanostructures spintroniques, permettant ainsi la commutation de la magnétisation dans un système magnétique perpendiculaire (PMA) [106]. Cependant, de nouvelles avancées dans l'ingénierie des matériaux et des interfaces sont nécessaires pour exploiter efficacement le SOT-EHE afin de réduire le courant critique requis pour la commutation par magnétisation, entraînant ainsi une réduction de la consommation d'énergie [107] [108].

Jusqu'à présent, la manipulation de la magnétisation dans un système magnétique perpendiculaire (PMA) par commutation électrique utilisait principalement des couches possédant des propriétés d'effet Spin Hall (SHE) telles que Pt et Ta. Outre les divers facteurs contribuant au couple spin-orbite (SOT) tels que l'interaction intrinsèque Dzyaloshinskii-Moriya (IDMi) [106], des preuves empiriques indiquent que l'aspect essentiel pour permettre le contrôle de la commutation de magnétisation est la présence d'une couche ayant une capacité accrue de conversion du courant en charge de spin.

II.1.6 b) Effet Hall de Spin (SHE)

L'effet Spin Hall (SHE) provient de la déviation d'électrons ayant des spins opposés dans différentes directions lorsque des courants traversent des matériaux non magnétiques. Cette déviation est causée par le couplage spin-orbite (SOC), comme illustré sur la figure 8a, où les électrons dont la rotation augmente et descend sont déviés vers les côtés droit et gauche du conducteur, respectivement. Par conséquent, il y a une accumulation de rotations dans des directions opposées sur chaque arête, telle qu'une augmentation des rotations ascendantes et une diminution des rotations descendantes sur le côté gauche, comme le montre la figure. Contrairement à l'effet Hall ordinaire, l'équilibre entre l'accumulation et l'épuisement du spin sur chaque arête n'entraîne aucune accumulation de charge, ce qui entraîne l'absence de tension entre les contacts Hall (Fig. 8a). Initialement théorisé par Dyakonov et Perel en 1971 [109], le SHE a ensuite été revisité par Hirsh [110], et la présence d'une accumulation de spin sur les bords a été observée expérimentalement grâce à des mesures optiques de Kerr sur GaAs en 2004 [111]. Valenzuela et Tinkham [112,113] ont réalisé la première démonstration expérimentale en utilisant des mesures de transport avec le dispositif expérimental

illustré à la figure 8b, impliquant un courant circulant du canal ferromagnétique vers le canal non magnétique.

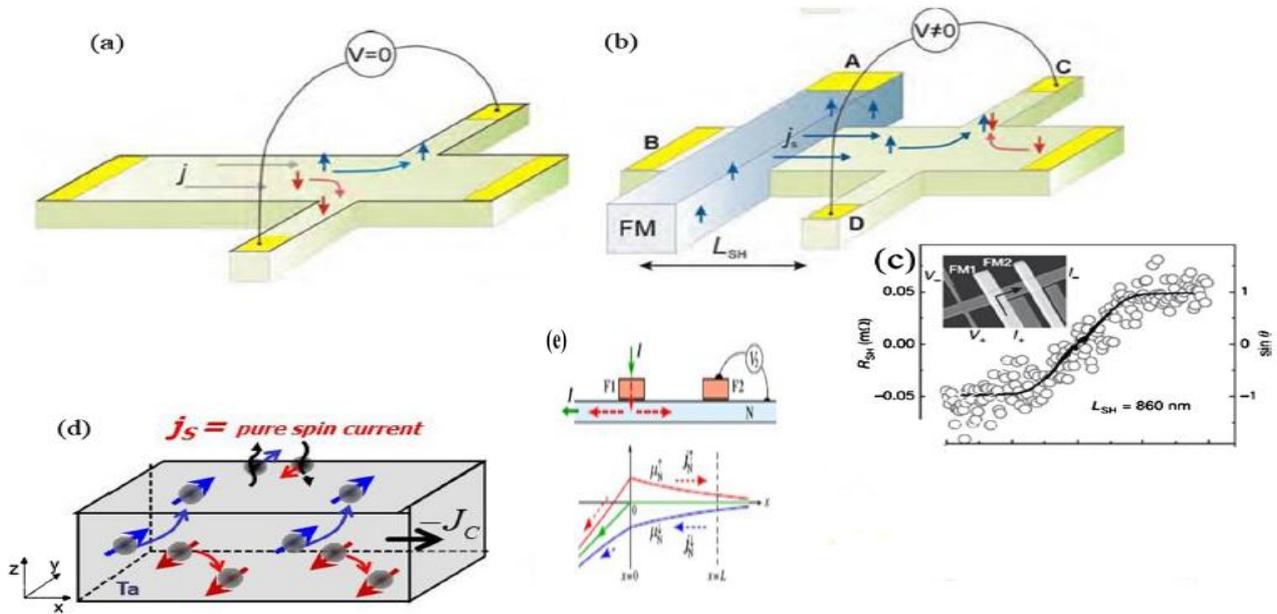


Figure 8 a) Le phénomène d'accumulation de spin sur les côtés d'un conducteur provient de la déflexion des spins dans des directions opposées. Ce processus n'entraîne aucune accumulation de charge et le potentiel reste constant à zéro. (b) L'appareil utilisé pour la manifestation électrique initiale de l'effet Hall de spin (SHE) implique des spins dont le mouvement se déplace dans des directions opposées dans un scénario de courant de spin pur, ce qui entraîne leur déviation vers la même direction dans le canal perpendiculaire, ce qui entraîne une différence de potentiel non nulle. Un exemple de résultat expérimental peut être observé dans (c), qui a été fourni par le Nature Publishing Group. Les figures (a) et (b) ont été incluses avec l'autorisation de l'American Institute of Physics dans le compte rendu de Albert Fert [85]. (d) Le système SHE implique la manipulation des spins bleu et rouge par déflexion dans les directions ascendante et descendante, ainsi que l'introduction d'un courant de spin pur dans une couche voisine. (e) Représentation schématique d'un mécanisme dans lequel un courant électrique se déplace du matériau ferromagnétique F1 vers le côté gauche du conduit non magnétique N, ce qui entraîne la création d'une accumulation de spin au voisinage de l'interface entre FI et N. Cette accumulation de spin entraîne la formation d'un courant de spin pur vers la droite de N, caractérisé par l'absence de tout mouvement de charge, mais uniquement par un flux de spin.

Sur le côté gauche (du point A au point B), une accumulation de spin émerge à l'interface, entraînant la diffusion d'un courant de spin pur vers le côté droit du canal non magnétique comme illustré sur la figure 1.8e, où un courant de spin signifie des flux opposés de différents spins. Lorsque les électrons de spin ascendant et descendant se déplacent dans des directions opposées, le couplage spin-orbite (SOC) les redirige dans la même direction le long du canal transversal, induisant ainsi un courant de charge non nul dans ce canal ou, dans le cas d'un circuit ouvert comme illustré sur le schéma, une tension non nulle entre les points C et D. Les résultats des expériences menées de Albert Fert [85] sont affichés sur la Figure 6c. En ce qui concerne la transformation du courant de charge en courant de spin, la figure 1.8b-c illustre une conversion du courant de spin pur en courant de charge (ou tension), communément appelée expérience d'effet Hall de spin inverse (ISHE). L'effet Hall de spin direct (SHE) désigne la conversion inverse telle que représentée dans le montage habituel de la

figure 6d. Comme indiqué sur la figure, le courant de charge à l'intérieur du métal lourd (Ta) dévie les spins bleu et rouge vers le bas et vers le haut. À la limite supérieure, il y a une accumulation de spins bleus, qui peuvent diffuser dans une couche conductrice adjacente, introduisant des spins bleus et attirant des spins rouges. Essentiellement, l'effet Hall de spin (SHE) du métal lourd introduit un courant de spin pur dans une couche voisine, ce qui signifie une conversion du courant de charge horizontal en un courant de spin purement vertical.

II.1.7 Spintronique-orbitronique

Dans le domaine de la spintronique classique, les matériaux magnétiques ont joué un rôle central dans la polarisation initiale du courant de spin au cours de ses premiers stades de développement. Un changement significatif s'est produit peu après l'an 2000 avec l'avènement de la génération de courants polarisés en spin et de courants de spin purs grâce au couplage spin-orbite (SOC). Le SOC, une correction relativiste des équations de la physique quantique couplant le spin et le moment, est reconnu dans les matériaux magnétiques comme étant à l'origine de propriétés telles que l'anisotropie magnétocristalline, l'effet Hall anormal (AHE) et la résistance magnétorésistive anisotrope (AMR). À l'inverse, dans les conducteurs non magnétiques, le SOC manifeste l'effet Spin Hall (SHE) qui a démontré sa capacité à convertir les courants de charge en courants de spin et vice versa, jouant un rôle fondamental dans divers dispositifs spintroniques. Actuellement, les dispositifs spintroniques utilisent largement le métal lourd SHE caractérisé par son SOC important. Les titres suivants porteront sur le SHE, puis sur les effets similaires mais améliorés obtenus grâce à l'exploitation des effets SOC dans le gaz d'électrons bidimensionnel existant à l'interface des isolants topologiques ou dans les interfaces Rashba. Enfin, le manuscrit abordera le champ en plein essor des solutions magnétiques topologiques connus sous le nom de **skyrmions**.

I.1.8 Spintronique et isolants topologiques :

L'identification de l'effet Hall quantique entier (IQHE) et de l'effet Hall quantique fractionnaire a [114] permis de catégoriser des phases distinctes du matériau distingué par un ordre topologique [115]. La présence d'invariants topologiques permet de traduire des caractéristiques spécifiques de l'espace de Hilbert de mécanique quantique qui définit les états électroniques d'un cristal en projetant les fonctions d'onde du cristal sur les états propres de l'hamiltonien. Une découverte importante réalisée en 2005 a révélé que les matériaux présentant un couplage spin-orbite prononcé pouvaient présenter une phase topologique non triviale marquée par des invariants topologiques. Ces matériaux, appelés isolants topologiques (TI) [116], possèdent une topographie non triviale dans leur espace de Hilbert. Ces invariants établissent une connexion entre l'espace des phases décrit dans le pzb et la sphère de Bloch. Les TI sont généralement des isolants traditionnels

présentant un écart d'énergie entre le haut de la bande de valence, occupé par les électrons, et le bas de la bande de conduction, qui est vide. Néanmoins, ces TI présentent, à la jonction avec l'air ou le vide, des états métalliques bidimensionnels situés dans l'intervalle des états de volume, résistants au désordre en raison de leur nature topologique. Dans les systèmes bidimensionnels, ces états sont appelés états de bord unidimensionnels, tandis que dans les systèmes tridimensionnels, ils se manifestent par des états de surface bidimensionnels. Les recherches en cours sont principalement axées sur l'étude de l'impact de la symétrie par inversion du temps (TR), qui protège la phase topologique non triviale où les états bord/surface présentent ou sont proches de la dispersion de Dirac. Ces états éliminent la dégénérescence du spin, imposant généralement une relation orthogonale entre le vecteur d'onde et le spin. Ces états sont décrits comme ayant un spin « texturé ». La texture de spin des états impliqués dans le transport revêt une importance particulière pour les applications spintroniques en raison de leur capacité à convertir un courant de charge en courant de spin et vice versa, ce qui est essentiel pour la création de paires de transfert de spin.

Bien que l'effet Hall quantique de spin ait été prédit théoriquement dans le graphène en 2005 [117], son observation expérimentale s'est avérée difficile en raison du faible couplage spin-orbite dans ce matériau [118]. Par la suite, d'autres systèmes bidimensionnels ont été proposés, comme les puits quantiques à base de HgTe/HgCdTe [119], dans lesquels l'effet Hall quantique a été observé pour la première fois en 2007 [120]. Parallèlement, des puits quantiques composites à base de semi-conducteurs III-V à l'antimoine ont également été étudiés comme candidats potentiels pour observer l'effet Hall quantique de spin [121]. Ces matériaux présentent l'avantage d'être basés sur des technologies de croissance et de procédés matures, disponibles dans de nombreux laboratoires. Plus récemment, l'effet Hall quantique de spin a été mis en évidence dans un matériau bidimensionnel, le WTe₂ [122], à des températures beaucoup plus élevées que dans les systèmes précédents. Ce résultat a motivé la communauté scientifique à chercher à augmenter l'énergie du gap topologique dans les semi-conducteurs afin d'observer l'effet Hall quantique de spin à des températures plus hautes. Cependant, la structure de bandes des semi-conducteurs II-VI est très sensible à la température, ce qui limite l'observation de l'effet recherché aux très basses températures. [123] Le défi actuel s'agit d'augmenter de manière significative le gap des isolants topologiques, cela permettrait de supprimer l'asymétrie d'inversion de la structure, qui induit l'ouverture du gap à une valeur de vecteur d'onde non nulle par effet Rashba, au profit d'énergies plus élevées au point Γ en raison du confinement quantique dans une structure symétrique.

Comme mentionné précédemment, l'utilisation du couplage spin-orbite (SOC) est essentielle pour la transformation des courants de charge et de spin par le biais de mécanismes tels que l'EHE ou l'ISHE au sein de couches de métaux lourds. Une efficacité accrue de la conversion du spin et de la charge via le SOC peut être obtenue dans un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) présent à

l'interface ou à la surface d'un isolant topologique (TI). Ces 2DEG présentent des contours de Fermi distinctifs caractérisés par un couplage hélicoïdal entre les états de spin et de moment. L'illustration de la figure 1.9a fournit une représentation visuelle de la dispersion du cône de Dirac associée aux états de surface ou d'interface des TiS, ainsi que les configurations de spin hélicoïdal des contours de Fermi correspondants. En outre, la figure i.9b affiche l'image ARPES capturant le cône de Dirac des états 2D à l'interface reliant le cône α -SN du TI à Ag.

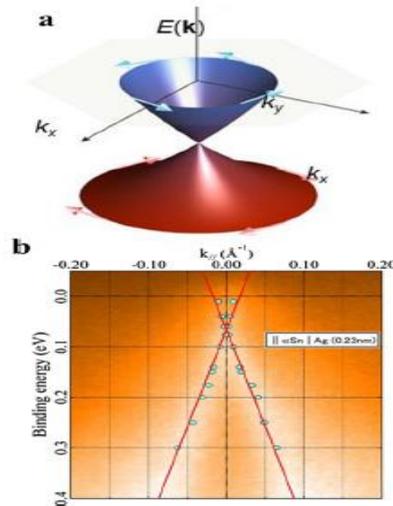


Figure 9 (a) illustre le cône de Dirac des surfaces de dispersion d'électrons 2D observé à la surface ou à l'interface d'un isolant topologique (TI). Les flèches représentées sur la figure indiquent l'alignement des orientations de rotation avec la direction du moment. De plus, l'image ARPES affichée dans la partie (b) montre le cône de Dirac à l'interface du TI α -SN avec Ag [124].

II.2 Principe Physique de l'Optoélectronique

L'optoélectronique est un domaine interdisciplinaire qui étudie les interactions entre la lumière et les composants électroniques. Elle repose sur deux phénomènes physiques fondamentaux : l'absorption optique et l'émission de lumière dans les matériaux semi-conducteurs [125].

Lorsqu'un photon est absorbé par un semi-conducteur, il peut exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. Ce processus d'absorption optique est décrit par l'équation de Tauc [126] :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 \hbar \omega}{2 \epsilon_0 n c (E_g - \hbar \omega)^{\frac{1}{2}}} \tag{II.2.17}$$

Où : α représente le coefficient d'absorption.

ω représente la fréquence angulaire de la lumière.

e représente la charge élémentaire.

\hbar signifie la constante de Planck réduite.

ϵ indique la permittivité du vide.

n symbolise l'indice de réfraction, et E_g indique le gap d'énergie des semi-conducteurs.

En sens inverse, l'émission de lumière a lieu lorsqu'un électron dans la bande de conduction se combine avec un trou dans la bande de valence, ce qui entraîne la libération d'un photon. Ce phénomène est élucidé par l'équation d'Einstein pour l'émission spontanée. [127]

$$R_{sp} = \frac{B_{21}n_1}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{K_B T})} \tag{II.2.18}$$

Où : R est le taux d'émission spontanée, B_{21} le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, n_1 la densité d'électrons en bande de conduction, $\hbar\omega$ l'énergie du photon émis et $K_B T$ l'énergie thermique.

II.2.1 Interactions Optoélectroniques de Base

Dans tous les dispositifs optoélectroniques, le processus de fonctionnement de base traite de l'interaction des rayonnements optiques ou des ondes électromagnétiques avec les matériaux d'intérêt. Lorsque des rayons lumineux sont incidents sur un matériau, un certain nombre de processus optiques tels que la réflexion, l'absorption et la transmission peuvent se produire, comme le montre la Fig 10.

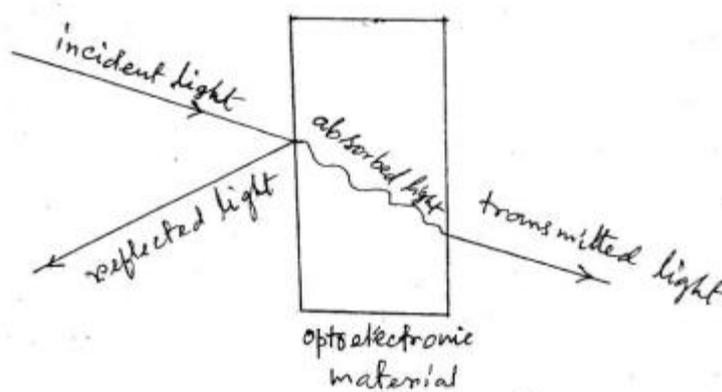


Figure 10 La production des processus optiques dans un matériaux optoélectronique. [128]

Lorsqu'un photon est absorbé par un matériau, son énergie peut être transférée aux électrons du matériau, les excitant de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce processus d'absorption optique est décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \tag{II.2.19}$$

Parmi ces processus, l'absorption optique, en particulier son ampleur et son mécanisme, revêt une importance capitale dans la création et l'annihilation des paires électron-trou, et donc dans l'efficacité globale des dispositifs optoélectroniques. En réduisant au minimum les pertes par réflexion et transmission, on peut augmenter la quantité d'absorption du signal optique entrant. Lors de l'absorption de la lumière, les photons incidents fournissent l'énergie nécessaire (au moins équivalente à l'énergie de la bande interdite) aux électrons de la bande de valence pour effectuer une transition vers des états d'énergie plus élevée dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Dans le processus inverse, les électrons excités, lors de la recombinaison avec les trous par des méthodes radiatives ou non radiatives, libèrent l'excès d'énergie sous forme de rayonnement lumineux. Cette transition des électrons excités de la bande de conduction à la bande de valence en libérant de la lumière est le processus de base de diverses sources lumineuses telles que les diodes électroluminescentes, les lasers et divers systèmes d'affichage, etc.

II.2.2 Matériaux optoélectroniques

Parmi les différents semi-conducteurs, le germanium (Ge) et le silicium (Si) sont deux des semi-conducteurs les plus classiques et les plus étudiés. Étant donné qu'ils appartiennent tous deux au groupe IV du tableau périodique et sont composés d'une seule espèce d'atomes respectifs, ils sont largement connus sous le nom de semi-conducteurs élémentaires. Malgré l'utilité étendue de ces semi-conducteurs élémentaires (comme Si et Ge), ils ont des utilisations très limitées en optoélectronique en raison de certains inconvénients importants. Étant des matériaux à bande interdite indirecte, les dispositifs à base de Si et de Ge montrent une faible émission de lumière ainsi qu'une faible absorption de la lumière. Dans l'ensemble, les dispositifs optoélectroniques fabriqués à partir de semi-conducteurs élémentaires ne sont pas écoénergétiques. Il est maintenant bien établi que les limitations des utilisations des semi-conducteurs élémentaires dans les dispositifs optoélectroniques peuvent être palliées en utilisant des semi-conducteurs composés ou alliages à bande interdite directe fabriqués à partir d'éléments de différents groupes du tableau périodique comme les III-V, IV-IV, II-VI, etc. Ces matériaux sont très attrayants pour les dispositifs optoélectroniques car ils offrent de nombreuses propriétés souhaitées, y compris une efficacité accrue des dispositifs et peuvent être synthétisés sans grande difficulté. Parmi les différents semi-conducteurs composés, la technologie des matériaux et des dispositifs à base des semi-conducteurs alliages du groupe II-VI comprennent le ZnS comme matériaux fluorescents, le CdSe, le PbTe, le HgCdTe comme photodétecteurs, le ZnO, le CdTe, et les doubles pérovskites de types II-VI dans le développement de cellules photovoltaïques .

II.2.3 Avancées et Applications de l'Optoélectronique

L'utilisation de l'optoélectronique, avec sa capacité à convertir des signaux optiques en signaux électriques, est essentielle pour un large éventail d'applications technologiques. [128] Les télécommunications optiques, par exemple, ont grandement bénéficié de l'intégration de fibres optiques et d'éléments optoélectroniques tels que les lasers, les modulateurs et les photorécepteurs, permettant d'atteindre des vitesses de transmission exceptionnellement élevées [129]. De même, l'optoélectronique trouve une utilisation significative dans les domaines de l'affichage et de la visualisation grâce à des technologies telles que les diodes électroluminescentes (LED) et les écrans à cristaux liquides (LCD). En outre, les capteurs optiques tels que les photodiodes, les phototransistors et les caméras CCD/CMOS exploitent les propriétés de conversion de l'optoélectronique à diverses fins de détection et d'imagerie [130]. Le domaine joue également un rôle crucial dans la conversion photovoltaïque, en particulier avec l'avancement des cellules solaires à base de semi-conducteurs. Enfin, le domaine du traitement du signal optique, facilité par les modulateurs, commutateurs et amplificateurs optiques, ouvre la voie à des applications sophistiquées dans les domaines de l'informatique et des télécommunications. Ces avancées continues dans le domaine de l'optoélectronique sont le résultat de nombreuses recherches antérieures portant sur les aspects fondamentaux des interactions lumière-matière et sur l'innovation de nouveaux matériaux et composants.

CHAPITRE III

-Ne tenez pour certain que ce qui est démontré-

Isaac Newton

Au cours de ce chapitre, nous aborderons divers aspects de nos résultats. Nous présentons d'abord un résumé de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette approche théorique joue un rôle crucial dans la compréhension et l'interprétation de nos résultats. La section principale de ce chapitre sera consacrée à la présentation des résultats obtenus pour le matériau HgSe pure et dopé, nous examinerons en détail les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques, mettant en lumière leur potentiel pour des applications liées à la spintronique. Par la suite, d'autres résultats obtenus pour les doubles pérovskites, et sur leurs applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique. Nous explorerons les propriétés optiques et électroniques de ces matériaux complexes, dans le but de mettre en évidence leurs avantages et leurs implications pour le développement des dispositifs optoélectroniques innovants. Ce chapitre vise à présenter de manière détaillée et approfondie nos travaux de recherche, en mettant en avant les avancées significatives réalisées dans le domaine des matériaux pour des applications spintroniques et optoélectroniques.

III.1 Le formalisme de calcul à base de la DFT :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (également désignée par l'acronyme DFT), est basée sur deux théorèmes : (1) tous les propriétés physiques s'écrivent en fonction de la densité de charge au lieu de la position (2) la vraie densité de l'état fondamentale c'est la densité qui minimise l'énergie totale [131, 132]. Ce formalisme permet l'étude des structures électroniques des systèmes multi-atomiques complexes. Associée à des techniques de physique numérique, elle constitue le fondement de nombreux calculs *ab-initio*, efficaces et largement utilisés, pour déterminer les caractéristiques des matériaux et leurs structures. Elle se trouve notamment dans plusieurs applications pour l'analyse des nanomatériaux et nanostructures. Depuis sa formulation initiale par *Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham* dans les années 1964-65, elle a bénéficié de nombreuses améliorations (approximations) continues, élargissant ainsi son champ d'application dans divers domaines.

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

La théorie fonctionnelle de la densité a profondément transformé notre compréhension des propriétés physique et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires, en mettant en lumière le comportement des électrons e^- , éléments essentiels de ces systèmes. En utilisant **l'équation de Schrödinger**.

L'objectif est de résoudre cette l'équation de sans aucun paramètre ajusté à l'expérience, cela dit, nous déterminons l'énergie (E) et la fonction d'onde(Ψ) du système quantique décrit par l'équation :

$$H\Psi = E\Psi \tag{III.1}$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Ce dernier comporte les opérateurs d'énergies cinétiques du noyau et des électrons, T_n et T_e , ainsi que les opérateurs d'interactions coulombienne électron-électron V_{ee} , noyau-noyau V_{nn} , électron-noyau V_{en} .

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \tag{III.2}$$

Il est impossible de résoudre l'équation de *Schrödinger* même si on suppose que le noyau est fixe, vu que sa masse est 2000 fois plus grande que celle de l'électron, alors son mouvement est lent par rapport au mouvement des électrons, dans ce cas le noyau est considéré comme fixe ($T_n = 0$) ; c'est l'approximation de Bohr-Oppenheimer. De ce fait, l'énergie cinétique est considérée comme nulle et l'interaction noyau-noyau devient constante. Le système devient purement électronique et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-noy} \tag{III.3}$$

où ψ est la fonction d'onde électronique.

\hat{H} = Energie Cinétique + Potentiel de type coulombien interaction (électron-électron) + l'Energie d'échange et de corrélation de type quantique.

Pour résoudre ce problème il faut prendre la densité de charge comme variable au lieu de prendre la densité de charge d'un système en interaction, on prend la densité de charge d'un système non interagie pour pouvoir prendre la somme de densité de Ne^- , et la somme se fait sur les états occupés, ainsi l'Hamiltonien devient :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \tag{III.4}$$

$$H\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \tag{III.5}$$

i : l'indice d'une particule (orbitale), c'est les équations de *Kohn & Sham*

La reformulation de l'équation de Schrödinger (W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [133, 134]) avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham, qui considère la densité électronique uniquement au point considéré.

Le potentiel effectif pour les équations de Kohn & Sham devient :

$$\mathbf{V}_e(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad V_{XC}(\mathbf{r}) = dExc/dn(\mathbf{r}) \quad (\text{III.6})$$

$$E_{xc} = E_x(\text{énergies d'échange}) + E_c(\text{énergies de corrélation})$$

Pour déterminer E_{xc} il y a plusieurs approximations, parmi ces approximations :

L'approximation de la densité locale (LDA) [135] : qui suppose que le système est un gaz d'électron non interagie et prend comme variable la densité de électronique $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, par contre

L'approximation du gradient généralisée (GGA) [136] : c'est la LDA avec deux variables, la densité $\rho(\mathbf{r})$ et le gradient de la densité $\rho'(\mathbf{r})$.

III.2 La méthode (FP-LAPW) :

La plupart des méthodes du premier principe sont basées sur la représentation Muffin-Tin cette méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) est basée sur le potentiel total.

En 1937, Salter introduit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron, il a proposé la méthode APW qui divise l'espace atomique en deux régions :

- 1- Sphérique, qui est le produit entre les fonctions radiale et les harmonique sphériques
- 2- Interstitiel qui représente les ondes planes

Cette dernière a beaucoup d'inconvénients, pour remédier à ça, il y a l'apparition de LAPW qui utilise les bases que APW seulement on ajoute dans la région (sphérique) la dérivée par rapport à l'énergie de la fonction radiale. Cependant, on l'appelle « **Full-potentiel** » parce que elle maintient la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. [137,138]

III.3 Le code Wien2k :

L'implémentation de la méthode FP-LAPW dans le code Wien2K en fait un outil puissant pour la modélisation électronique des solides[139]. Wien2K utilise une approche auto-cohérente, ajustant de manière itératives les fonctions d'ondes pour minimiser l'énergie totale du système [140]. Il permet des calculs précis de diverses propriétés électriques, telles que les bandes

électroniques, les densités d'états et les fonctions d'onde de charge, ainsi que des propriétés optiques, les spectres d'absorption et de réflectance, des propriétés magnétiques comme les moments magnétiques et les transitions de spin et des propriétés élastiques comme les modules de Young et les coefficients de Poisson.

Les avantages de la méthode FP-LAPW avec le code Wien2K sont nombreux. Elle permet de prendre en compte les effets de la structuration cristalline sur toutes ces propriétés avec une grande précision, et peut être utilisée pour étudier une large gamme de matériaux, des métaux aux isolants, des semi-conducteurs aux matériaux magnétiques [139]. De plus, Wien2K offre des fonctionnalités avancées pour étudier des systèmes électroniques complexes, telles que l'inclusion des effets restreints de la corrélation électronique [139].

En conclusion, la méthode FP-LAPW représente un outil essentiel pour la recherche en science des matériaux, permettant une compréhension approfondie et multifacette des propriétés électroniques, optiques, magnétiques, élastiques et autres des matériaux. Son utilisation combinée avec les fonctionnalités avancées du code Wien2K ouvre la voie à de nouvelles découvertes dans divers domaines de la science des matériaux.

Partie A

III.4 Les propriétés du sélénure de mercure (HgSe) dopé au Manganèse (Mn)

Notre travail de simulation effectué au niveau du laboratoire ECP3M, Elaboration et Caractérisation Physico Mécaniques et Métallurgiques des Matériaux a fait l'objet d'une étude détaillée des propriétés physiques du sélénure de mercure HgSe et doubles pérovskites à base des éléments II-VI. La première partie est consacrée à l'étude du HgSe et les propriétés optoélectroniques des doubles pérovskites II-VI vont être évoqué en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Cette étude porte sur des calculs ab-initio effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) polarisée en spin (SP), implémentés dans le code Wien2K [140,141].

Avant de calculer les propriétés physiques, il important de déterminer l'état fondamental de nos composés. La détermination des propriétés structurales, magnétiques et optiques avec l'approximation du gradient généralisé GGA [142] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation préconisé par Pedrew, Burke et Ernzerhof (PBE) [143]. Dans une première partie, Nous avons servi de l'approche (GGA+U) [144] pour le calcul des propriétés de HgMn_xSe ($x=0,0.058$ et 0.117) qui nous a permis de corriger et de bien analyser la densité d'état ainsi d'améliorer le gap énergétique. Une valeur de 4.0 eV du paramètre effectif Hubbard a été sélectionnée et prise de la littérature [145] afin de décrire l'influence de l'atome Mn sur les orbitales P de HgSe (P-type HgSe) pour les différentes concentrations.

En outre, les propriétés électroniques et optiques ont été évaluées en appliquant le potentiel d'échange Mbj [146] (*The Modified Beche_Johnson*) de même qu'au couplage Spin-Orbit SOC [147] l'un des effets relativistes qui se produit à cause de l'interaction du moment magnétique généré et le moment intrinsèque de l'électron, dans notre travail son principal usage réside à contrôler les états de valence de l'atome de mercure Hg.

Pour mener le calcul le cutt-off des ondes planes est délimité à $7.5/R_{\text{mt}}$ (R_{mt} représente le plus petit rayon-Muffin). Ces rayons ont été choisi soigneusement en y incluant les différentes structures et ils sont égaux à 2.5, 2.1 et 1.75 pour Hg, Mn et Se respectivement.

Le concept de notre travail consiste à réaliser un dopage interstitiel qui correspond à une supercellule contenant 16 atomes. Le composé HgSe se cristallise suivant la structure zinc blende qui appartient au groupe d'espace F43m (N°216) : notation internationale d'Herman-Maugin représenté dans la figure n°1(a) et considérée pour cette partie de chapitre. Nous pouvons décrire la structure cristalline de notre composé comme un cristal fcc formé d'atome de mercure Hg occupant

la position (0,0,0) où quatre des huit sites interstitiels tétraédriques sont occupés par l'atome de sélénium Se à (1/4,1/4,1/4). Un site tétraédrique d'un maillage fcc est le centre du plus petit tétraédrique formé par quatre atomes de même nature, bien que pour obtenir nos concentrations nous avons ajouté l'atome de Mn dans les intersites qui sont positionnés dans $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. La structure cristalline de HgSe dopée Mn est montrée sur la figure n°1(b). L'optimisation structurale est aboutie si la charge d'énergie par atome soit inférieure à 10^{-5} Ry, et le calcul auto-cohérent (self-consistent) est estimé atteint lorsque la densité de charge est supérieure à 10^{-4} Ry.

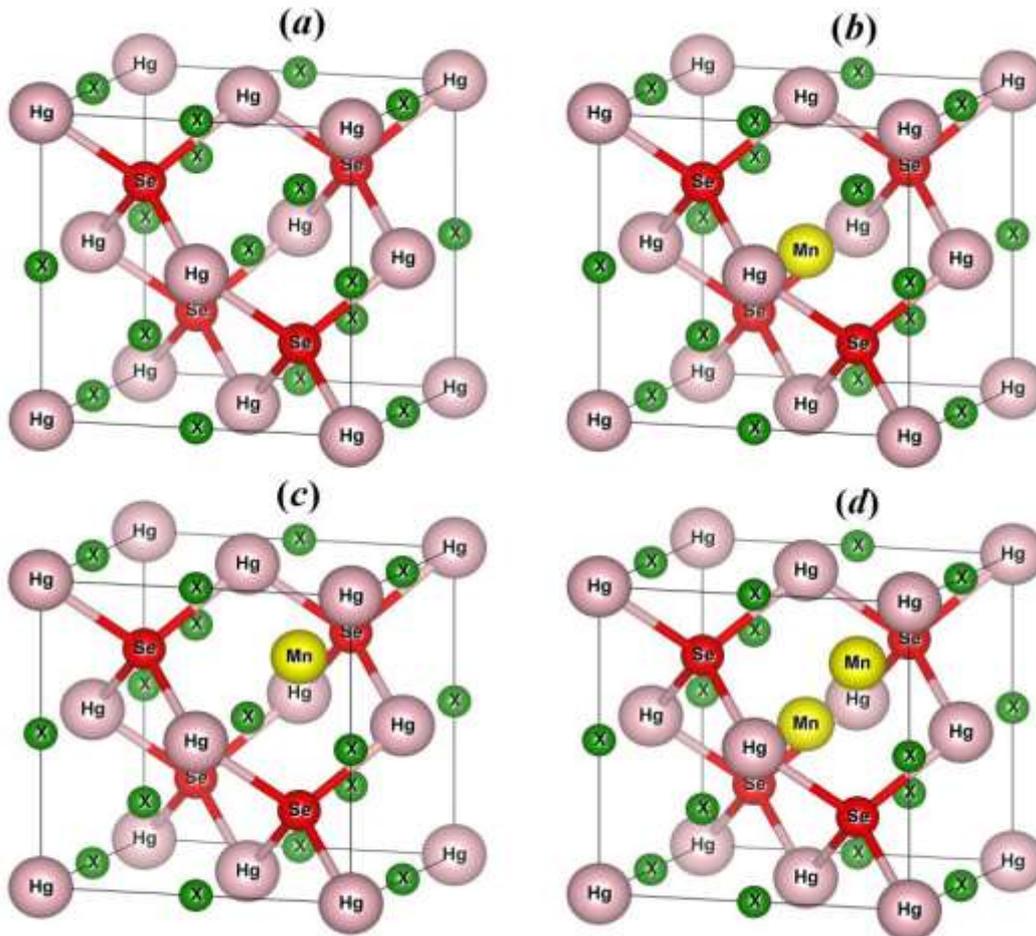


Figure 1. Structure cristalline de (a) HgSe pur et (b)–(d) HgSe dopé au Mn. Les atomes de Hg sont situés aux coins du cube, les atomes de Se sont en coordination tétraédrique avec Hg, les atomes de Mn sont situés aux deux positions $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ et les sites vides sont indiqués par la lettre X.

III.5 Les paramètres de stabilité et de la structure du système :

Pour confirmer la stabilité du mélange mercure-sélénium, nous avons initié nos calculs pour obtenir les propriétés structurales et élastiques du **HgSe** en utilisant une technique d'optimisation de l'énergie, où l'énergie totale est calculée pour différentes volumes de maille en utilisant

l'approximation **GGA** et en incluant **SOC** à un certain volume autour de l'équilibre. En ajustant les données calculées à l'équation d'état de Murnaghan [148], nous obtenons la constante de maille d'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 . Nos résultats avec quelques données expérimentales et théoriques existantes sont présentés dans le Tableau 1. Comme nous pouvons le voir, a_0 et B_0 sont proches des valeurs expérimentales avec une surestimation (sous-estimation) de la constante de maille (le module de compressibilité), probablement due à l'approximation GGA qui a tendance à surestimer les constantes de mailles [149].

La stabilité physique de notre composé est vérifiée avec les valeurs des constantes élastiques C_{ij} qui permettent d'établir la relation entre le comportement mécanique et dynamique, de sorte qu'à partir d'un point d'équilibre stable, il est nécessaire que la forme quadratique de l'énergie soit indiquée positive [150]. Les critères de stabilité sont satisfaits par nos valeurs calculées des constants élastiques, cela prouve la stabilité du HgSe pur

$$C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.7})$$

De plus, il est important d'évaluer les énergies de formation et de cohésion (E_f et E_{coh} respectivement) qui représentent la capacité d'un matériau solide à retrouver sa forme principale après avoir été dissocié en ses constituants [151]. E_f et E_{coh} sont calculés en utilisant les formules suivantes:

$$E_f = E_{Total}^{HgSe} - (E_{Bulk}^{Hg} + E_{Bulk}^{Se}) \quad (\text{III.8})$$

$$E_{coh} = E_{Total}^{HgSe} - (E_{iso}^{Hg} + E_{iso}^{Se}) \quad (\text{III.9})$$

Par ailleurs, pour l'étude de la dureté du matériau, les constants élastiques sont utilisés pour calculer les propriétés mécaniques, telles que le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et le rapport anisotrope (A). Le module de cisaillement est donné par la formule suivante pour les cristaux cubiques

$$G_H = \frac{G_\nu + G_R}{2} \quad (\text{III.10})$$

G_H est le module de cisaillement de Hill où :

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 2C_{44}}{5} \quad (\text{III.11})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.12})$$

Représente respectivement les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss. Le coefficient de Poisson est donné en termes du module de compressibilité B et du module de cisaillement G_H via :

$$\nu = \frac{3B - 2G_H}{2(3B + G_H)} \quad (\text{III.13})$$

Où B est exprimé comme :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.14})$$

B doit satisfaire la condition $C_{11} < B < C_{12}$. Enfin, le facteur anisotrope élastique A a une importance significative en science industrielle et est donné par :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.15})$$

Le Tableau 1 montre que le module de compressibilité B satisfait à sa condition et confirme la stabilité du HgSe. Le coefficient de Poisson de $\nu = 0,362$ est proche de la valeur $\nu = 0,25$, qui caractérise les matériaux ioniques [152-154]. Comme suggéré par Pugh [155], un matériau est ductile si le rapport $B/G_H > 1,75$. Par conséquent, nous déduisons que le HgSe pur dans sa structure ZB est considéré comme ionique, ductile et anisotrope, c'est-à-dire $A > 1$ [155-156]. Nos résultats servent de prédiction théorique qui pourrait orienter des études expérimentales.

La stabilité dynamique est également examinée en effectuant un calcul de dispersion des phonons à l'aide du code Phonopy [157]. Ce calcul indique que le HgSe est dynamiquement stable car il présente des modes de fréquence positive comme le montre la Figure 2. La différence substantielle de numéro atomique entre les deux atomes Hg et Se peut également être remarquée dans le spectre des phonons sous forme d'un écart de fréquence entre les branches acoustiques et optiques.

Tableau 1 Constante de maille calculée a_0 , module de compressibilité B_0 , constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G_H , coefficient de Poisson ν , rapport anisotrope A , rapport de Pugh B/G_H , énergie de formation E_f et énergie de cohésion E_{coh} pour le HgSe en structure ZB à l'équilibre.

	Nos calculs	Données expérimentales	Données théoriques
a_0 (Å)	6.2329	6.085 ^a , 6.074 ^b	6.271 ^c , 6.141 ^d
B_0 (GPa)	44.3814	57.6 ^b	44.7 ^c , 51.39 ^e
C_{11} (GPa)	55.1179	-	50.7 ^c , 60.8 ^f
C_{12} (GPa)	40.7240	-	43.7 ^c , 44.6 ^f
C_{44} (GPa)	34.8576	-	30.3 ^c
B	45.5219	-	-
G_H	15.2798	-	23.1 ^g
A	4.8434	-	5.25 ^g
ν	0.362	-	0.337 ^g
B/G_H	2.979	-	-
E_f (eV)	-0.442	-	-
E_{coh} (eV)	4.38	-	-

^aRef. [62], ^bRef. [158], ^cRef. [158], ^dRef. [51], ^eRef. [159], ^fRef. [160], ^gRef. [161]

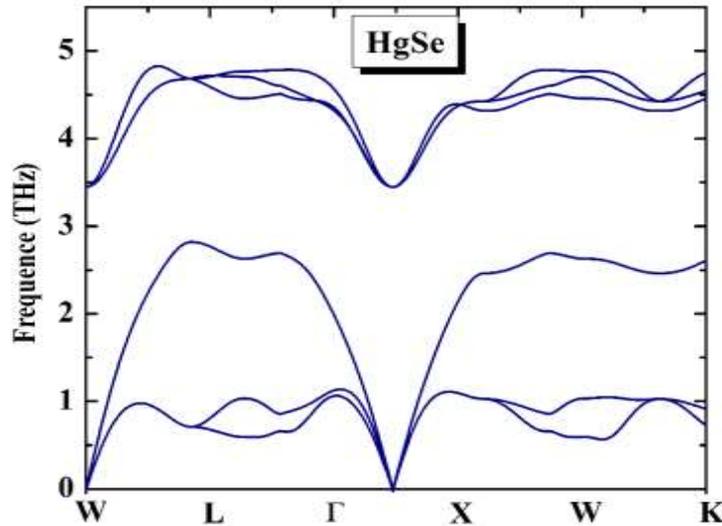


Figure 2 Courbes de dispersion des phonons pour le HgSe en structure ZB

De même, les propriétés structurales à l'état fondamental de $HgMn_xSe$ ($x = 0,058$ et $0,117$) sont déterminées en ajustant l'équation de Murnaghan aux données énergie-volume. En tenant compte de l'ordre magnétique, l'optimisation structurale est réalisée pour les deux configurations :

Ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Le Tableau 2 montre explicitement que HgMn_xSe est plus stable dans l'état FM que dans l'état AFM pour toutes les valeurs de x .

Tableau 2 Énergie totale ferromagnétique et antiferromagnétique ainsi que la différence entre ces deux énergies pour le HgSe dopé par Mn (i.e HgMn_xSe)

x	E_{ferro} (eV)	$E_{antiferro}$ (eV)	ΔE (meV)	Phase stable
0.058 $P_1(1/2,12/,1/2)$	-2436151.9837	-2436151.9811	2.6	Ferromagnétique
0.058 $P_2(3/4,3/4,3/4)$	-2436151.3367	-2436151.33401	2.69	Ferromagnétique
0.117 (P_1, P_2)	-2467712.3051	-2467712.30179	3.31	Ferromagnétique

Pour le HgSe dopé par Mn, l'ordre positif de la matrice rigide est essentiel pour évaluer le comportement mécanique en fonction des constants élastiques qui nous permettent de vérifier les conditions de stabilité physique. La constante de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 ainsi que les différentes constantes élastiques sont regroupés dans le Tableau 3. Il n'existe pas de travaux théoriques et expérimentaux antérieurs pour comparer nos résultats. Par conséquent, nos prédictions pourraient être confrontées à des travaux futurs.

À partir des données du Tableau 3, nous pouvons voir que a_0 , B_0 et B'_0 pour chacun des systèmes dopés dépendent à la fois de la concentration x et de la position des atomes de Mn dans la maille. Pour $x = 0,058$, nos résultats pour les paramètres de maille pour la position 1 (P_1) sont légèrement différents de la position 2 (P_2), probablement en raison de l'effet de la position du Mn similaire au module de compressibilité. Dans le cas de $x = 0,117$ (P_1, P_2), nous constatons que a_0 et B_0 sont en proportion inverse : l'insertion de Mn dans les sites vides (P_1, P_2) augmente la constante de maille. Cependant, le module de compressibilité diminue. Les constantes de rigidité élastique calculées C_{ij} révèlent que les trois systèmes dopés sont stables et respectent les conditions de stabilité élastique mentionnées ci-dessus. Le rapport de la résistance à la déformation élastique et de la résistance à la rupture B/G_H est élevé pour les trois composés, ce qui reflète leur nature ductile.

Tableau 3 Constante de maille calculée a_0 , module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B'_0 , constantes élastiques C_{ij} , module de cisaillement G_H , coefficient de Poisson ν , rapport anisotrope A et rapport de Pugh B/G_H pour le système dopé HgMn_xSe en structure ZB

	$\text{HgMn}_{0.058}\text{Se}$ (P ₁)	$\text{HgMn}_{0.058}\text{Se}$ (P ₂)	$\text{HgMn}_{0.117}\text{Se}$ (P ₁ ,P ₂)
a_0 (Å)	6.4430	6.4237	6.5046
B_0 (GPa)	40.1541	43.1613	41.8346
B'_0	4.2675	4.4874	4.8958
C_{11} (GPa)	46.5203	55.1557	56.3472
C_{12} (GPa)	37.0517	44.3997	42.8115
C_{44} (GPa)	23.5496	25.7455	27.2247
B	40.2079	47.985	47.3234
G_H	10.2036	11.3433	12.9605
A	4.974	4.7871	4.0226
ν	0.324	0.336	0.351
B/G_H	3.941	4.23	3.651

III. 6 Propriétés électroniques et magnétiques

Contrairement à certaines études récentes [51,62,158,161], notre calcul de propriétés électroniques est réalisé en utilisant l'approche GGA+U+mBJ. Afin d'obtenir des résultats plus précis, le couplage spin-orbite (SOC) est également appliqué. Cette correction relativiste est connue pour transformer efficacement les courants de charge en courants de spin et vice versa [85]. Comme mentionné dans la section précédente, la méthode GGA+U+mBJ avec SOC est la meilleure pour prédire la bande interdite du HgSe dopé. La Figure 3 présente la structure de bande de HgSe en structure ZB obtenue en utilisant la fonctionnelle GGA+mBJ avec et sans SOC.

Nous pouvons voir à partir de la structure de bande calculée sans SOC que la bande de type s Γ_1 (orbitale s) se situe en dessous des bandes de type p Γ_5 . L'introduction du SOC renforce l'inversion des bandes s - p au point Γ où la bande Γ_1 devient Γ_6 et les bandes dégénérées Γ_5 se scindent en états Γ_7 et Γ_8 . La bande de type s Hg- Γ_6 positionnée en dessous du niveau de Fermi E_F est profonde et entièrement occupée, tandis que les bandes de type p Γ_8 du Se sont partiellement occupées et confinées à l'énergie de Fermi, montrant un comportement semi-métallique. On

remarque que l'inversion des bandes s - p se produit uniquement autour du point Γ . La bande de type s Γ_6 se situe en dessous des bandes de type p Γ_8 avec une force d'inversion de bande $\mathbf{BIS} = \Delta E (\Gamma_6 - \Gamma_8) = -1,01 \text{ eV}$. Un faible gap d'énergie de 0,035 eV, un comportement semi-métallique et une valeur négative de la force d'inversion suggèrent un semi-métal topologique non trivial. Pour vérifier le comportement du composé HgSe, la densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) des états sont calculées pour obtenir plus d'informations sur la contribution des orbitales atomiques à la structure de bande. Les résultats sont représentés dans la Figure aux côtés de la structure de bande.

À partir de la TDOS, nous avons observé une densité insignifiante au niveau de Fermi. De plus, les contributions des atomes de Hg et de Se sont assez similaires. Pour identifier la contribution des orbitales atomiques, nous avons analysé les régions de bande de valence et de conduction du PDOS. On remarque que la contribution de Hg et Se est largement due aux orbitales $5d$ et $4p$, respectivement. Dans la région de la bande de valence et près du niveau de Fermi, l'orbitale $5d$ de Hg contribue fortement avec le $4p$ de Se. Autour de -5 eV, nous avons observé un pic modéré de l'orbitale $6s$ de Hg. Dans la région de la bande de conduction, la contribution majeure se fait à travers l'orbitale $4p$ de Se. Par conséquent, l'inversion de bande de HgSe est confirmée. La possibilité d'obtenir des états de surface robustes dont la polarisation de spin est préservée permet de fabriquer des lasers particulièrement insensibles aux défauts et améliore significativement l'efficacité de la mémoire telle que la mémoire à accès aléatoire magnétique (MRAM). [3,162].

Pour comprendre l'effet du dopage des atomes de Mn dans les sites interstitiels sur les propriétés électroniques de HgSe, nous avons calculé la structure de bande et la densité totale des états pour les spins majoritaire et minoritaire de HgMn_xSe et nous avons représenté les résultats dans la Figure 4. Toutes les concentrations de Mn ont été analysées dans le cadre de la fonctionnelle GGA+U+mBJ (SOC). Pour la concentration $x = 0,058$, nous avons constaté que $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ présente des caractéristiques topologiques avec des caractéristiques semi-métalliques aux positions (P_1 : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et (P_2 : $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$), comme illustré dans la Figure 4. Le SOC abaisse la dégénérescence pour former un faible gap au point Γ . De plus, l'inversion des bandes s - p est observée dans les deux cas, ce qui est courant dans les semi-métaux topologiques. Étant donné que l'état de surface supporte évidemment la condition de parité et, par conséquent, l'invariant topologique Z_2 ($Z_2 = 1$) [163-164]. Le nombre topologique Z_2 est caractérisé par la différence des nombres de Chern des états de spin-up et de spin-down modulo 2, qui peut être soit 0 (trivial) soit 1 (non trivial) comme proposé par Kane et Wele [165], l'écart d'énergie de bande de la première (P_1) et de la deuxième (P_2) position révèle que cette concentration est topologiquement protégée. La valeur négative de la force d'inversion $\Delta E = (\Gamma_6 - \Gamma_8) = -0,39$ et $-0,33$ eV pour P_1 et P_2 respectivement confirme un caractère non

trivial de $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$. Nous suggérons que $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ pour les deux positions se comporte comme un semi-métal topologique magnétique. Pour la deuxième concentration $x = 0,117$, qui comprend les deux positions (P_1, P_2), $\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ agit comme un conducteur. Aucun autre résultat similaire n'a été publié auparavant. Les écarts d'énergie de bande calculés dans le cadre de GGA+U+mBJ, y compris le SOC, sont présentés dans le Tableau 4.

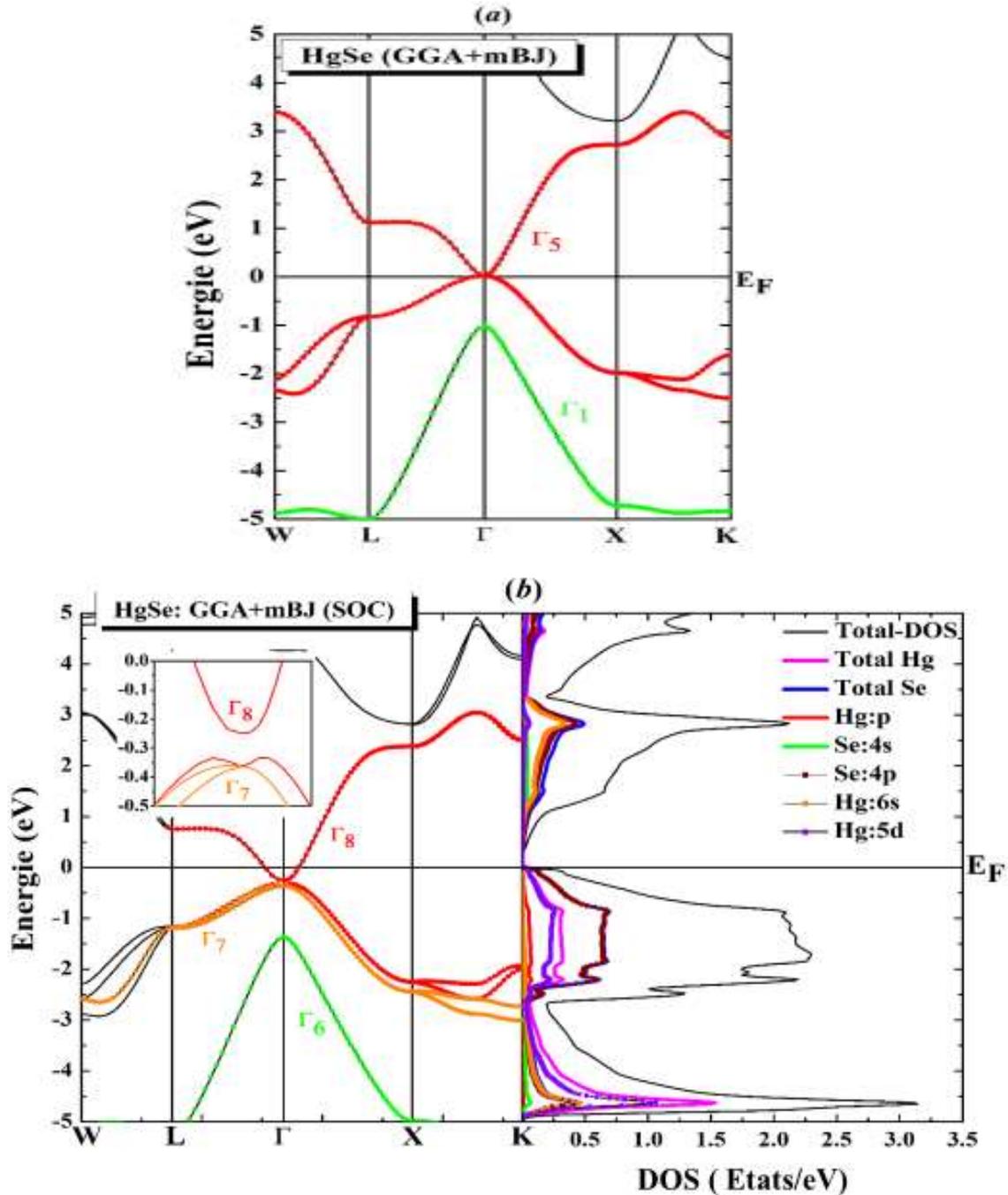


Figure 3 (a) Structure de bande électronique du HgSe pure obtenue en utilisant GGA+mBJ sans SOC. Les bandes rouges et vertes correspondent respectivement aux bandes de type p Γ_5 et aux bandes de type s Γ_1 . (b) Structure de bande avec la densité totale et partielle des états du HgSe avec l'inclusion du SOC. Le codage couleur est le suivant : rouge pour la bande Γ_8 , orange pour la bande Γ_7 et vert pour la bande Γ_6

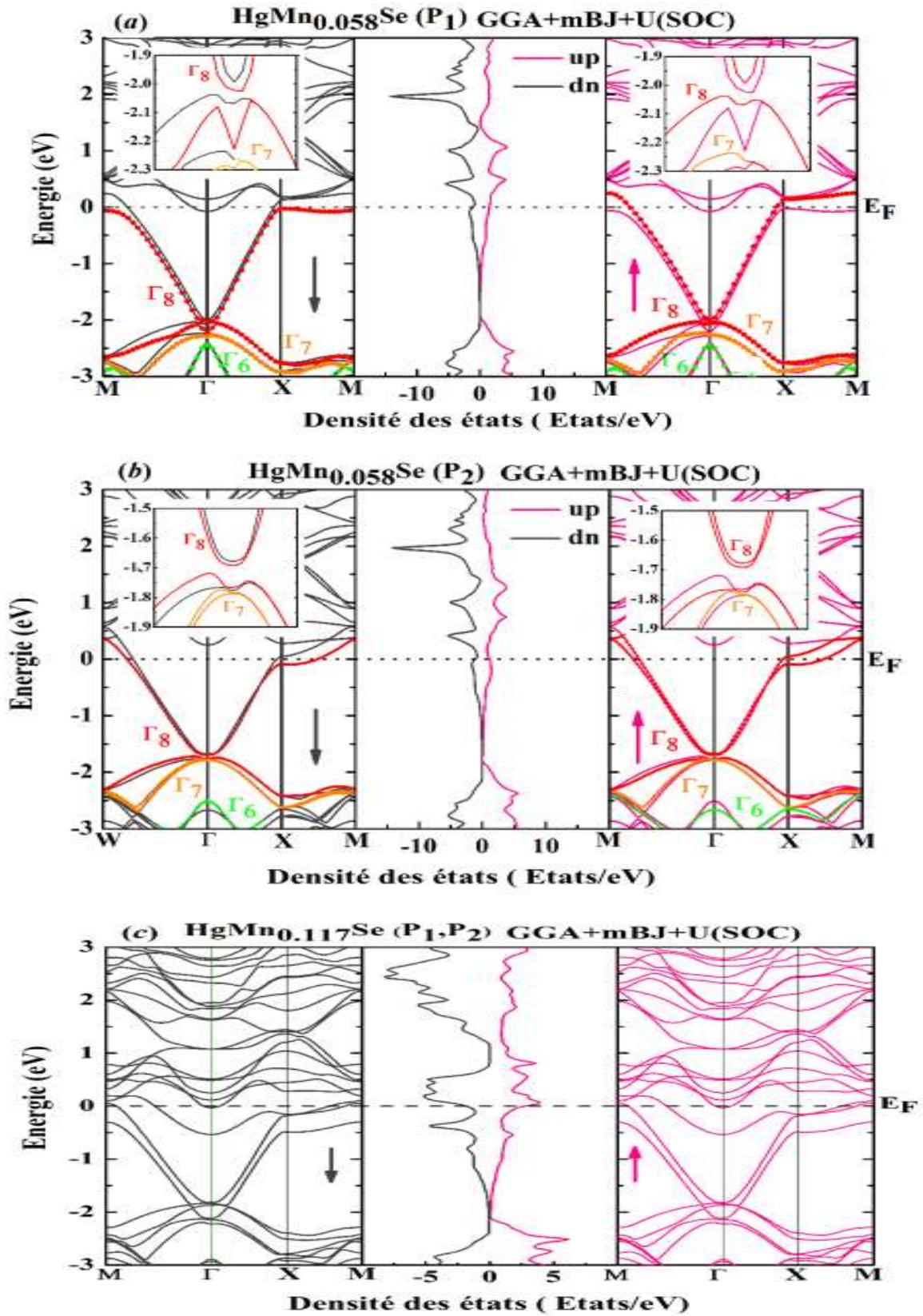


Figure 4 Structure de bande et densité totale des états de (a) HgMn_{0,058}Se (P₁), (b) HgMn_{0,058}Se (P₂) et (c) HgMn_{0,117}Se (P₁, P₂) en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ

Tableau 4 Écart d'énergie de bande calculé de HgSe, HgMn_{0,058}Se (P₁), HgMn_{0,058}Se (P₂) et HgMn_{0,117}Se (P₁, P₂) en utilisant l'approche fonctionnelle d'échange-corrélation GGA+U+mBJ .

Composé	Point de symétrie dans IBZ	Bande interdite (eV)				
		Nos calculs			Données Exp	Données The
		GGA(SOC)	GGA+U(SOC)	mBJ		
HgSe	$\Gamma-\Gamma$	0	-	0.035	0.024 ^a	0.01 ^b , 0.07 ^c
HgMn _{0,058} Se (P ₁)	$\Gamma-\Gamma$	-	0.04	0.048	-	-
HgMn _{0,058} Se (P ₂)	$\Gamma-\Gamma$	-	0.067	0.074	-	-
HgMn _{0,117} Se (P ₁ ,P ₂)	$\Gamma-\Gamma$	-	Metal	Metal	-	-

^aRef. [59], ^bRef. [161], ^cRef. [166]

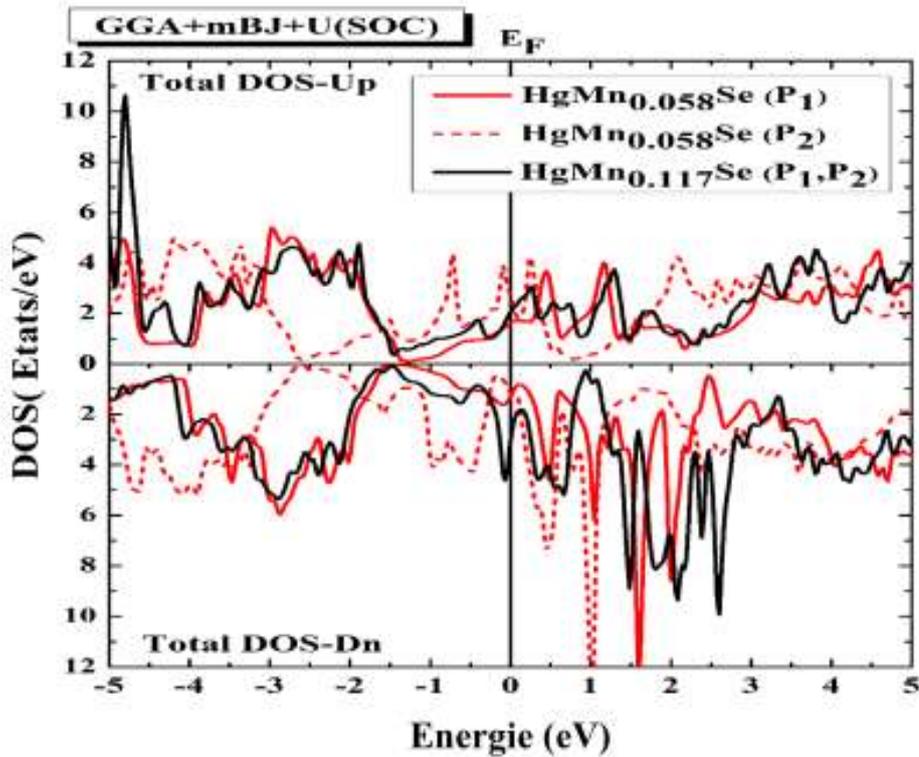


Figure 5 Densité totale des états polarisée en spin de HgMn_xSe en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre mBJ

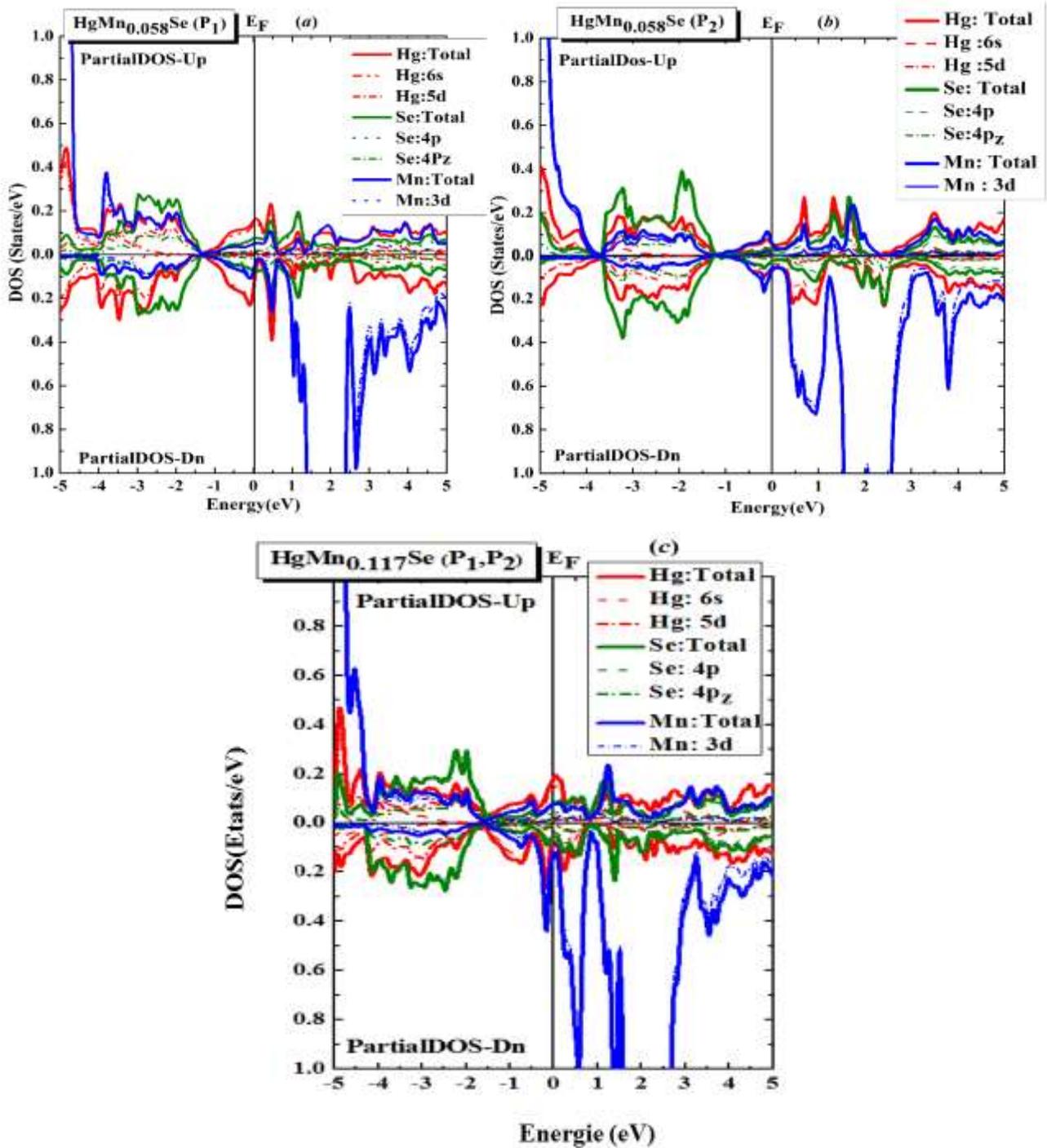


Figure 6 Densité partielle des états polarisée en spin de (a) HgMn_{0.058}Se (P₁), (b) HgMn_{0.058}Se (P₂) et (c) HgMn_{0.117}Se (P₁, P₂) en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ

La densité partielle des états pour les spins majoritaire et minoritaire de HgMn_{0.058}Se (P₁), HgMn_{0.058}Se (P₂) et HgMn_{0.117}Se (P₁, P₂) est présentée dans la Figure 6. Nous avons observé que presque toute la contribution de Hg provient de ses orbitales 5d et 6s, et elle est fortement intensifiée dans la région de la bande de valence. De plus, l'orbitale 4p de Se domine totalement

dans le système dopé HgMn_xSe . Dans la région du VBM, pour $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_1), nous pouvons affirmer que toute la contribution de Hg provient de son orbitale 5d dans l'intervalle d'énergie de -5 à -1,5 eV, tandis que de -1,5 à 0 eV, l'orbitale 6s est fortement dominante. L'orbitale 4p_z de l'atome de Se contribue également à cette région et domine dans l'intervalle de -3 à -1,5 eV. Dans la région du CBM et entre 0 et 1 eV, il est clair que la contribution substantielle de Se est due à son orbitale 4p, tandis qu'au-delà de 1 eV, une participation presque égale du 5d-Hg et du 4p-Se peut être observée. Pour $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_2), une contribution égale de 5d-Hg et de 4p-Se entre -5 et -1,5 eV est observée. De -1,5 jusqu'à 0 eV, il est clair que les contributions de Hg et Se diminuent. Cependant, 6s-Hg domine de manière significative. Dans la région du CBM, 6s-Hg et 4p-Se dominant dans la plage de 0 à 1,5eV, au-delà de laquelle nous pouvons observer une domination identique des orbitales de Hg et Se. Dans le cas de $\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ (P_1 , P_2), la contribution dans les régions ou la bande de valence et de conduction provient des orbitales combinés des atomes de Hg et Se.

En plus de cela, nous déterminons le moment magnétique interstitiel, résolu par atome et total pour le HgMn_xSe en structure ZB ($x = 0,058$ et $0,117$). Nos résultats sont regroupés dans le Tableau 5. Notamment, la contribution la plus importante au moment magnétique total provient des atomes de Mn et de la région interstitielle. Le moment magnétique résolu par atome (en unités de μ_B) est la combinaison des moments de spin (μ_S) et orbitaux (μ_L). Pour cette raison, l'orientation du moment magnétique d'un atome est indiquée par les signes positifs et négatifs des moments de spin partiels de chaque élément constituant le composé (Hg, Mn et Se dans notre cas). Nous notons que la force du couplage ferromagnétique diminue avec l'augmentation de la distance de dopage.

Tableau 5 Les moments magnétiques interstitiels (M_{int}), résolus par atome (M_{Hg} , M_{Mn} et M_{Se}) et total (M_{tot}) du HgSe dopé en Mn

	$M_{\text{int}} (\mu_B)$	$M_{\text{Hg}} (\mu_B)$	$M_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$M_{\text{Se}} (\mu_B)$	$M_{\text{tot}} (\mu_B)$
$\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_1)	0.46250	-0.01703	4.38803	0.003331	4.86683
$\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P_2)	0.51126	0.01603	4.44199	0.0481	5.01738
$\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ (P_1, P_2)	0.86172	-0.03951	8.73791	0.02752	9.58763

Il est clair que le magnétisme dans ce système dopé est généré par les impuretés de Mn. À cette fin, nous avons pu confirmer le comportement ferromagnétique en calculant la polarisation de spin P, définie par :

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \tag{III.16}$$

où $N \uparrow$ et $N \downarrow$ sont les densités des électrons majoritaires (spin vers le haut) et des électrons minoritaires (spin vers le bas) au niveau de Fermi. Les résultats pour chaque valeur de x sont regroupés dans le Tableau 6. Pour toutes les concentrations de Mn, nous avons pu observer que la polarisation augmente avec l'augmentation de la quantité de dopage et la réduction de la distance de dopage. À 11,7 % de Mn, nous avons obtenu une polarisation de spin de 85,23 %, ce qui est une valeur de polarisation souhaitable pour les dispositifs spintroniques.

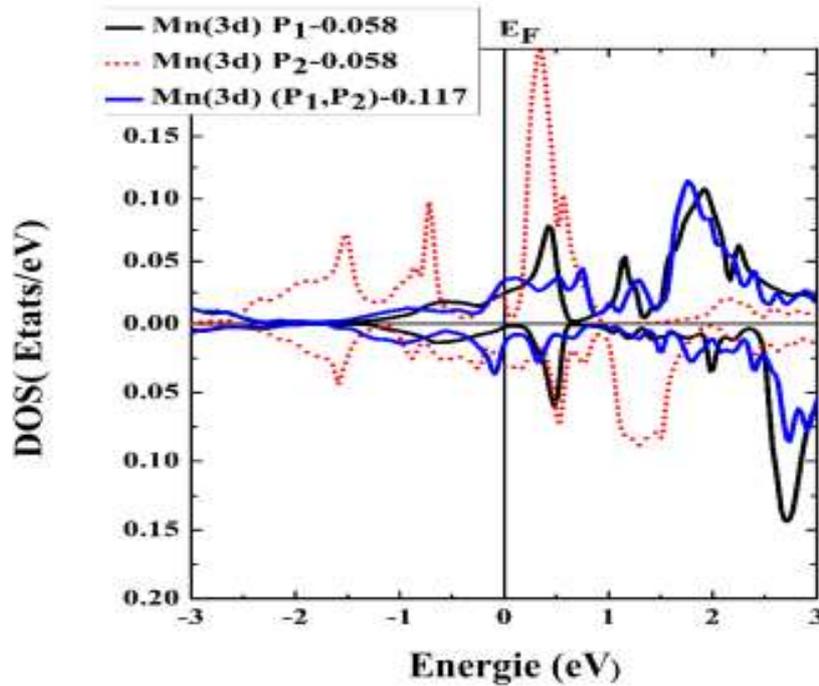


Figure 7 représente la DOS partielle de l'orbital 3d du Mn pour trois concentrations P_1 , P_2 et (P_1, P_2) de Mn en utilisant la fonctionnelle GGA+U(SOC) dans le cadre de mBJ.

Tableau 6 présente la polarisation de spin du $HgMn_xSe$ ($x = 0,058$ et $0,117$) pour chaque concentration de Mn.

x	P (%)
0.058 (P_1)	77.06
0.058 (P_2)	81.29
0.117 (P_1, P_2)	85.23

III.7 Propriétés optiques

III.7 a) Fonction diélectrique

Basés sur les propriétés électroniques de HgSe et de chaque spécimen de HgMn_xSe , plusieurs paramètres optiques, à savoir l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$, la réflectivité en incidence normale $R(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ sont dérivés de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ afin d'étudier la réponse optique aux phonons incidents. Les résultats sont présentés dans les figure 8-15. La fonction diélectrique complexe peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.17})$$

ici, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de $\varepsilon(\omega)$, respectivement. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la réponse diélectrique de HgMn_xSe ont été calculées dans la plage d'énergie entre 0 et 8 eV. Nous avons observé que la partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$ (spin up), atteint ses valeurs maximales 10,88, 6,38, 45,44, 59,15 à l'énergie du photon 0,14 eV, 0,014 eV, 0,04 eV et 0,04 eV pour **HgSe**, **HgMn_{0,058}Se (P₁)**, **HgMn_{0,058}Se(P₂)** et **HgMn_{0,117}Se (P₁, P₂)** respectivement, et diminue à un niveau nul à 5 eV, 10 eV, 0,40 eV et 0,54 eV, respectivement, comme indiqué dans la Figure 8.

Le même comportement est observé dans le panneau (spin down) sauf pour la concentration $x=0,058$ (P₁) dont le maximum est de 3,56 à l'énergie du photon 0,6 eV. Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ sont calculées et présentées dans le tableau 8. Nos valeurs calculées sont en accord avec les données théoriques et expérimentales antérieures [51,167]. Pour le HgMn_xSe , nous avons remarqué que $\varepsilon_1(\omega)$ pour $x = 0,058$ (P₁) est inférieure à la fois à $x = 0,058$ (P₂) et à $x = 0,117$ (P₁, P₂). Sa valeur est supérieure à 3,56 (spin down) et 6,38 (spin up), après nous avons observé une diminution significative près de 0 eV. Ce comportement d'epsilon-près-de-zéro de $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ (P₁) est une caractéristique intéressante pour de nombreuses applications photoniques, par exemple les diodes laser [167-171]. Pour des valeurs inférieures à zéro, le matériau se comporte comme un métal, tandis qu'il se comporte comme un matériau diélectrique au-dessus de zéro.

D'autres pics qui sont apparus sur la partie réelle de la réponse diélectrique sont interprétés par des transitions inter bandes directes du sommet des bandes de valence aux plus basses bandes de conduction. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ représente l'absorption du matériau, tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu. Dans notre cas, le matériau absorbe les UV. Notez que les spectres optiques représentés dans ces figures sont similaires avec des différences (la

position et la hauteur des pics) sauf pour la position P_1 . Le croisement zéro des courbes de la partie réelle de la fonction diélectrique signifie l'inexistence de diffusion. La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique est faible pour une concentration de 0,058 à la position ($P_1 : \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) car elle se trouve dans le volume où il y a une forte interaction, ce qui annule les oscillations, et l'inversion des bandes est moins représentative. En revanche, pour $x=0,058$ ($P_2 : \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) et $x=0,117$ (P_1, P_2), les oscillations sont importantes et montrent des transitions bien localisées.

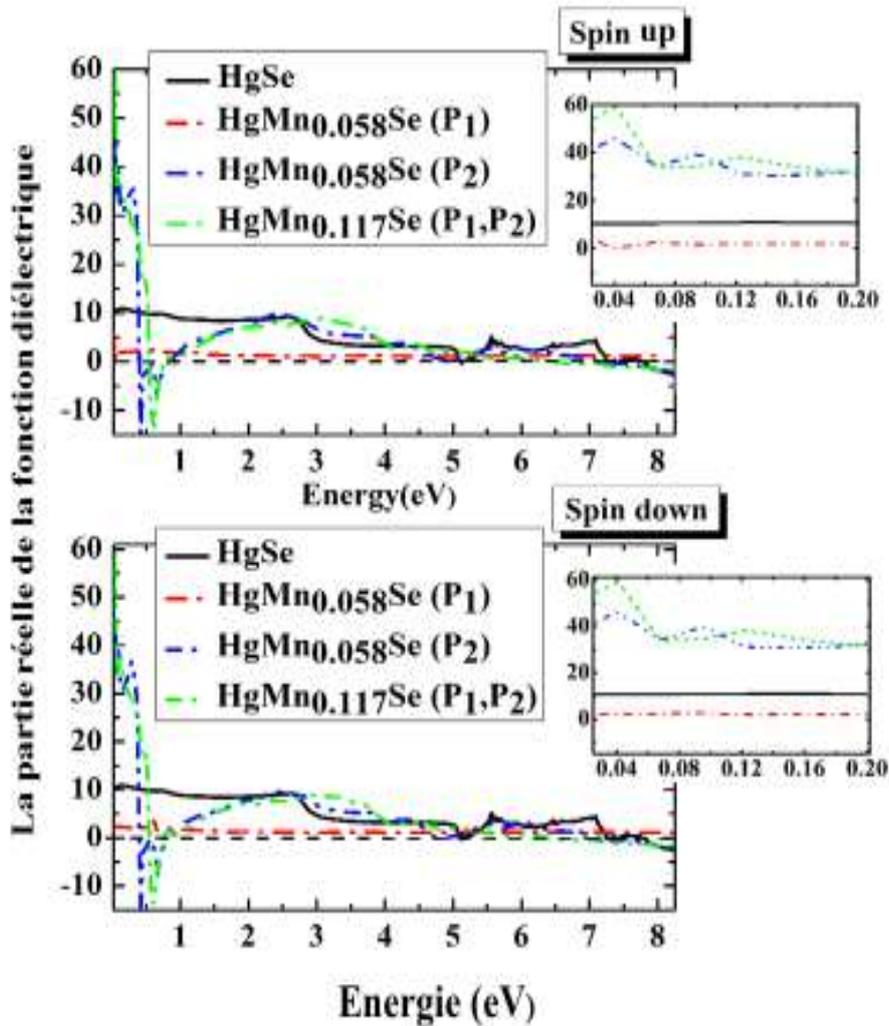


Figure 8 La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)

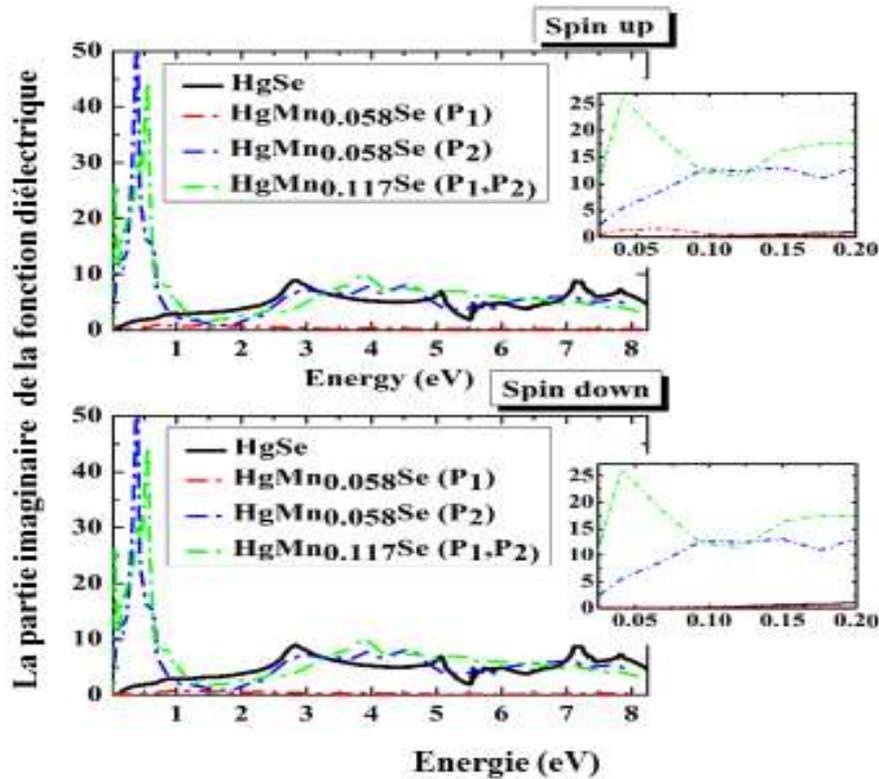


Figure 9 La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)

Comme illustré dans la Figure 9, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, le premier pic, qui est également le pic le plus élevé dans le graphique, a commencé à zéro et a atteint la valeur maximale de 9 à 2,85 eV, 1,56 à 0,06 eV, 63,21 à 0,38 eV et 43,7 à 0,57 eV pour $x = 0, 0,058$ (P₁), 0,058 (P₂) et 0,117 (P₁, P₂), respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures ellipsométriques et de réflectance [172-174]. Nous avons facilement déterminé l'écart fondamental à l'équilibre, qui correspond à un gap d'énergie très faible de l'ordre de 0,035, 0,048 et 0,074 eV pour $x = 0, 0,058$ (P₁), 0,058 (P₂) et 0,117 (P₁, P₂) respectivement, et le comportement métallique pour $x = 0,117$ (P₁, P₂). Pour HgMn_xSe , le spectre d'absorption à partir du bord d'absorption fondamental autour de 0-8 eV est interprété par des transitions interbandes directes. On peut observer sur les courbes que le nombre de pics nets aux énergies dépend de la position et de la concentration en Mn.

III.7 b) Coefficient d'absorption et bande interdite optiques

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ mesure l'amplitude à laquelle un matériau absorbe l'énergie des photons. Le coefficient d'absorption est lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant l'expression suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} k(\omega) \tag{III.18}$$

Ou $K(\omega)$ est le coefficient d'extension.

Le maximum de tous les pics de la courbe d'absorption est situé à 153 nm, 41 nm, 156 nm et 157 nm pour $x = 0, 0,058 P_1, 0,058 P_2$ et $0,117(P_1, P_2)$ respectivement. Selon les longueurs d'onde correspondantes de ces pics, on peut observer que ces matériaux sont de bon candidats pour le domaine de dispositifs optiques ultraviolets.

Comme le montre la Figure 10, l'absorption optique ne se produit pas à une énergie de photon nulle. Par conséquent, HgSe et $HgMn_xSe$ ont une bande interdite optique. La valeur maximale du coefficient d'absorption est de $1,723 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ pour $HgMn_{0,058}Se$ (P_1), et presque le même pic maximal est observé pour le HgSe pur, $HgMn_{0,058}Se$ (P_2) et $HgMn_{0,117}Se$ (P_1, P_2). Étant donné que nos composés présentent une bande interdite directe, il est nécessaire d'étudier la bande interdite optique à partir du coefficient d'absorption à travers l'équation suivante (19) et comme indiqué dans la Figure 11.

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (\text{III.19})$$

La bande interdite optique de HgSe diminue avec le dopage au métal de transition Mn, sauf pour $HgMn_{0,058}Se$ (P_1) où la bande interdite est d'environ 0,6 eV, proche de la bande interdite optique de HgSe. Les bandes interdites optiques sont extraites de la Figure 11 et regroupées dans le Tableau 7.

Tableau 7 Bande interdite optique de $HgMn_xSe$ ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)

Composés	$E_g(\text{eV}) \uparrow$	$E_g(\text{eV}) \downarrow$
HgSe	0.6195	0.6195
$HgMn_{0,058}Se$ (P_1)	0.6792	0.6847
$HgMn_{0,058}Se$ (P_2)	0.2612	0.2638
$HgMn_{0,117}Se$ (P_1, P_2)	0.2774	0.2829

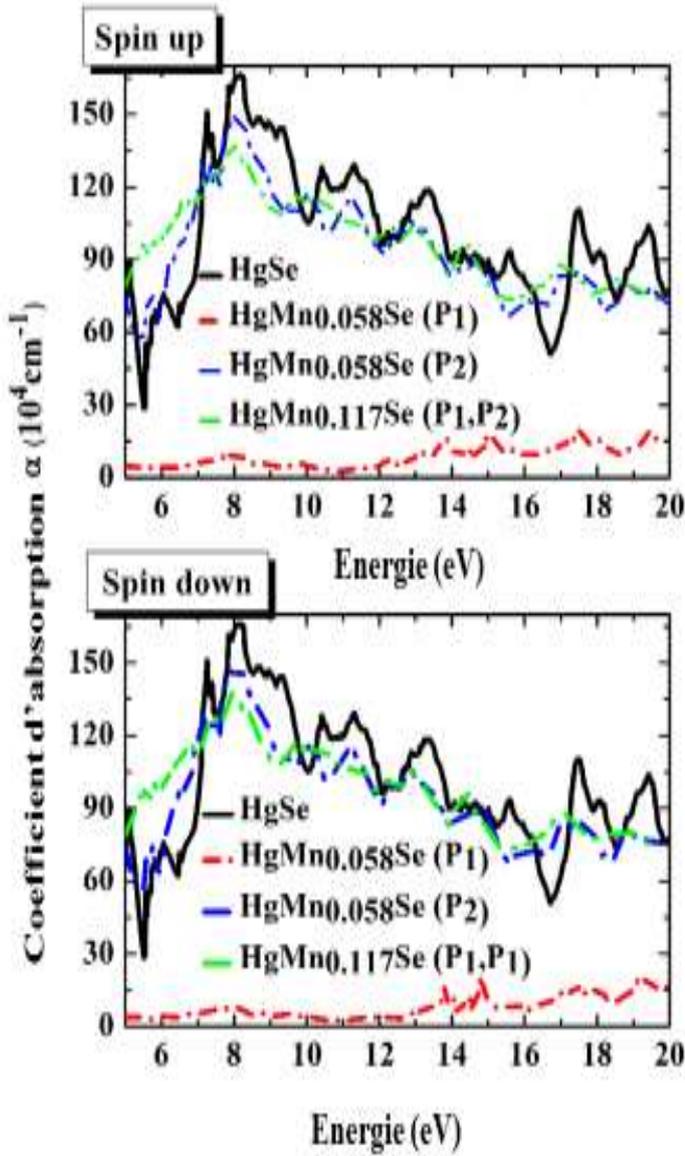


Figure 10 Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de HgMn_xSe (x = 0, 0,058 et 0,117) spin-up et spin-down

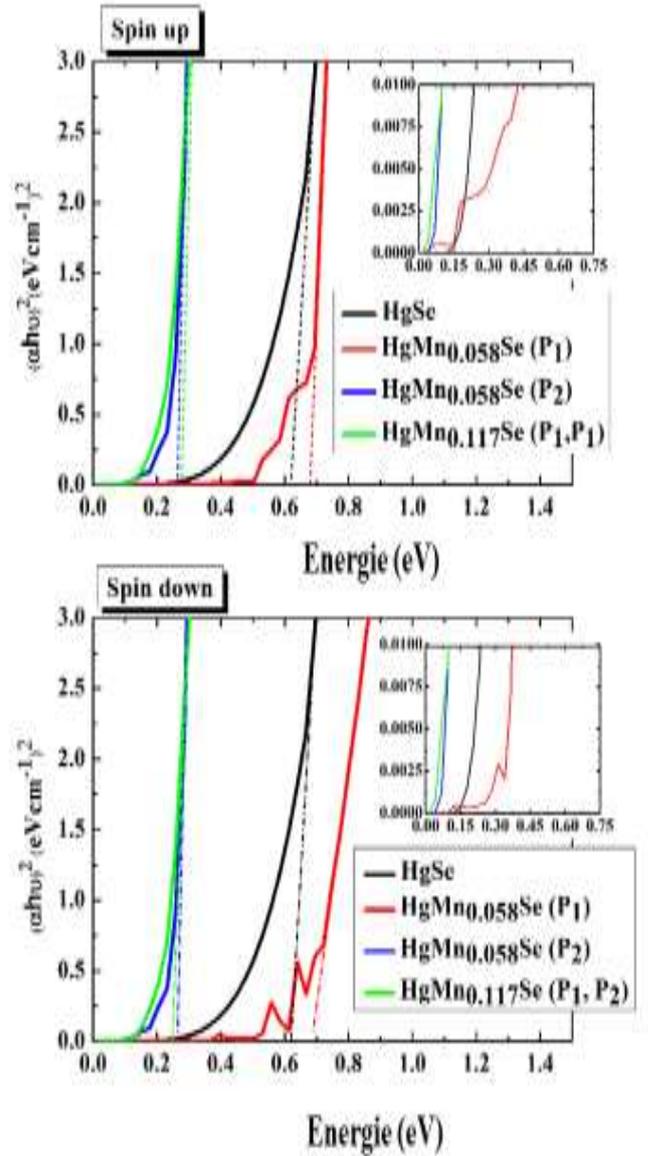


Figure 11 Bande interdite optique de HgMn_xSe (x = 0, 0,058 et 0,117) spin-up et spin-down

III.7 c) Indice de réfraction et coefficients d'extinction

Nous présentons l'indice de réfraction de HgMn_xSe (x = 0, 0,058 et 0,117) dans la Figure 12. L'indice de réfraction est lié à la partie réelle de la fonction diélectrique comme le montre l'équation 20 :

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.20})$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ est déterminé en utilisant l'expression suivante :

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III.21)$$

Sous les mêmes conditions de simulation avec l'introduction du SOC, l'indice de réfraction augmente avec la concentration de Mn de 3,22, 6,24 et 7,87 pour $x = 0, 0,058 P_2$ et 0,117 (P_1, P_2), sauf pour $x = 0,058 P_1$ où l'indice de réfraction est de 2,52, comme indiqué dans la figure 12.

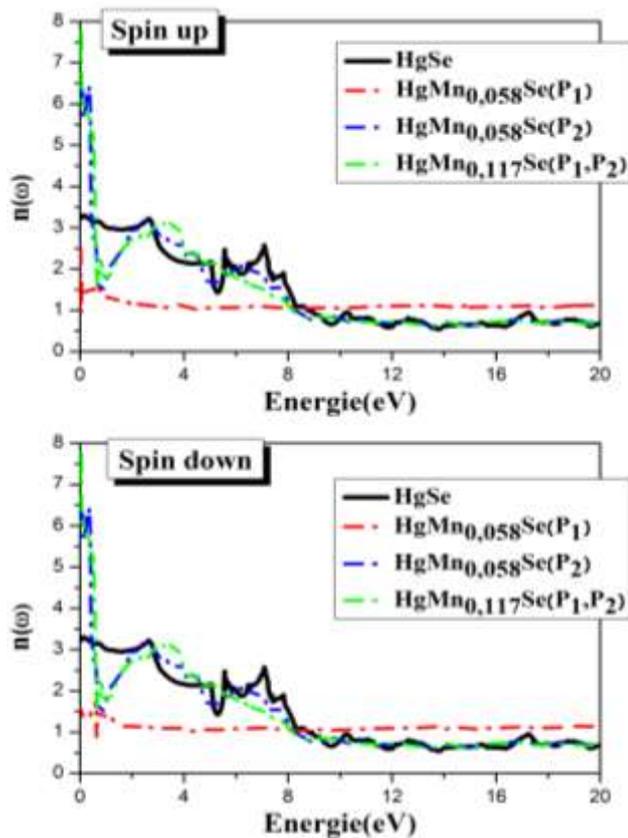


Figure 12 Indice de réfraction $n(\omega)$ spin-up et spin-down de $HgMn_xSe$ ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).

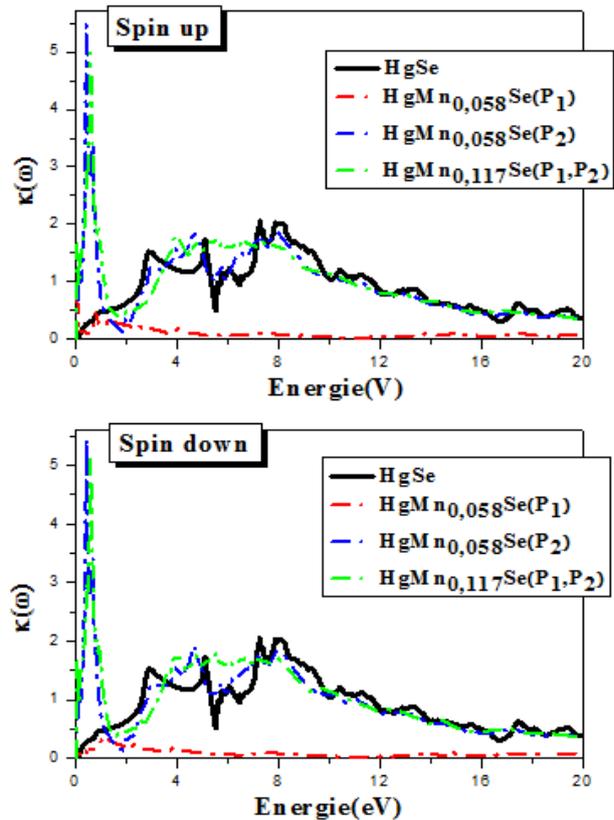


Figure 13 Coefficient d'extinction $K(\omega)$ spin-up et spin-down de $HgMn_xSe$ ($x = 0, 0,058$ et $0,117$).

Nous remarquons également qu'un matériau avec un coefficient d'extinction élevé montre une forte absorption de la lumière. La Figure 13 montre que $HgMn_{0,058}Se$ (P_1) et $HgMn_{0,117}Se$ (P_1, P_2) ont des valeurs énormes de $k(\omega)$ à de basses énergies allant de la région visible à la région UV.

III.7 d) Réflectivité et conductivité optique

Un autre paramètre important est la réflectivité R qui caractérise la partie de l'énergie réfléchiée à l'interface du solide et peut être déduite par l'indice de réfraction. En utilisant $n(\omega)$ et $k(\omega)$, la réflectivité en incidence normale $R(\omega)$ de chaque spécimen peut être déterminée en utilisant l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}. \quad (\text{III.22})$$

La Figure 14 montre le coefficient de réflexion en fonction de l'énergie des photons pour les composés HgSe et HgMn_xSe. La largeur des spectres de réflectivité est d'environ 20 eV. Cela est causé par la force de l'oscillateur entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette tendance est également visible dans la densité d'états de la Figure 4. De nombreux pics sont observés et augmentent en nombre et se déplacent en fonction de la position et de la concentration du dopant Mn dans HgSe.

Enfin, dans la Figure 15, nous présentons les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$ de chaque composé, en utilisant la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Nous avons calculé une gamme d'énergies entre 0 et 20 eV en utilisant la formule :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega). \quad (\text{III.23})$$

Les courbes de HgSe et HgMn_xSe présentent plusieurs pics correspondant aux excitations du plasmon en vrac, causées par des électrons passant de la bande de valence à la bande de conduction. La distribution des pics est similaire pour les concentrations $x = 0, P_2$ et (P_1, P_2) , sauf que P_1 est décalé vers des énergies élevées. Le point critique dans les spectres de $\varepsilon_2(\omega)$, $k(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ est l'énergie seuil où chacun de ces paramètres optiques initie sa réponse au rayonnement incident. Ces points sont regroupés dans le Tableau 8.

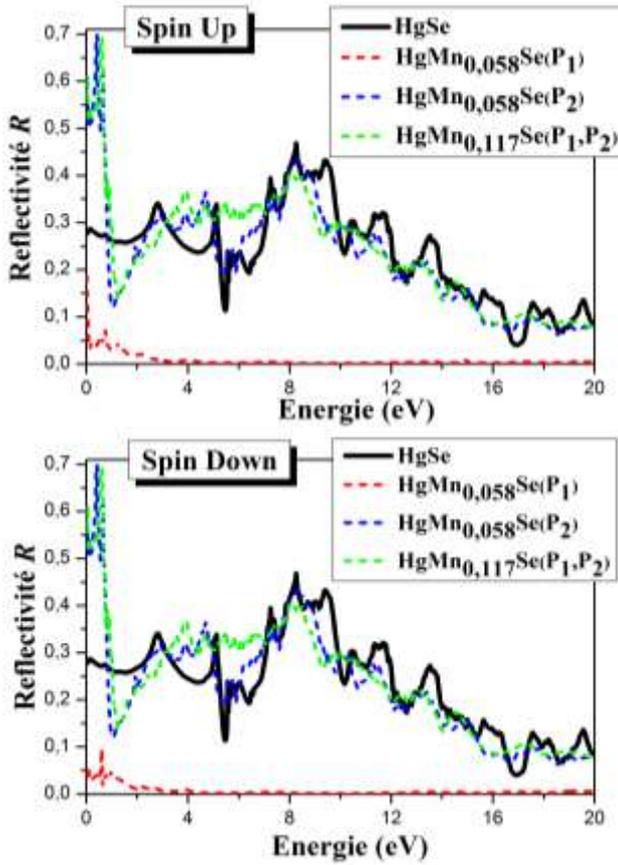


Figure 14 Réflectivité $R(\omega)$ de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)

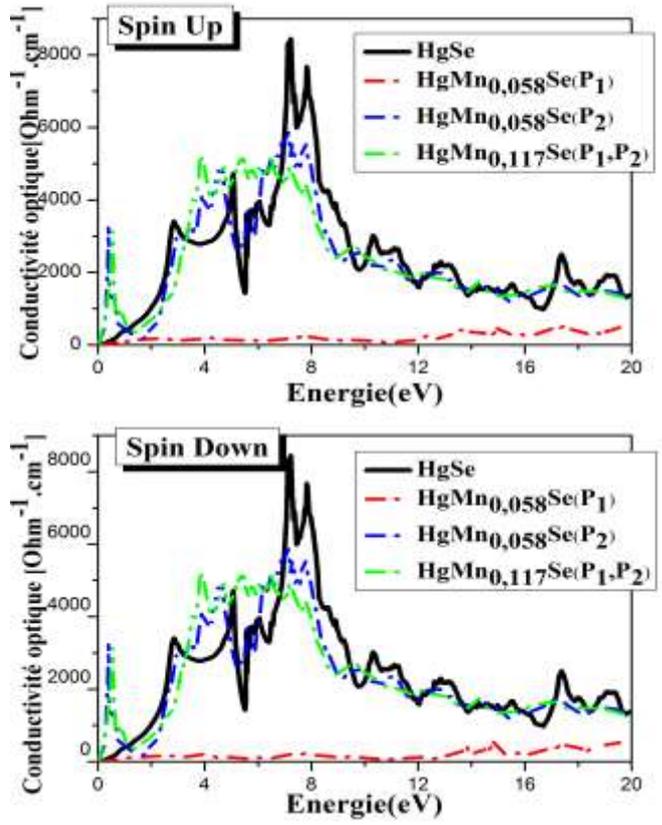


Figure 15 Conductivité optique $\sigma(\omega)$ de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$)

Tableau 8 Limites à fréquence nulle dans les courbes $\epsilon_1(\omega)$, $n(\omega)$ et $R(\omega)$ ainsi que les points critiques dans les courbes $\epsilon_2(\omega)$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ en utilisant le couplage spin-orbite (SOC).

Composés	Limite à fréquence nulle			Point critique (eV)			
	$\epsilon_1(0)/\epsilon_1(\infty)$	$n(0)$	$R(0)$	$\epsilon_2(\omega)$	$K(\omega)$	$\sigma(\omega)$	$\alpha(\omega)$
HgSe	10.476	3.22	0.277	0.068	0.05	0.204	0.285
$\text{HgMn}_{0.058}\text{Se} (P_1)$	6.382	2.52	0.1868	0.122	0.039	0.476	0.34
$\text{HgMn}_{0.058}\text{Se} (P_2)$	44.89	6.24	0.5492	0.014	0.025	0.146	0.149
$\text{HgMn}_{0.058}\text{Se} (P_1,P_2)$	57.82	7.87	0.6121	0.014	0.013	0.149	0.14

III.8 Conclusion

En utilisant des calculs de premiers principes, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de HgMn_xSe ($x = 0, 0,058$ et $0,117$). Les paramètres structuraux et élastiques ont révélé que le HgSe pur dans sa structure blende de zinc est ionique et a une nature ductile. De plus, la dispersion des phonons a montré qu'il est dynamiquement stable. Ce semimétal à bande interdite inversée maintient sa nature ductile même après avoir été dopé avec des atomes de Mn dans les inter-sites. De plus, la stabilité de l'état ferromagnétique a été étudiée. Nos résultats ont indiqué que l'aimantation est produite par le moment magnétique du Mn, qui varie de 4,38803 à 8,73791 pour $x = 0,058$ et $x = 0,117$, respectivement. L'inversion de bande induite par le SOC dans les structures de bande a indiqué un ordre de semimétal topologique non trivial pour le HgSe et un comportement topologique ferromagnétique pour le $\text{HgMn}_{0,058}\text{Se}$ et a ouvert une bande interdite locale autour de Γ aux positions P_1 et P_2 . Cependant, un comportement métallique a été rapporté pour le $\text{HgMn}_{0,117}\text{Se}$ (P_1, P_2). Ce dernier est caractérisé par une valeur de polarisation élevée de 85,23 % qui est utile pour les dispositifs spintroniques. L'analyse de TDOS et PDOS a amélioré l'hybridation entre les orbitales Hg-6s, Se-4p et Mn-3d qui sont responsables des propriétés du HgSe pur et du HgSe dopé au Mn près du niveau de Fermi. Les points critiques dans chacun des spectres $\varepsilon_2(\omega)$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ de HgMn_xSe avec une concentration x sont similaires à la nature de la variation de l'amplitude de la bande interdite inversée. De plus, l'utilisation des approches mBJ et du couplage spin-orbite (SOC) a permis une prédiction théorique précise des propriétés électroniques et optiques de HgMn_xSe .

Partie B

III.9 Propriétés optoélectroniques des doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$) à base des éléments II-VI

Sur la base de la littérature existante et des progrès récents dans ce domaine, cette partie représente une analyse complète des propriétés structurales, électroniques et optiques de composés $A_2CaB'O_6$ spécifiques ($A= Sr, Ba$) et ($B'= Cr, W$), en utilisant le cadre de calcul Wien2K. Pour mieux comprendre leurs propriétés, nous mettons en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en particulier la méthode des ondes planes linéarisées et augmentées (FP-LAPW). L'incorporation de l'approximation TB-mbJ améliore la précision de notre évaluation. Cette recherche exhaustive est menée dans le but principal de contribuer à l'amélioration continue des technologies et des sources d'énergie respectueuses de l'environnement. Notre étude vise à fournir des informations vitales qui pourraient potentiellement optimiser l' $A_2CaB'O_6$ pour améliorer les performances des outils optoélectroniques et des panneaux solaires. Cette initiative s'inscrit dans un objectif plus large visant à faire progresser la science des matériaux pour la création de solutions énergétiques durables et efficaces.

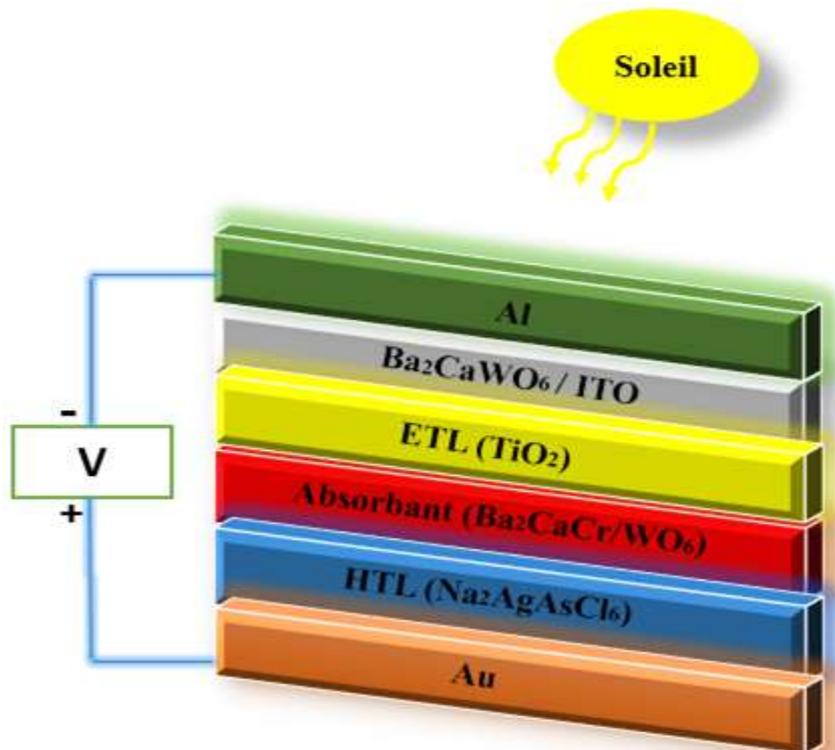


Figure 16 Conception architecturale des cellules solaires à double pérovskites

La figure ci-dessus propose une structure d'un dispositif photovoltaïque en utilisant des couches homogènes pour atteindre une efficacité optimale des cellules solaires. Dans cette structure, $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ est considérée comme une couche active, Ba_2CaWO_6 est utilisée à la place de la couche ITO, et le pérovskite double $\text{NA}_2\text{AgAsCl}_6$ [175] est utilisé comme couche de haute tension, avec un écart d'énergie similaire à celui de la couche CBTS. En outre, Ba_2CaWO_6 peut être utilisé comme couche active dans le développement de diodes électroluminescentes à lumière blanche (WLEDs), offrant une alternative coûteuse à des LEDs conventionnelles à base d' InGaN/GaN de haute valeur [176-177].

III.10 Méthodologie :

Dans la présente partie, nous nous concentrons à investiguer la stabilité structurale et les propriétés optoélectroniques des nouveaux oxydes de pérovskite doubles $\text{A}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) et ($\text{B}'=\text{Cr}, \text{W}$). L'implication de la méthode des ondes planes linéarisées et augmentées (FP-LAPW) est constamment soutenue dans nos calculs. L'optimisation des propriétés structurales a été réalisée en utilisant l'approche de l'approximation de gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). En revanche, pour la détermination de la structure électronique (structure en bandes, densité des états) et des propriétés optiques, nous avons employé l'approche de potentiel d'échange modifié Becke-Johnson (mBJ) récemment développée par Tran-Blaha (TB-mBJ) pour obtenir un accord meilleur entre l'expérience et la théorie. Dans cette partie, l'inclusion des effets de couplage spin-orbite (SOC) dans les calculs DFT est particulièrement critique pour les matériaux contenant des éléments lourds (W) pour obtenir une description quantitative précise de la structure électronique et des propriétés optiques.

Les structures cristallines des pérovskites doubles $\text{A}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ et $\text{B}'=\text{Cr}, \text{W}$) examinées dans cette étude, visualisées à l'aide du logiciel VESTA, présentent un arrangement cubique à faces centrées, comme illustré à la Fig. 17. Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225). Les positions atomiques spécifiques au sein du réseau cristallin sont définies comme suit : **Ba/Sr** réside sur le site (8c), avec des coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, **Ca** est positionné sur le site (4a), avec des coordonnées (0,0, 0,0, 0,0), **Cr/W** est situé sur le site (4b), avec des coordonnées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; et **O** occupe le site (24e), avec des coordonnées (ux, 0, 0).

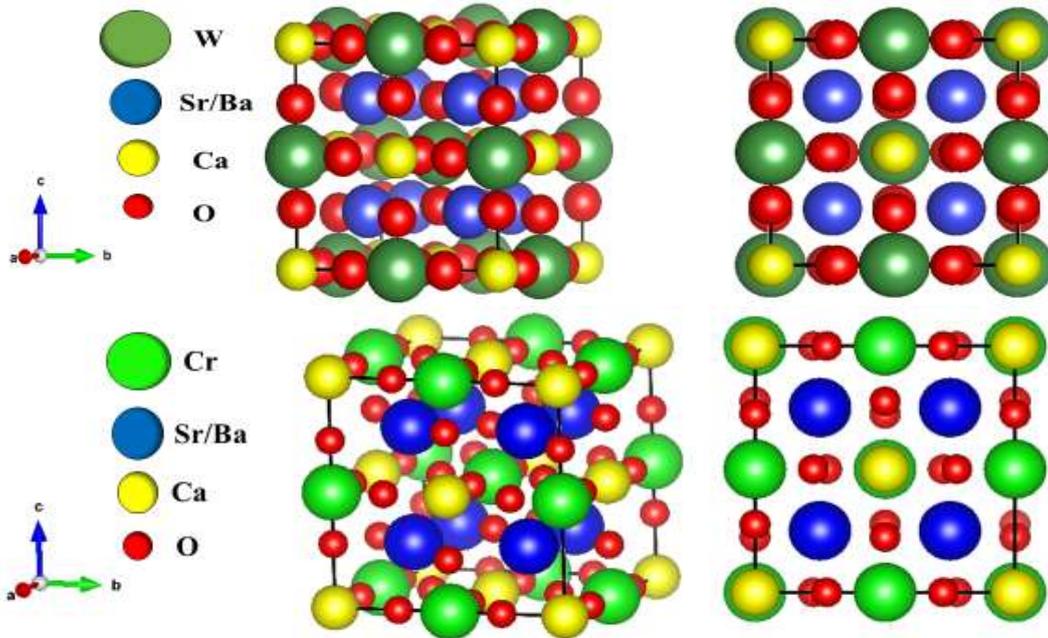


Figure 17 La structure cristalline de $A_2CaB'O_6$ ($A= Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)

Dans nos calculs, des rayons de Muffin-Tin (MT) ont été appliqués aux atomes de Ba, Sr, Ca, W et O, fixés respectivement à 2,5, 2,5, 2,4, 2,4 et 2,4 unités atomiques. La configuration électronique de valence est la suivante : Ba ([Xe]6s²), Sr ([Kr]5s²), Cr ([Ar]3d⁵ 4s¹), W ([Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s²) et O ([He] 2s² 2p⁴). Une énergie de séparation de **6,0 Ry** a été utilisée pour distinguer les états de cœur et de valence. La valeur de coupure des ondes planes $RMT \cdot K_{max} = 8$ a été choisie, tandis que la densité de charge a été développée en série de Fourier avec $G_{max} = 12$ (u.a.)⁻¹. Les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin (MT) sont développés avec un moment angulaire égal à $l_{max} = 10$, assurant la précision des calculs. Les calculs auto-cohérents pour ces matériaux ont été effectués avec une énergie de seuil de convergence totale fixée à **10⁻⁴ Ry**. De plus, un maillage de **10x10x10** points-k dans la zone de Brillouin a été employé pour calculer les propriétés optoélectroniques. Ces paramètres ont été soigneusement sélectionnés pour garantir l'exactitude et la fiabilité des résultats des calculs.

III.11 Les paramètres de stabilité et de la structure du système :

L'étude des propriétés structurales révèle leur cristallisation dans des structures cubiques caractérisées par le groupe d'espace Fm3m (225) comme le démontrent [178-182]. En utilisant l'approximation GGA, les paramètres de maille sont optimisés pour minimiser les énergies de déformation et induire une relaxation dans les structures. Notamment, le point de libération d'énergie

maximale au volume minimum est crucial pour élucider les paramètres de maille à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [148]. La plus petite énergie dans le graphique de l'énergie en fonction du volume de la Fig. 18 correspond à l'énergie fondamentale. L'énergie minimale représente les paramètres de maille de l'état fondamental des composés concernés à un volume optimisé. Les constantes de maille calculées a_0 pour Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 sont respectivement de **8,133 Å**, **8,343 Å**, **8,278** et **8,484**. L'augmentation observée du paramètre de maille lors du remplacement de Cr par des atomes de W peut être attribuée au plus grand rayon atomique, passant de 1,28 Å (Cr) à 1,35 Å (W). Cette augmentation de la taille cationique contribue à un allongement de la distance interatomique, réduisant la densité des solides et diminuant par la suite le module de compressibilité avec le remplacement de Sr par Ba . Dans l'ensemble, les résultats soutiennent les valeurs expérimentales précédentes [178,180,182] comme le montre le tableau 9.

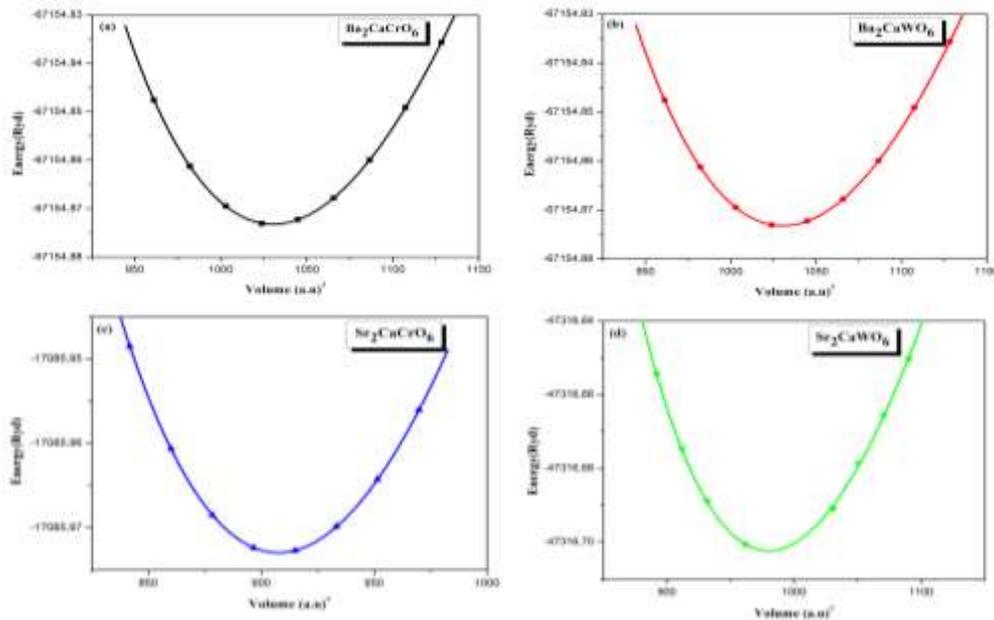


Figure 18 Variation de l'énergie totale du $A_2CaB'O_6$ ($A=Ba,Sr$) et ($B'=Cr, W$) en fonction du volume

Pour étudier la stabilité thermodynamique des matériaux considérés, l'énergie de formation est déterminée en utilisant la formule suivante [183]:

$$\Delta E_f = E_{Ba/Sr_2Ca(Cr/W)O_6} - (2E_{Ba/Sr} + E_{Ca} + E_{Cr/W} + 6E_O) \quad (III.23)$$

Les valeurs négatives de l'énergie de formation montrées dans la **Fig. 19** confirment la stabilité thermodynamique des structures de pérovskite double A_2CaBO_6 ($A = Sr, Ba$ et $B' = Cr, W$). Ce résultat est un facteur crucial pour déterminer la facilité avec laquelle ces matériaux peuvent être formés expérimentalement à partir de leurs éléments constitutifs.

Le facteur de tolérance (τ) et le facteur octaédrique (μ) sont des paramètres essentiels utilisés pour prédire la stabilité et la formation des structures de matériaux de pérovskite double. Ces facteurs sont définis par les formules suivantes [184] :

$$T_f = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_n + r_X)} \tag{III.24}$$

$$u = \frac{r_n}{r_X} \tag{III.25}$$

D'après des recherches antérieures, les pérovskites doubles stables ont généralement un facteur de tolérance dans la plage de 0,9 à 1,0, tandis que la plage optimale pour le facteur octaédrique est de $0,425 < \mu < 0,855$ [185,186]. Pour les pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$) étudiées, les valeurs calculées des facteurs de tolérance et octaédrique sont fournies dans la Fig. 20. Ces valeurs se situent dans les plages de stabilité établies, indiquant que les composés $A_2CaB'O_6$ ($A = Sr, Ba$ et $B' = Cr, W$) sont susceptibles d'adopter une structure pérovskite cubique stable.

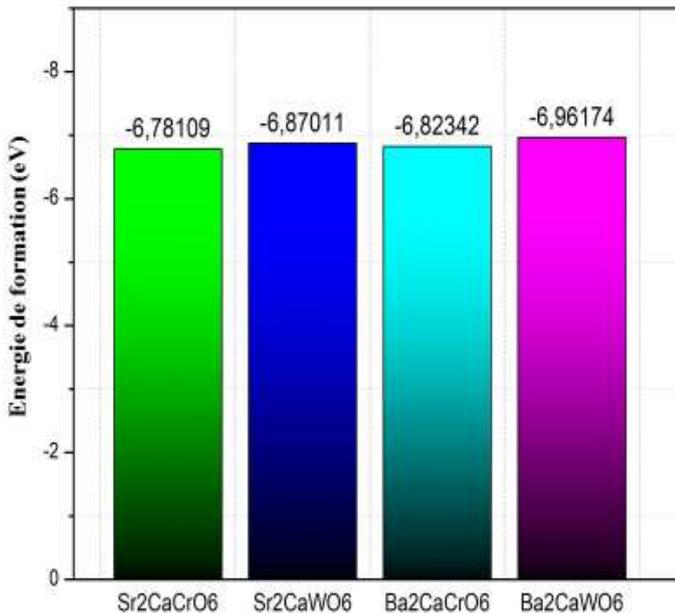


Figure 19 Représentation schématique de l'énergie de formation pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)

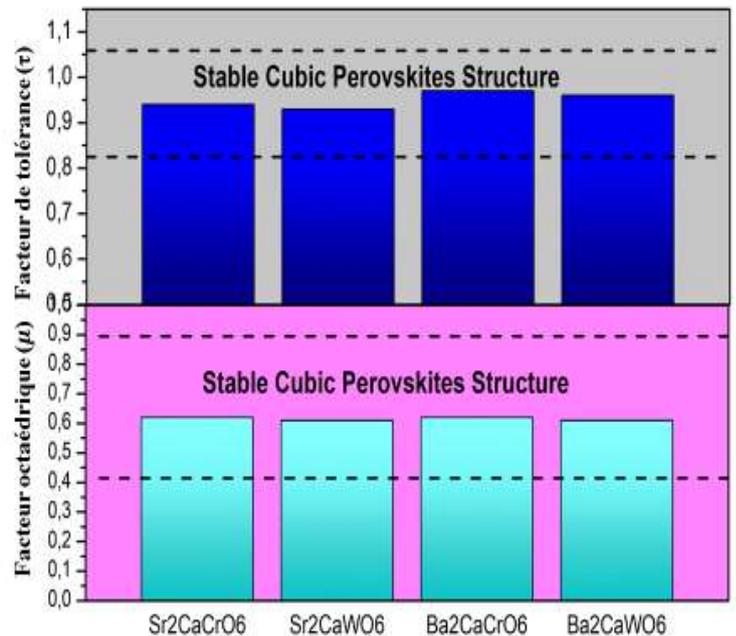


Figure 20 Représentation en diagramme du facteur de tolérance (τ) et du facteur octaédrique pour les pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)

Tableau 9 Les paramètres calculés pour les composés $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$) en structure cubique à l'équilibre.

Composés	a_0 (Å)	B'	B (GPa)	E_{min} (Ryd)	ΔE_f (Ry)	T_f	μ
Sr_2CaCrO_6	8.133	4.413	131.290	-17085.972943	-6.781092627	0.94	0.62
Sr_2CaWO_6	8.343	4.464	150.9868	-47316.702443	-6.870114977	0.93	0.61
	8.337 ^a						
Ba_2CaCrO_6	8.278	4.447	125.9226	-36924.114213	-6.823417432	0.97	0.62
Ba_2CaWO_6	8.484	4.792	141.5952	-67154.873207	-6.961736232	0.96	0.61
	8.380 ^b						

^aRef.[180], ^bRef.[182]

Nous avons examiné la stabilité dynamique des doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A = Sr, Ba$) et ($B' = Cr, W$) en calculant leurs fréquences de phonons à l'aide du logiciel phonopy [157] dans le cadre de l'approximation PBE-GGA. La Figure 21 présente les dispersions de phonons calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin pour nos quatre composés.

Il est communément admis que le spectre de phonons d'un solide cristallin est un aspect fondamental de ses propriétés vibratoires. Dans un cristal composé de N atomes, le spectre de phonons est caractérisé par $3N$ branches, dont trois sont classées comme modes acoustiques et $3(N-1)$ sont désignées comme modes optiques. Dans le cas de nos composés, la cellule unitaire primitive contient 10 atomes, et comme prévu, nous observons la présence de 30 branches de phonons, qui comprennent trois modes acoustiques et de 27 modes optiques [187].

L'analyse des spectres de phonons révèle que le composé Ba_2CaCrO_6 ne présente pas de fréquences négatives indiquant sa stabilité dynamique dans sa forme cristalline cubique. En revanche, pour les autres composés Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 et Ba_2CaWO_6 on distingue des fréquences imaginaires dans la zone de Brillouin, en particulier autour de points de haut symétrie. Ces fréquences indiquent une instabilité dynamique du réseau cristallin, suggérant que de petites perturbations peuvent induire des distorsions spontanées du réseau. Cependant, il est important de mentionner que l'existence de phonons 'mous' (fréquences proche de zéro) n'implique pas nécessairement une instabilité immédiate. Cela suggère plutôt une grande sensibilité du réseau aux conditions extérieures comme la température et la pression [188-189]. Bien que notre analyse théorique des courbes de dispersion des phonons nous permette de prédire une stabilité dynamique pour les double pérovskites $A_2CaB'O_6$ (où $A = Sr, Ba$ et $B' = Cr, W$), nos conclusions restent une suggestion qui nécessite une

validation expérimentale pour confirmer le comportement réel de ces matériaux dans des conditions réelles.

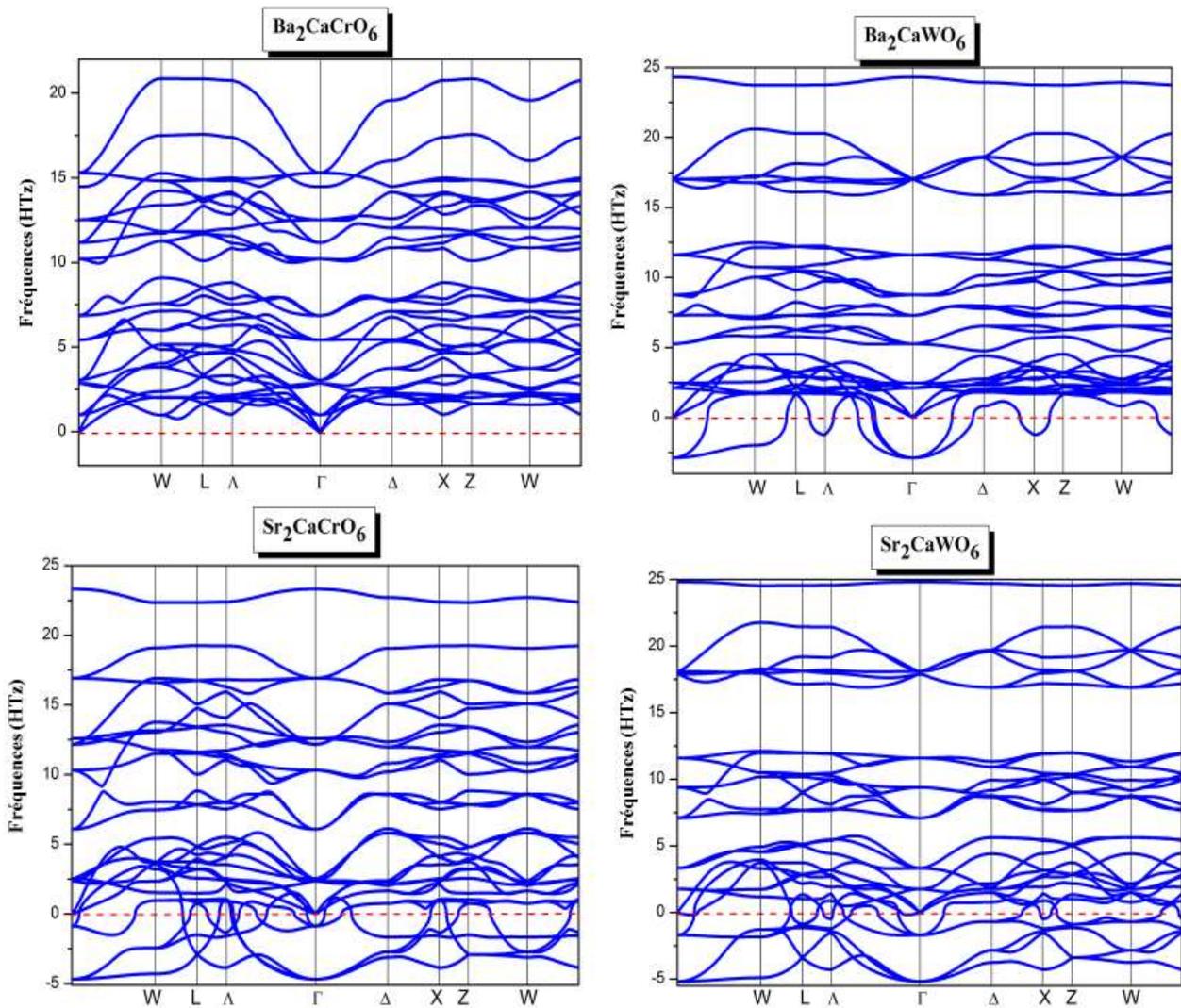


Figure 21 Courbe de dispersion de phonon pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$).

De plus, pour évaluer la stabilité mécanique, la ductilité et la résistance à la déformation des matériaux étudiés, les trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) des pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A= Sr, Ba$) et ($B'= Cr, W$), dans la structure cubique ont été calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA à 0 K et 0 GPa . Ces constants établissent la relation entre le comportement mécanique et dynamique du matériau et les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Les constantes élastiques dérivées (C_{ij}) satisfont aux critères de stabilité mécanique :

$$C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

Indiquant que les composés $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$) présentent une stabilité sous pression ambiante.

Tableau 10 Constantes élastiques calculées pour les matériaux à doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)

Perovskites	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Sr_2CaCrO_6	321.5779	98.2298	70.4713
Sr_2CaWO_6	248.8148	88.3793	55.9315
Ba_2CaCrO_6	325.8547	100.004	74.1321
Ba_2CaWO_6	248.8984	88.3462	55.6622

III.12 Propriétés optoélectroniques :

III.12 a) Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont très importantes dans les applications potentielles des matériaux pérovskites dans divers dispositifs optoélectroniques [190]. Les structures de bande (BS) des doubles pérovskites Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 sont illustrées dans la Figure 22 (a, b, c, d). La bande interdite calculée est trouvée être indirecte, avec le maximum de la bande de valence à Γ , et le minimum de la bande de conduction aux points X de la zone de Brillouin. La bande interdite pour Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 varie de 1,035 eV à 3.876 eV respectivement, tandis que pour Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 elle varie de 0,982eV à 3.817 eV pour différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces valeurs des énergies de gap rendent nos matériaux potentiellement bien adaptés aux applications technologiques, notamment aux cellules solaires, aux transistors et aux applications de LED blanches [191-195]. La précision de l'approximation GGA-PBE peut ne pas être suffisante pour ces composés en raison de la présence d'électrons d'état. Par conséquent, pour améliorer l'accord avec les observations expérimentales, nous avons appliqué le potentiel TB-mBJ (potentiel de Tran-Blaha modifié Becke-Johnson). Dans le tableau 11, les gaps de bande calculés de Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 en utilisant l'approximation du potentiel de Tran-Blaha modifié Becke Johnson (TB-mBJ) sont présentés pour comparaison avec les résultats rapportés en utilisant diverses techniques d'approximation. Ces résultats démontrent un excellent alignement des données théoriques et expérimentales [179, 196, 197, 198].

Il est intéressant de noter que ces calculs montrent que lorsque l'atome Cr remplace l'atome W et que Sr est remplacé par Ba, le gap de bande augmente et la force de liaison du noyau atomique aux électrons augmente, indiquant que les électrons de l'atome en position B' influencent principalement la bande de conduction. Il est bien connu que le gap de bande dépend fortement des

paramètres de maille et de l'électronégativité, cette tendance est attribuée à l'augmentation de la taille de l'atome de tungstène (W). Étant donné que la dégénérescence de bande est réduite lorsque nous incluons les interactions spin-orbite, on constate qu'avec le couplage spin-orbite, la précision des gaps de bande est considérablement augmentée.

Tableau 11 Écart d'énergie de bande calculé $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$, Sr_2CaWO_6 , $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ et Ba_2CaWO_6 en utilisant l'approche fonctionnelle d'échange-corrélation GG +mBJ .

Composés	Energie de gap (eV)	
	Nos calculs	Travaux antérieurs
$\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$	1.035	1.3 ^a (Theor.)
Sr_2CaWO_6	3.876	3.79, 3.51 ^b (Exp.) 3.48 ^c (Exp.) 3.01 ^d (Exp.) 3.04 ^a (Theor.)
$\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$	0.982	1.3 ^a (Theor.)
Ba_2CaWO_6	3.817	3.5 ^a (Theor.)

^aRef [179], ^bRef [196], ^cRef [197], ^dRef [198]

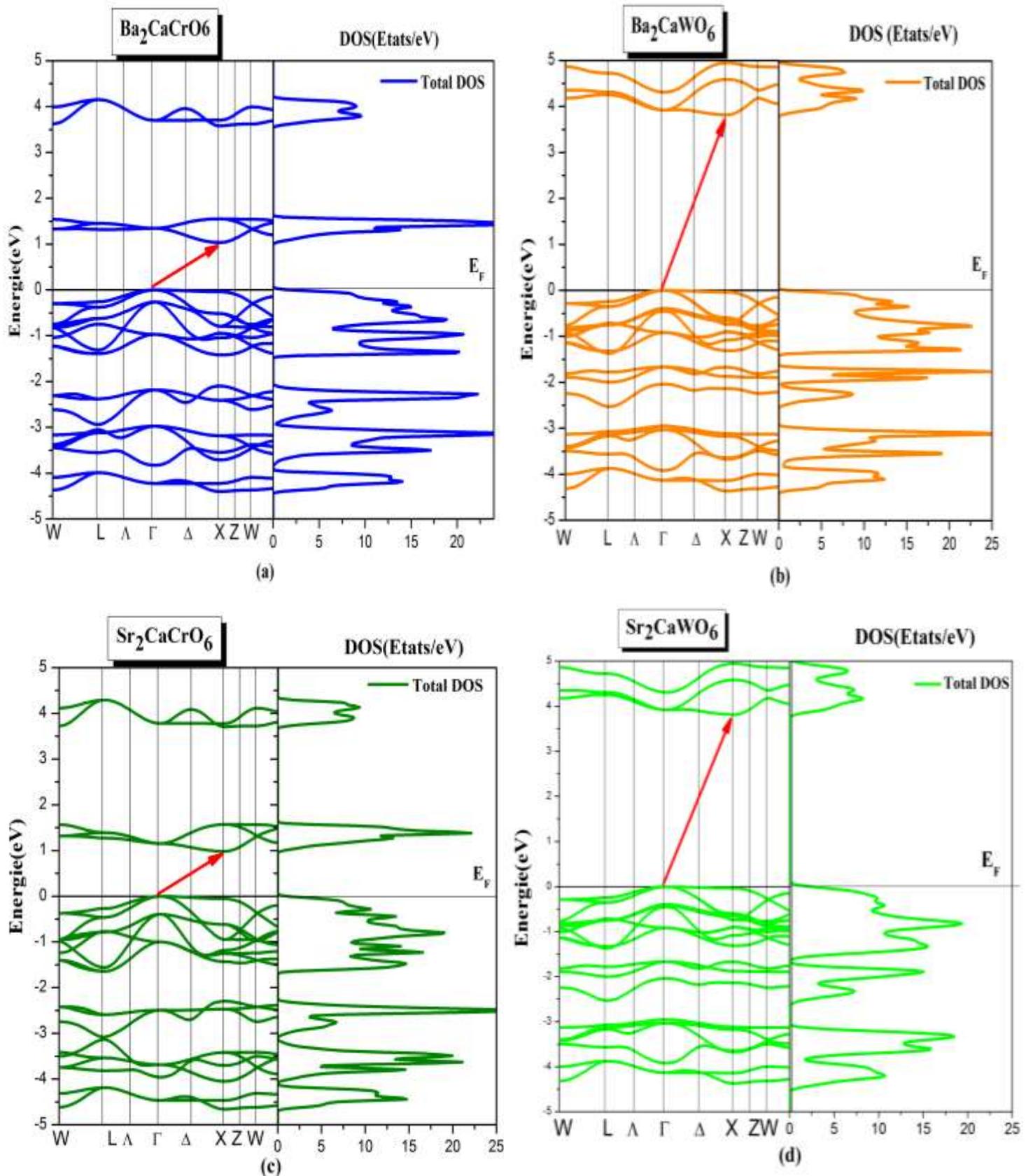


Figure 22 Structures de bandes des pérovskites (a) $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$, (b) Ba_2CaWO_6 , (c) $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$ et (d) Sr_2CaWO_6 calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

Pour obtenir des informations sur la contribution électronique aux bandes de valence et de conduction, la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) pour les oxydes de doubles pérovskites sont représentées dans la Figure 23. La TDOS illustre la contribution cumulative des états individuels dans les bandes de valence et de conduction de manière similaire aux structures de bande, ce qui confirme la fiabilité de nos propriétés électroniques. À travers la Fig. 22, la structure électronique de Ba_2CaCrO_6 et Sr_2CaCrO_6 montre que la bande de conduction est principalement façonnée par les états $3d-Cr$ et $2p-O$, tandis que les états $3d-Cr$ contribuent aux bandes de valence. De plus, dans la structure électronique de Ba_2CaWO_6 et Sr_2CaWO_6 , les états $5d-W$ et $2p-O$ jouent un rôle majeur dans l'influence de la formation des bandes de conduction, tandis que la bande de valence est principalement formée par des contributions substantielles des états $d-W$. Notamment, à la limite de la bande de valence, les contributions prédominantes proviennent des orbitales $2p-O$, $3d-Cr$ et $5d-W$, facilitant les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction lors de l'acquisition d'énergie. Nous avons constaté que nos résultats sont dans la limite de précision de la théorie DFT et sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. [197,198,199,200,201].

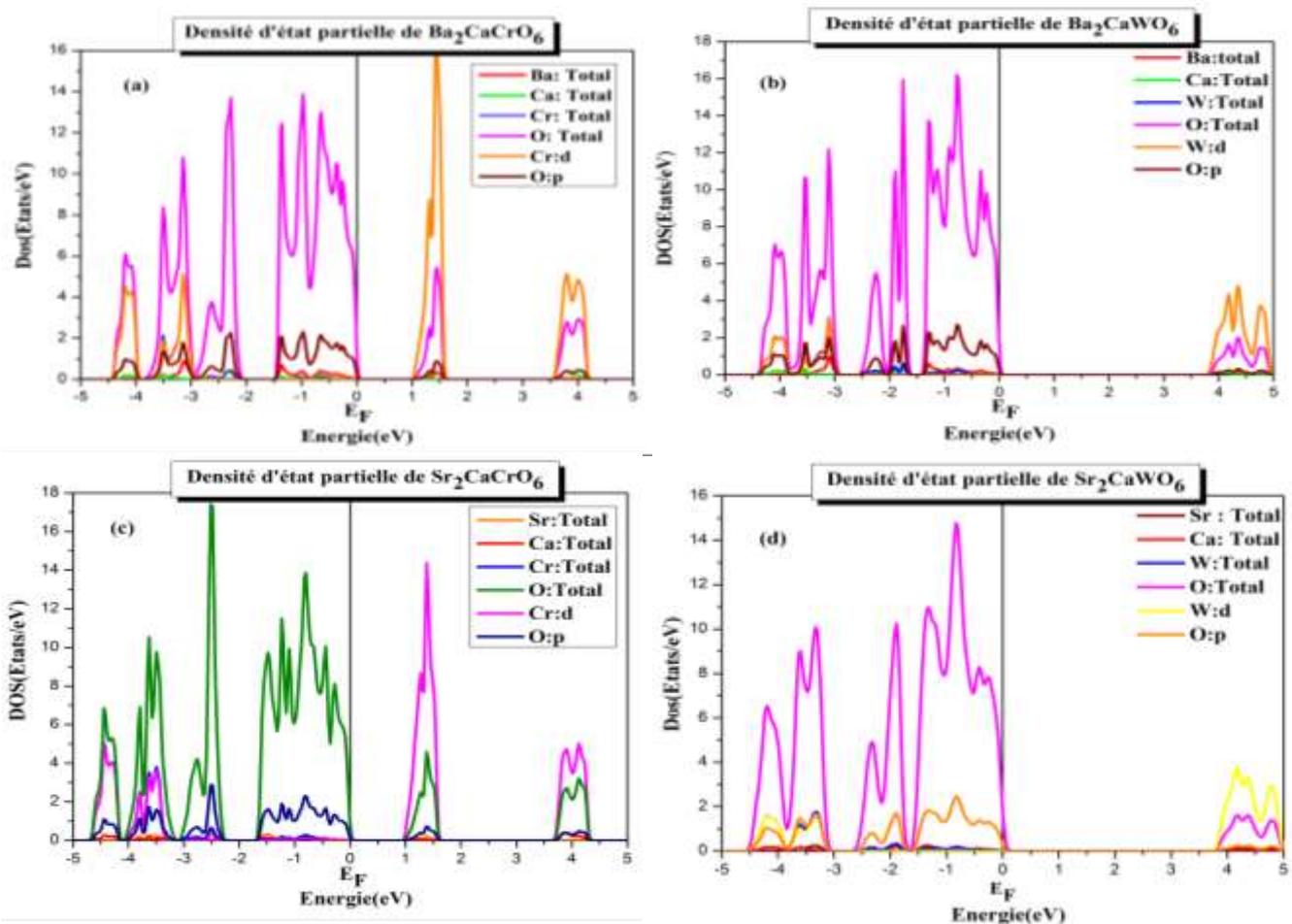


Figure 23 Densité d'état Totale et partielle TDOS ,PDOS pour les doubles pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A= Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$)

III.12 b) Propriétés optiques :

Les propriétés optiques jouent un rôle crucial dans la conception efficace des matériaux utilisés dans les cellules solaires. Ces propriétés dépendent de la fonction diélectrique (III.17) citée dans la première partie des résultats, qui explique comment les électrons à l'intérieur des matériaux solides réagissent au rayonnement électromagnétique.

La composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est essentielle pour la caractérisation du comportement optique des matériaux, en particulier en ce qui concerne les transitions interbandes et intrabande. Cette relation a été décrite dans [202] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{ij} \int \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{III.26})$$

où M est la matrice dipolaire, i et j sont les états initial et final, respectivement, f_i est la distribution de Fermi pour l'état i^{th} . La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du matériau et est donnée par la formule ci-dessous [203].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.27})$$

Dans cette section, nous entreprenons le calcul de diverses constantes optiques cruciales pour comprendre le comportement des matériaux pour les pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$) et ($B'=\text{Cr}; \text{W}$). Ces constantes incluent le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$. Elles peuvent être dérivées de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ par l'application des relations de Kramers-Kronig (K-K) [204,205]. Ces relations établissent une connexion fondamentale entre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, nous permettant d'extraire des informations optiques précieuses à partir de la réponse du matériau au rayonnement électromagnétique. Ces paramètres ont été calculés dans la plage d'énergie de 8 eV en utilisant l'approximation TB-mBJ.

La figure 24 (a,b) illustre à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe des pérovskites doubles A_2CaBO_6 ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$ et $B'=\text{Cr}, \text{W}$) pour la plage d'énergie des photons de 0 à 8 eV. Les valeurs de $\varepsilon_1(\omega)$ partent d'une limite fixe statique $\varepsilon_1(0)$ pour les quatre composés d'oxydes étudiés, qui est égale à 6,40577 pour $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$, 3,28968 pour Sr_2CaWO_6 , 6,65901 pour $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ et 3,50883 pour Ba_2CaWO_6 , comme résumé dans le tableau 12. Cette $\varepsilon_1(0)$ indique qu'il y a une polarisation même en l'absence de lumière incidente sur les

matériaux étudiés. On observe que les valeurs de la fonction diélectrique des substances sans tungstène sont élevées dans les régions visibles (1,59-1,70 eV). Ces valeurs deviennent plus courtes dans les régions ultraviolettes (4,34-7,85 eV), tandis que les matériaux avec du tungstène montrent des valeurs dans la région ultraviolette à (4,77-7,9 eV). Les valeurs de $\epsilon_1(\omega)$ restent positives dans la plage d'énergie de 0 à 8 eV, ce qui clarifie le comportement semi-conducteur des composés étudiés dans cette plage d'énergie [206], et montrent également une réflectance négligeable de la lumière et la capacité de se polariser en réponse à un champ électrique externe au sein du matériau.

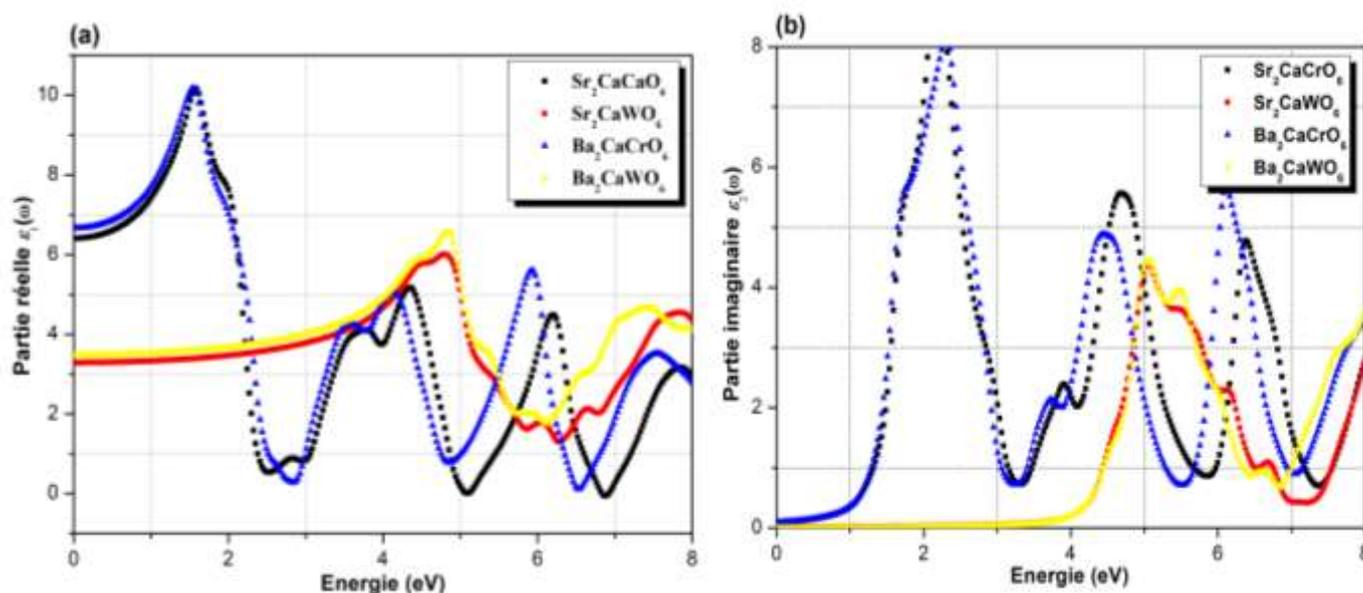


Figure 24 La fonction diélectrique : (a) réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour les pérovskites doubles $\text{A}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ (A=Sr, Ba) et (B'=Cr, W)

Tableau 12 Limites à fréquence nulle dans les courbes $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ et $R(0)$ en utilisant GGA-mBJ

Composés	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
$\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$	6.40577	2.53102	0.18802
Sr_2CaWO_6	3.28968	1.81375	0.08364
$\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$	6.65901	2.58057	0.19488
Ba_2CaWO_6	3.50883	1.87319	0.09236

De plus, les pics observés dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent à des transitions électroniques des bandes de valence vers les bandes de conduction ou trois pics principaux sont identifiés pour les compositions $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$, à savoir 9,20 à 2,19 eV, 5,56 à 4,69 eV et 4,77 à 6,38 eV, respectivement, tandis qu'un seul pic est trouvé pour les oxydes de pérovskite double Sr/ Ba_2CaWO_6 à 5,04 à 4,41 eV. La dépendance spectrale de la fonction diélectrique est similaire pour A_2CaBO_6 en raison de leur configuration électronique similaire, par

exemple, Ba ([Xe]6s²), Sr ([Kr]5s²) et Cr ([Ar]3d⁵ 4s¹ W ([[Xe] 4f14 5d4 6s2)). L'origine de ces pics peut être attribuée à des transitions électroniques interbandes dans la figure 19 (PDOS) entre les états 4p_O et 3d_{Cr}/4d_W occupés localisés dans la bande de valence et les états 5d_W et d_{Cr} inoccupés localisés dans la bande de conduction le long des directions de symétrie dans la zone de Brillouin (BZ).

En raison de ces pics, le composé Sr/Ba₂CaCrO₆ est considéré comme prometteur pour les applications de cellules solaires, tandis que la pérovskite Sr/Ba₂CaWO₆ présente un grand potentiel pour les applications dans la région UV [190,207]. Il est important de noter aussi que les deux parties ϵ_1 et ϵ_2 du double pérovskite Sr₂CaWO₆ sont similaires aux résultats expérimentales. [198]

Les spectres optiques en fonction de l'énergie des photons incidents des matériaux de pérovskites doubles A₂CaBO₆ (A=Sr, Ba et B' =Cr, W) sont représentés dans la Figure 25 (a). Il convient de noter que le coefficient d'absorption (α) pour les pérovskites étudiées reste nul en dessous des bords d'absorption. Le graphique montre le premier pic pour Sr₂CaCrO₆ et Ba₂CaCrO₆ entre [2,2–2,5 eV], indiquant que ces matériaux possèdent une forte capacité d'absorption de la lumière dans la région visible. À mesure que la valeur de l'énergie augmente, la valeur de la courbe d'absorption augmente également, avec une valeur maximale atteinte à environ ~ 4,8-6,6 eV, qui se situe dans la région UV du spectre électromagnétique. De plus, les matériaux Sr₂CaWO₆ et Ba₂CaWO₆ montrent une absorption remarquable dans la région UV, avec des valeurs maximales observées à [4,9–6,5 eV]. Nos résultats pour l'oxyde de double pérovskite Sr₂CaWO₆ sont en excellent accord avec les données expérimentales obtenues par Wang et al. [197] confirmant l'exactitude de nos résultats.

Ces matériaux offrent une grande diversité de caractéristiques optiques, ce qui en fait des candidats prometteurs pour une multitude d'applications. Les matériaux à bande interdite étroite (Ba/Sr₂CaCrO₆) (0,98 eV et 1,03 eV) présentent un potentiel pour les applications photovoltaïques, en particulier dans le développement de cellules solaires efficaces, en raison de leur capacité à absorber une large gamme de longueurs d'onde solaires dans la région visible [208,209]. D'autre part, les matériaux à bande interdite plus large (Ba/Sr₂CaWO₆) (3,87 eV et 3,93 eV) présentent des propriétés adaptées aux dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes (LED) et les photodétecteurs, en raison de leur transport de charge efficace et de leurs caractéristiques d'émission [175,210].

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un paramètre important dans la conception de dispositifs optoélectroniques. Il décrit également la propagation de la lumière à travers les matériaux [211].

Comme le montre la Fig. 25 (b), il est évident que la variation de l'indice de réfraction de $\text{Sr}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ (B=Cr et W) et $\text{Ba}_2\text{CaB}'\text{O}_6$ (B= Cr et W) avec l'énergie des photons de 0 à 8 eV est cohérente avec la tendance de la partie réelle de la fonction diélectrique. (voir Fig. 25 (a) et Fig. 24 (a)), en partant des valeurs statiques (voir le tableau 12).

Ces valeurs satisfont la relation entre l'indice de réfraction statique $n(\omega)$ et la constante diélectrique statique par $n(\mathbf{0}) = \sqrt{(\epsilon_1(\mathbf{0}))}$ [212]. Les résultats de $n(0)$ sont affichés dans le tableau 12. De plus, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ montre un motif analogue à $\epsilon_2(\omega)$ et a la même signification, fournissant des informations précieuses sur les caractéristiques de l'absorption de la lumière. Les graphiques du coefficient d'extinction pour les quatre composés sont tracés dans la Fig. 24 (c).

Les premières valeurs de pic pour $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ sont observées à 1,61 eV et 1,56 eV dans la région visible, suivies d'autres pics de 4,42 à 6,27 eV dans la région UV. En revanche, les premiers pics pour Sr_2CaWO_6 et Ba_2CaWO_6 se situent dans la plage d'énergie UV à 4,85 eV. Plus précisément, dans la plage d'énergie des photons de 0 à 8 eV, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de l'oxyde de pérovskite double Sr_2CaBO_6 (B=Cr et W) et Ba_2CaBO_6 (B= Cr et W) sont toujours significativement supérieurs à 1, indiquant une forte capacité d'absorption de la lumière dans les plages visible-UV. Les résultats pour $n(\omega)$ et $k(\omega)$ ressemblent étroitement à ceux obtenus par Qi Dai et al [213].

La Fig. 25 (d) affiche les spectres du coefficient de réflexion $R(\omega)$ pour les quatre composés de pérovskite étudiés. Comme illustré, la partie statique de la réflectivité $R(\omega)$ est de 0,18802, 0,08364, 0,19488 et 0,09236 pour $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$, Sr_2CaWO_6 , $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ et Ba_2CaWO_6 , respectivement. Les faibles valeurs réfléchives, toujours inférieures à 0,35, indiquent que nos matériaux ont une bonne capacité d'absorption de la lumière dans la plage d'énergie de 0 à 8 eV. Une absorption efficace de la lumière est très importante pour une photocatalyse efficace, car elle garantit que davantage de photons contribuent à la génération de porteurs de charge (paires électron-trou) [214]. Ce résultat est également soutenu par la partie réelle de la fonction diélectrique

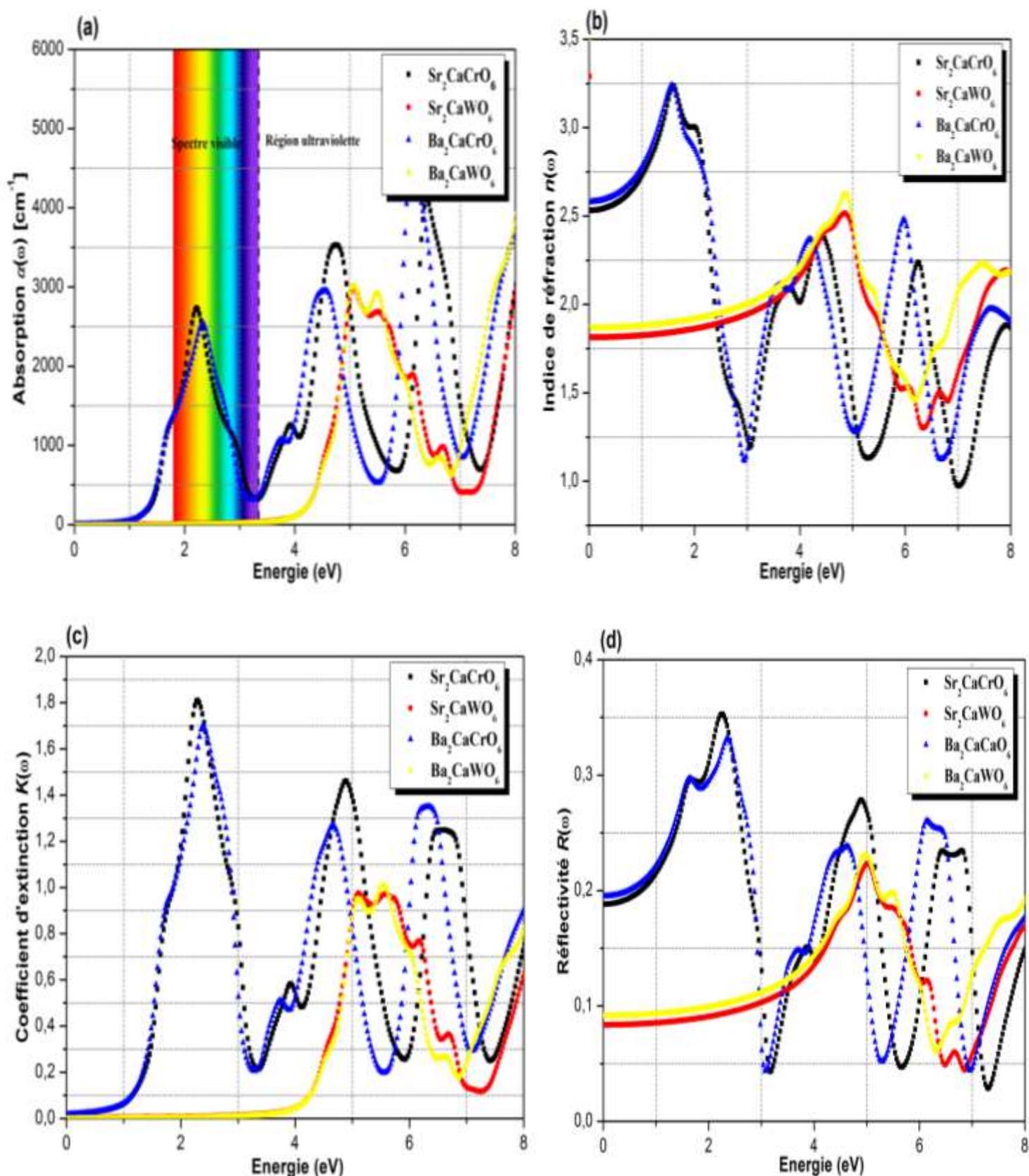


Figure 25 . Constantes optiques calculées : (a) Coefficient d'absorption, (b) Indice de réfraction, (c) Coefficient d'extinction et (d) Réflectivité $R(\omega)$ pour les double pérovskites $A_2CaB'O_6$ ($A = Sr, Ba$) et ($B' = Cr, W$).

III.13 Conclusion

En résumé, nous avons exploré les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des pérovskites doubles $A_2CaB'O_6$ ($A=Sr, Ba$) et ($B'=Cr, W$). Ces calculs ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW avec les approximations contemporaines GGA-mBJ et SOC.

Notre étude confirme la stabilité structurale de ces pérovskites dans leur structure cristalline cubique sur la base de l'analyse de l'énergie de formation et du facteur de tolérance aussi nous avons prouvé les conditions de stabilité mécanique et dynamique. L'analyse de la structure de bande électronique a révélé des valeurs de bande interdite 1.035 eV, 3.879 eV, 0.982 eV et 3.817 eV pour Sr_2CaCrO_6 , Sr_2CaWO_6 , Ba_2CaCrO_6 et Ba_2CaWO_6 respectivement, mettant en évidence un caractère de bande interdite indirecte le long de la direction Γ -X.

En ce qui concerne les constantes optiques, elles ont également été déterminées et discutées dans la plage d'énergie des photons incidents de [0-8 eV]. Ces nouveaux matériaux ont démontré une absorption significative de la lumière visible et du spectre UV.

Les nouvelles doubles pérovskites (Ba_2CaCrO_6 et Sr_2CaCrO_6) trouvent leurs applications en tant qu'absorbeurs de lumière dans les technologies de cellules solaires tandis que (Ba_2CaWO_6 et Sr_2CaWO_6) sont bons dans pour une utilisation dans des applications liées aux émissions de la lumière (les PeLEDs diodes émettrices de la lumière à pérovskites). Cela en fait des candidats exceptionnellement prometteurs pour les futurs systèmes d'énergie verte.

Conclusion Générale

*-Je pense donc je suis –
René Descartes*

Ce travail de thèse porte sur un sujet de recherche théorique qui détermine les différentes propriétés physiques des composés II-VI, en vue de leur intégration dans les dispositifs de l'électronique de spin et de l'optoélectronique. Pour cela, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au dopage interstitiel du sélénure de mercure HgSe avec le Manganèse (Mn), avec des concentrations HgMn_{0,058}Se (P₁), (b) HgMn_{0,058}Se (P₂) et (c) HgMn_{0,117}Se (P₁, P₂) dans les sites P₁ : (1/2,1/2, 1/2) et P₂ : (3/4,3/4,3/4) respectivement. Nous avons pu montrer que ce semi-métal à bande interdite inversée maintient sa nature ductile même après le dopage. De plus, nous avons étudié la stabilité de l'état ferromagnétique, montrant que l'aimantation est induite par le moment magnétique du Mn, variant de 4,38803 à 8,73791 pour x = 0,058 et x = 0,117 respectivement. L'inversion de bande induite par le couplage spin-orbite (SOC) a révélé un ordre de semi-métal topologique non trivial pour le HgSe et un comportement topologique ferromagnétique pour le HgMn_{0,058}Se, ouvrant une bande interdite locale autour de point de haute symétrie Γ aux positions P₁ et P₂. Cependant, un comportement métallique a été observé pour le HgMn_{0,117}Se (P₁, P₂), caractérisé par une polarisation élevée de 85,23 % qui représente un avantage pour les dispositifs spintroniques. L'analyse de la densité d'états totale (TDOS) et de la densité d'états partielle (PDOS) a mis en évidence l'hybridation entre les orbitales Hg-6s, Se-4p et Mn-3d, influençant les propriétés du HgSe pur et du HgSe dopé au Mn au voisinage du niveau de Fermi. Les caractéristiques des spectres $\epsilon_2(\omega)$, $K(\omega)$, $\sigma(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ du composé HgMn_xSe, avec les différentes concentrations ont été corrélées à la variation de l'amplitude de la bande interdite inversée, soulignant l'importance de l'approches mBJ et du l'effet relativiste du couplage spin-orbite (SOC) pour une meilleure prédiction des propriétés électroniques et optiques.

Dans la deuxième partie de cette étude, un calcul des propriétés optoélectroniques des doubles pérovskites de type II-VI est réalisé sur les composés **A₂CaB'O₆** (A=Sr, Ba), (B'=Cr, W). Nos résultats confirment les conditions de la stabilité de ces pérovskites : mécaniques, dynamiques et par le biais des énergies de formation et les facteurs de tolérance. L'évaluation de la structure de bande

électronique a révélé des valeurs de bande interdite de 1,035 eV, 3,879 eV, 3,879 eV et 3,817 eV pour $\text{Sr}_2\text{CaCrO}_6$, Sr_2CaWO_6 , $\text{Ba}_2\text{CaCrO}_6$ et Ba_2CaWO_6 respectivement, mettant en évidence une nature de bande interdite indirecte dans la direction Γ -X. En ce qui concerne les propriétés optiques, une analyse a été menée et délibérée dans la plage d'énergie des photons incidents allant de 0 à 8 eV. Ces nouvelles substances présentent une absorption notable de la lumière visible et du rayonnement ultraviolet. D'après les résultats trouvés, nos composés trouvent leurs applications en tant qu'absorbeurs de lumière dans les technologies de cellules solaires et dans le domaine énergétique durables.

Nous avons enfin, au cours de ce travail de thèse pu souligner les problématiques après avoir désigné notre objectif principal qui se focalise sur la conception des dispositifs spintroniques et optoélectroniques à base des éléments II-VI du tableau périodique avec une capacité de stockage et de traitement de données, et une importante absorption de la lumière dans les cellules photovoltaïques.

Ce qui limite la réalisation de ses dispositifs c'est le fait que la structure cristalline des composés II-VI est fortement dépendante de la température, et les doubles pérovskites II-VI sont sensibles à la déformation sous pression croissante, ce qui peut effectuer la manifestation de l'effet Hall quantique de spin pour la spintronique et les propriétés optoélectroniques. Une augmentation de l'énergie de la bande interdite a été effectuée par un dopage interstitiel, dans le but d'induire une polarisation notable adaptée aux applications spintroniques ainsi une confirmation de la stabilité des nouvelles substances pérovskites est approuvée, permettant leurs synthèses et leurs contrôles.

À la lumière de nos objectifs, il est impératif de reconnaître que les progrès en matière de traitement des données numériques, et les cellules solaires entraînent une augmentation de la consommation d'énergie, ce qui a un impact sur l'environnement. Des données récentes indiquent que la consommation d'énergie du centre de données de Google aux États-Unis est équivalente à celle de l'ensemble de la ville de San Francisco, et ce taux augmente chaque année de 30 %. Autrement dit : **30 recherches sur Google consomment une énergie comparable à celle d'un litre d'eau bouillante**. Par conséquent, le challenge est actuellement mis sur une miniaturisation des dispositifs avec une réduction de consommation d'énergie pour une technologie plus verte.

- [1] E. Agrell et al., "Roadmap of optical communications." *Journal of optics*, 18,063002 (2016), (40pp).
- [2] M.N. Baibich et al, *phys. rev. Lett* .61 (21), 2472(Nov 1988).
- [3] C. Chappert et al., "The emergence of spin electronics in data storage." *Nat. Mater.*,6, 813 (2007).
- [4] I. Elahi et al., "Formation energetics, electronic structure and ferromagnetic properties of C-, Si- and Ge-doped zinc blende cadmium chalcogenides." *Materials Today Communications*, 25, 101652 (2020).
- [5] M. Yaseen et al., "Study of half metallic ferromagnetism and optical properties of Mn-doped CdS." *J. Supercond. Novel Magn.*, 34, 135 (2021).
- [6] Aimouch et al., "Theoretical investigation of the structural, optical and magnetic properties of Mn doped and (Mn, Cr) co-doped CdS in its cubic structure." *Mater. Chem. Phys.*, 213, 249 (2018).
- [7] Y. Gong, S. Zhang, H. Gao, Z. Ma, S. Hu and Z. Tan, *Sustainable Energy Fuels*, 2020.
- [8] A. Raj, M. Kumar, A. Anshul, Recent advancement in inorganic-organic electron transport layers in perovskite solar cell: current status and future outlook, *Materials Today Chemistry* 22 (2021) 100595.
- [9] Narayanasamy Sabari Arul and Vellalpalayam Devaraj Nithya. *Revolution of Perovskite*. Springer Singapore, 2020.
- [10] G.-H. Kim, D.S. Kim, Development of perovskite solar cells with > 25% conversion efficiency, *Joule* 5 (2021) 1033–1035.
- [11] Petrus ML, Schlipf J, Li C, Gujar TP, Giesbrecht N, Müller-Buschbaum P, Bein T, Huttner S, Docampo P (2017), Capturing the sun: a review of the challenges and perspectives of perovskite solar cells. *Adv Energy Mater* 7:1700264
- [12] Sinda Ghenam. *Fiabilité des systèmes électroniques multiphysiques en environnement critique : application à l'optimisation des composants BGA*. Génie mécanique [physics.class-ph]. Normandie Université; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2023. Français.
- [13] W. Kang, L. Chang et al , "Voltage-controlled MRAM for working memory: Perspectives and challenges," *Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE)*,
- [14] Eva Izquierdo. *Synthèse et caractérisation d'homostructures et d'hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure*. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLET028 . tel-02506648.
- [15] J. C. Phillips , *Bonds and Bands in Semiconductors*, Science ,11 September 1970, Volume 169, Number 3950.
- [16] Frank Tinjoux, "Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2003).
- [17] Cécile Bouet. *Synthèse et caractérisation de nanoplaquettes semi-conductrices : contrôle des dimensions, de la forme et de la composition*. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. ffnnt : ff.ffpastel-0094369
- [18] S. Pedetti, "Synthesis and optical properties of II-VI colloidal two-dimensional nanocrystals: homoand hetero-structures," 2015.
- [19] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, "Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells," *Science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–61, Dec. 2006.
- [20] S.Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", Wiley, 2005.
- [21] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors", *Phys. Rev. B* 14, 556 (1976).
- [22] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, 1971.
- [23] J.P.Y. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Springer, 2010.
- [24] S.K. Pugh et al., "Electronic structure and optical properties of CdS, CdSe, and CdTe", *Phys. Rev. B* 47, 16631 (1993).
- [25] A.P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots", *Science* 271, 933 (1996).
- [26] D.E. Aimouch, , A. Boukourt et al , Theoretical investigation of the structural, optical and magnetic properties of Mn doped and (Mn,Cr) co-doped CdS in its cubic structure, *Materials Chemistry and Physics* (2018).
- [27] HEDJAR Hakima , *Structure Electronique, Magnétique et Optique des Composés II-VI Dopés Terres Rare et Métaux de Transition* , UNIVERSITE DE MOSTAGANEM Faculté des Sciences et de la Technologie ,2020.
- [28] R. Triboulet and P. Siffert, "II-VI Semiconductor Materials and their Applications", CRC Press, 2010.
- [29] E.L. Nagaev, *Physics of Magnetic Semiconductors* (Moscow, Mir, 1986).
- [30] A. El Amiri, H. Lassri, E.K. Hlil, M. Abid, Explanation of ferromagnetism origin in Cdoped ZnO by first principle calculations, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 338–341.
- [31] J.M.D. Coey, d0 ferromagnetism, *Solid State Sci.* 7 (2005) 660–667.
- [32] A.M. Witowski, M. Grynberg, The two-phonon resonant effect in far-infrared reflectivity of HgSe, *Phys. Status Solidi B* 100 (1980) 389-399.
- [33] M. von Truchseß, A. Pfeuffer-Jeschke, C.R. Becker, G. Landwehr, E. Batke, Electronic band structure of HgSe from Fourier Transform Spectroscopy, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1666.
- [34] T. Dietl, W. Szymańska, Electron scattering in HgSe, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 1041-1057.
- [35] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Electronic structure and magnetism of IV–VI compound based magnetic semiconductors, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2377.

- [36] K. Sato, P.H. Dederics, Katayama-Yoshida, Curie temperatures of III–V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles, *H Europhys. Lett.* 61 (2003) 403.
- [37] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors: Data Handbook*, third ed., Springer, Berlin, 2003.
- [38] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys*, Wiley, United Kindom, 2009.
- [39] A.N. Chantis, M.V. Schilfgaarde, T. Kutani, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 086405.
- [40] C. Janowitz, N. Orłowski, R. Manzke, Z. Golacki, *J. Alloys Compd.* 328 (2001) 84.
- [41] K.-U. Gawlik, L. Kipp, M. Skibowski, N. Orłowski, R. Manzke, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 3165.
- [42] S. Einfeldt, F. Goschenhofer, C.R. Becker, G. Landwehr, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4915.
- [43] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, New structural systematics in the II-VI, III-V, and group-IV semiconductors at high pressure, *Phys. Stat. Sol. (b)* 198 (1996) 389-402.
- [44] T.L. Huang, A.L. Ruoff, High-pressure-induced phase transitions of mercury chalcogenides, *Phys Rev B.* 31 (1985) 5976–5983
- [45] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, Structural Transitions in the Group IV, III-V, and II-VI Semiconductors under Pressure, in: T. Suski, W. Paul (Eds.), *High Pressure in Semiconductor Physics I*, New York, 1998, Vol. 54, pp. 145-247.
- [46] P. J. Ford, A. J. Miller, G. A. Saunders, Y.K. Yoğurtçu, The effects of pressure on the elastic constants of mercury selenide up to the phase transition, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982) 657-671.
- [47] M. I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, R.J. Nelmes, High pressure crystal structure of HgTe-IV, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 2163.
- [48] N. Ullaha et al., “Phase transition, electronic and optical properties of Mercury chalcogenides under pressure.” *Phase Transit.*, 87, 571 (2014).
- [49] C. Livach et al., “Effect of pressure on interband and intraband transition of mercury chalcogenide quantum dots.” *J. Phys. Chem. C*, 123, 13122 (2019).
- [50] A. Svane et al., “Quasiparticle band structures of β -HgS, HgSe, and HgTe.” *Physical Review B*, 84, 205205 (2011).
- [51] M. Debbarmaa et al., “Surya chattopadhyayaa, first principle based calculations of the optoelectronic features of HgS_xSe_{1-x}, HgS_xTe_{1-x} and HgS_xTe_{1-x} alloys with GGA+U functional.” *Journal of physics and chemistry of solid*, 131, 86(2019).
- [52] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, H. Liu, S. A. Belmonte, “Hidden” high-to-low cristobalite type transition in HgSe and HgTe at high pressure, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1781–1784.
- [53] T. Arai et al., “Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS analysis.” *Environmental Science & Technology*, 38, 6468 (2004).
- [54] R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals* (Academic, New York) (1981), Vol. 16.
- [55] A. Manceau et al., “In Vivo formation of HgSe nanoparticles and Hg–tetraselenolate complex from methylmercury in seabirds implications for the Hg–Se antagonism.” *Environ. Sci. Technol.*, 55, 1515 (2021).
- [56] H. Xie et al., “Nano mercury selenide as a source of mercury for rice.” *Environ. Pollut.*, 318, 120918 (2023).
- [57] G. Korotcenkov et al., “Hg-based narrow bandgap II-VI semiconductors.” *Handbook of II-VI Semiconductor-Based Sensors and Radiation Detectors*, ed. G. Korotcenkov (Springer, Cham) (2023).
- [58] M. Von Truchse et al., “Electronic band structure of HgSe from fourier transform spectroscopy.” *Physical Review B*, 61, 1666 (2000).
- [59] F. Virot, “Engineering Topological Surface States: HgS, HgSe, and HgTe.” *Phys. Rev. Lett.*, 111, 146803 (2013).
- [60] G. Arora, B.L. Ahuja, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 9.
- [61] Y. Selmani et al., “Effects of Mg doping on physical properties of zinc-blende mercury selenide HgSe compound.” *Physica B*, 644, 414204 (2022).
- [62] F. Goumrhara, F. Z. Chafib, and L. Bahmad, “First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe.” *Physica B*, 570, 110 (2019).
- [63]
- [64] S.H. Wei and A. Zunger, "Role of metal d states in II-VI semiconductors", *Phys. Rev. B* 37, 8958 (1988).
- [65] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover, 1971.
- [66] M. N. Secuk et al, Ab-initio Calculations of Structural, Electronic, Optical, Dynamic and Thermodynamic Properties of HgTe and HgSe, *American Journal of Condensed Matter Physics* 2014, 4(1): 13-19
- [67] P. Ari-gur and L. Benguigui, X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions, *Solid State Communications*, 15 6,1077- 1079 (1974).
- [68] T.Tawara,I.Suemune,H.Kumano. *Physica E*, 13403 (2002).
- [69] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1962)
- [70] Shahid Hussain, Muhammad Sufyan Javed, NabiUllah, Asma Shaheen, Nimra slam IqraAshraf, Yasir Abbas, Mingsong Wang, Guiwu Liu, GuanJun Qiao «*Ceramics International*» 45,15164–15170 (2019).
- [71] King G and Woodward P M 2010 *J. Mater. Chem.* 20 5785.
- [72] Chen W, Mizumaki M, Seki H, Senn M S, Saito T, Kan D, Paul Attfield J and Shimakawa Y 2014 *Nat. Commun.* 5 3909.
- [73] Vasala S and Karppinen M 2015 *Prog. Solid State Chem.* 43 1

- [74] Daniel E. Bugaris, Crystal growth, structures, and optical properties of the cubic double perovskites Ba_2MgWO_6 and Ba_2ZnWO_6 , *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 184, Issue 8, August 2011, Pages 2293-2298.
- [75] Rajneesh Chaurasiya, Cation modified $\text{A}_2(\text{Ba}, \text{Sr} \text{ and } \text{Ca}) \text{ZnWO}_6$ cubic double perovskites: A theoretical study, *Computational Condensed Matter*, Volume 14, March 2018, Pages 27-35
- [76] Sarma D D 2001 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 261 - Vasala S and Karppinen M 2015 *Prog. Solid State Chem.* 43 1.
- [77] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier 97–155 (2013).
- [78] J. Coey, «Magnetism and magnetic materials,» *Cambridge University Press*, 2010.
- [79] A. P. Guimaraes, «Principles of Nanomagnetism,» *Springer*, 2009.
- [80] I. E. Dzyaloshinskii, «Thermodynamic theory of weak ferromagnetism in antiferromagnetic substances,» *Sov. Phys. JETP*, vol. 5, p. 1259–1272, 1957.
- [81] T. Moriya, «Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,» *Phys. Rev.*, vol. 120, p. 91–98, 1960.
- [82] Robert E. Camley, Karen L. Livesey, Consequences of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction, *Surface Science Reports*, Volume 78, Issue 3, August 2023, 100605.
- [83] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and JChazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 2472, 1988.
- [84] S. Uran, M. Grimsditch, E. E. Fullerton and S. D. Bader, "Infrared spectra of giant magnetoresistance Fe/Cr/Fe trilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 2705, 1998.
- [85] A. Fert and F. N. Van Dau, "Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators," *Comptes Rendus Physique*, vol. 20, pp. 817-831, 2019.
- [86] N. F. Mott, "The electrical conductivity of transition metals," *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 153(880), pp. 699-717, 1936.
- [87] A. Fert and I. A. Campbell, "Two-Current Conduction in Nickel," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, p. 1190, 1968.
- [88] A. Fert and I. Campbell, "Transport properties of ferromagnetic transition metals," *Journal de Physique Colloques*, vol. 32(C1), pp. C1-46-C1-50, 1971.
- [89] A. Fert and I. A. Campbell, "Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys," *J. Phys. F, Met. Phys.*, vol. 6(5), p. 849–871, 1976.
- [90] Guillemin Rodary. Transport dépendant du spin dans des doubles jonctions tunnel magnétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2004. Français. NNT : . tel- 00008574
- [91] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor, "Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions," *Science*, vol. 286(5439), pp. 507-509, 1999.
- [92] Habilitation à diriger les recherches (2011): "Magnetisme et transport dans les semiconducteurs magnetiques dilues: approches ab initio et modele", Georges Bouzerar.
- [93] J. Slonczewski, "Current-driven excitation of magnetic multilayers," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 159(1–2), p. L1–L7, 1996.
- [94] L. Berger. "Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current," *Phys. Rev. B*, vol. 54(13), p. 9353–9358, 1996.
- [95] M. Hosomi, H. Yamagishi, T. Yamamoto, K. Bessho, Y. Higo, K. Yamane, H. Yamada, M. Shoji, H. Hachino, C. Fukumoto, H. Nagao and H. Kano, "A novel nonvolatile memory with spin torque transfer magnetization switching," *IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest.*, p. 459–462, 2005.
- [96] "Everspin ships first ST-MRAM memory with 500 × performance of flash | Computerworld, [Online]".
- [97] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 1834, 1999.
- [98] S. Maekawa, S. O. Valenzuela, E. Saitoh and T. Kimura, "Spin Current," *Oxford University Press*, 2012.
- [99] G. E. Bauer, E. Saitoh and B. J. v. Wees, *Nat. Mat.*, vol. 11(5), pp. 391-399, 2012.
- [100] Y. Tserkovnyak, A. Brataas and G. E. Bauer, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 117601, 2002.
- [101] Y. Bychkov and E. I. Rashba, *JETP Lett.*, vol. 39(78), 1984.
- [102] J. C. Rojas Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. P. Attané, J. M. D. Teresa, C. Magén and A. Fert, "Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials," *Nature Communications*, vol. 4(1), pp. 1-7, 2013.
- [103] J. C. Rojas-Sánchez, P. Laczkowski, J. Sampaio, S. Collin, K. Bouzehouane, N. Reyren, H. Jaffrès, A. Mougin and J. M. George, "Perpendicular magnetization reversal in Pt/[Co/Ni]₃/Al multilayers via the spin Hall effect of Pt," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, p. 08240, 2016.
- [104] C. F. Pai, M. Mann, A. J. Tan and G. S. D. Beach, "Determination of spin torque efficiencies in heterostructures with perpendicular magnetic anisotropy," *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 144409, 2016.
- [105] M. Baumgartner, K. Garello, J. Mendil, C. O. Avci, E. Grimaldi, C. Murer, J. Feng, M. Gabureac, C. Stamm, Y. Acremann, S. Finizio, S. Wintz, J. Raabe and P. Gambardella, "Spatially and time-resolved magnetization dynamics driven by spin-orbit torques," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, p. 980, 2017

- [106] I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P.-J. Zermatten, M. V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl and P. Gambardella, "Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection," *Nature*, vol. 476, p. 189, 2011
- [107] A. Thiaville, S. Rohart, É. Jué, V. Cros and A. Fert, "Dynamics of Dzyaloshinskii domain walls in ultrathin magnetic films," *Europhysics Letters*, vol. 100(5), p. 57002, 2012.
- [108] S. Emori, U. Bauer, S.-M. Ahn, E. Martinez and G. S. D. Beach, "Current-driven dynamics of chiral ferromagnetic domain walls," *Nature Materials*, vol. 12, p. 611–616, 2013.
- [109] M. I. American Institute of Physics, V.I. Perel', JETP Lett. 13 (1971).
- [110] J.E. Hirsch, Spin Hall effect, Phys. Rev. Lett. 83(9) (1999) 1834–1837.
- [111] Y.K. Kato, R.C. Myers, A.C. Gossard, D.D. Awschalom, Observation of the spin Hall effect in semiconductors, *Science* 306(5703) (2004) 1910–1913.
- [112] S.O. Valenzuela, M. Tinkham, Direct electronic measurement of the spin Hall effect, *Nature* 442(7099) (2006) 176–179.
- [113] S.O. Valenzuela, M. Tinkham, Electrical detection of spin currents: the spin-current-induced Hall effect (invited), *J. Appl. Phys.* 101(9) (2007) 09B103.
- [114] K v Klitzing, Gerhard Dorda, and Michael Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical review letters*, 45(6) :494, 1980. 8, 10
- [115] Daniel C Tsui, Horst L Stormer, and Arthur C Gossard. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Physical Review Letters*, 48(22) :1559, 1982. 8
- [116] Liang Fu, Charles L Kane, and Eugene J Mele. Topological insulators in three dimensions. *Physical review letters*, 98(10) :106803, 2007. 9, 20, 26, 28
- [117] C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin hall effect in graphene. *Physical Review Letters*, 95(22):226801, November 2005.
- [118] C. Bray, K. Maussang, C. Consejo, J. A. Delgado-Notario, S. Krishtopenko, I. Yahniuk, S. Gebert, S. Ruffenach, . Dinar, E. Moench, J. Eroms, K. Indykiewicz, B. Jouault, J. Torres, Y. M. Meziani, W. Knap, A. Yurgens, S. D. Ganichev, and F. Teppe. Temperature-dependent zero-field splittings in graphene. *Physical Review B*, 106(24):245141, December 2022.
- [119] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, 314(5806):1757–1761, December 2006.
- [120] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, 318(5851):766–770, November 2007.
- [121] Chaoxing Liu, Taylor L. Hughes, Xiao-Liang Qi, Kang Wang, and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin hall effect in inverted type-ii semiconductors. *Physical Review Letters*, 100(23):236601, June 2008.
- [122] Sanfeng Wu, Valla Fatemi, Quinn D. Gibson, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, and Pablo Jarillo-Herrero. Observation of the quantum spin hall effect up to 100 kelvin in a monolayer crystal. *Science*, 359(6371):76–79, jan 2018.
- [123] S. S. Krishtopenko, A. V. Ikonnikov, K. V. Maremyanin, L. S. Bovkun, K. E. Spirin, A. M. Kadykov, M. Marcinkiewicz, S. Ruffenach, C. Consejo, F. Teppe, W. Knap, B. R. Semyagin, M. A. Putyato, E. A. Emelyanov, V. V. Preobrazhenskii, and V. I. Gavrilenko. Cyclotron resonance of dirac fermions in InAs/GaSb/InAs quantum wells. *Semiconductors*, 51(1):38–42, January 2017.
- [124] Y. Shiomi, et al., Spin-electricity conversion induced by spin injection into topological insulators, *Phys. Rev. Lett.* 113(19) (2014) 196601
- [125] Rosencher, E. (2002). Optoélectronique : cours et exercices corrigés. Dunod.
- [126] Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1), 37-46.
- [127] Einstein, A. (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 18, 121-128.
- [128] Toffano, Z. (2011). Optoélectronique industrielle : composants, systèmes et applications. Dunod.
- [129] Agrawal, G. P. (2010). Fiber-optic communication systems. John Wiley & Sons. Tsujimura, T. (2017). OLED display fundamentals and applications. John Wiley & Sons. Saleh, B. E., & Teich, M. C. (2019). Fundamentals of photonics. John Wiley & Sons. Green, M. A. (2021). The path to 25% efficient silicon solar cell: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(5), 508-518.
- [130] Coldren, L. A., Corzine, S. W., & Mashanovitch, M. L. (2012). Diode lasers and photonic integrated circuits (Vol. 218). John Wiley & Sons.
- [131] R.G , Parr , W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York ,1989
- [132] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, December, 2006
- [133] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects , *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965.
- [134] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals,

- [135] J. P. Perdew et A. Zunger, "Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, 1981.
- [136] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V, Thèse INSA Rennes, 2014
- [137] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, *Phys. Rev. B* **24**, 864
- [138] C. Filippi, D. J. Singh, and C. J. Umrigar, P All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors, *Phys. Rev. B* **50**, 14947 – Published 15 November 1994.
- [139] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020); doi: 10.1063/1.5143061
- [140] P. Blaha et al., WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Technische Universität, Wien, Austria) (2001).
- [141] U. von Barth and L. Hedin, 1629 (1972).
- [142] J. P. Perdew et al., "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces." *Phys.Rev.Lett.*, **101**, 039902 (2009).
- [143] J. P. Perdew et al., "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system." *Phys.Rev.B*, **57**, 14999 (1998).
- [144] J. I. Hubbard and R. F. Schmidt, "An electrophysiological investigation of mammalian motor nerve terminals." *The journal of Physiology*, **166**, 145 (1963).
- [145] V. Stevanović, "Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: fitted elemental-phase reference energies (FERE)." *Phys. Rev. B*, **85**, 115104 (2012).
- [146] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential." *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 226401 (2009).
- [147] K. Jacques, (2021) 4712.
- [148] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures." *Proc. Nat.Acad.Sci. USA*, **30**, 244 (1944).
- [149] F. El Haj Hassan, B. Amrani, and F. Bahsoun, "Ab initio investigations of zinc chalcogenides semiconductor alloys." *Physica B*, **391**, 363 (2007).
- [150] K. Parlinski, "Phonons calculated from first-principles, EDP." *Science*, **12**, 161 (2011).
- [151] D. West et al., "Importance of the correct Fermi energy on the calculation of defect formation energies in semiconductors." *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 082105 (2012).
- [152] O. Madelung, *Laudolt Borstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology 17b*, (Springer, Berlin) (1982).
- [153] J. Haines, "Synthesis and Design of Superhard Materials." *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31**, 1 (2001).
- [154] H. Fu, "Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures." *Comput. Mater.Sci.*, **44**, 774 (2008).
- [155] S. F. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." *Structure and properties of condensed matter*, **45**, 826 (1954).
- [156] Z. Biskri et al., "Computational study of structural, elastic and electronic properties of lithium disilicate (Li₂Si₂O₅) glass-ceramic." *J. Mech. Behav. Biomed.Mater.*, **32**, 345 (2014).
- [157] X. Gonze, "Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order." *Phys. Rev. A*, **52**, 1086 (1995).
- [158] F. El Haj Hassan et al., "Ab initio study of the fundamental properties of HgSe, HgTe and their Hg_{Sx}Te_{1-x} alloys." *Phys. Scr.*, **84**, 065601 (2011).
- [159] V. Kumar et al., "Bulk modulus and microhardness of tetrahedral semiconductors." *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 1513 (2010).
- [160] S. Adachi, *Properties of Semiconductors Alloys* (Wiley, West Sussex) (2004).
- [161] B. Al Shafaay, "First principle investigation of Mercury chalcogenides and their Hg_{Sx}Se_{1-x} and Hg_{Sx}Te_{1-x} ternary alloys." *Comput. Mater. Sci.*, **83**, 107 (2014).
- [162] M. A. Bandres et al., "Topological insulator laser: Experiments." *Science*, **359**, 6381 (2018).
- [163] L. Fu and C. L. Kane, "Topological insulators with inversion symmetry." *Phys. Rev. B*, **76**, 045302 (2007).
- [164] G. Macam et al., "Tuning topological phases and electronic properties of monolayer ternary transition metal chalcogenides (ABX₄, A/B = Zr, Hf, or Ti; X = S, Se, or Te)." *Phys. Lett.*, **118**, 111901 (2021).
- [165] C. L. Kane and E. J. Mele, "Z₂ topological order and the quantum spin hall effect." *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146802 (2005).
- [166] N. Ullah, "Phase transition, electronic and optical properties of Mercury chalcogenides under pressure." *Phase Transit.*, **87**, 571 (2014).

- [167] Murtaza, "First principles study of structural, optical, and electronic properties of zinc Mercury chalcogenides, materials." *Science in Semiconductors Processing*, 30, 462 (2015).
- [168] S. Savoia et al., "PT-symmetry-induced wave confinement and guiding in ϵ -nearzero metamaterials." *Physical Review B*, 91, 115114 (2015).
- [169] Y. Li and N. Engheta, "Supercoupling of surface waves with ϵ -near-zero metastructures." *Physical Review B*, 90, 201107 (2014).
- [170] F. J. Rodríguez-Fortuño et al., "Electric levitation using ϵ -near-zero metamaterials." *Phys. Rev. Lett.*, 112, 033902 (2014).
- [171] N. Stepanov et al., "Optical properties of doped bismuth telluride crystals in the region of plasma effects." *Semiconductors*, 41, 786 (2007).
- [172] J. Humlíček, "Raman and interband optical spectra of epitaxial layers of the topological insulators Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ on BaF₂ substrates." *Phys. Scr.*, 2014, 014007 (2014).
- [173] D. E. Aimouch et al., "Electronic and optical properties of transition metals doped ZnS: first principles study." *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 18, 11 (2016).
- [174] A. Boukourt et al., "Optical properties of Mn-doped GaN." *Phys. Rev. B*, 85, 033302 (2012).
- [175] C. Samir, A. Assali, and A. Boukourt. "Optoelectronic and thermoelectric properties of novel double halide perovskites Na₂AgAsX₆ (X= Cl, Br) for efficient green solar cells." *Materials Today Communications* 38 (2024): 108065. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108065>.
- [176] Chenna, P., Gandhi, S., Pookatt, S., & Parne, S. R. (2023). Perovskite white light emitting diodes: a review. *Materials Today Electronics*, 100057.
- [177] T. Taki, M. Strassburg, Review—visible LEDs: more than efficient light, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020), 015017,
- [178] Gateshki, M., and J. M. Igartua. "Crystal structures and phase transitions of the double-perovskite oxides Sr₂CaWO₆ and Sr₂MgWO₆." *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.37 (2004): 6639. DOI 10.1088/0953-8984/16/37/001.
- [179] Berger, Robert F., and Jeffrey B. Neaton. "Computational design of low-band-gap double perovskites." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 86.16 (2012)165211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.165211>
- [180] Jia, Zhenyuan, Peida Wang, and Willie Smith. "Elastic properties and plane acoustic velocity of cubic Sr₂CaMoO₆ and Sr₂CaWO₆ from first-principles calculations." *Open Physics* 16.1 (2018): 826-831. <https://doi.org/10.1515/phys-2018-0103>
- [181] Trivedi, Mahendra, et al. "Evaluation of physical and structural properties of biofield energy treated barium calcium tungsten oxide." *Advances in Materials* 6.4 (2015) :95-100 <http://dx.doi.org/%2010.11648%2Fj.am.20150406.11%20>
- [182] Sreeja, E., et al. "Structural and photoluminescence properties of UV-excited Er³⁺ doped Ba₂CaWO₆ yellowish-green phosphors." *Physica B: Condensed Matter* 555 (2019): 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.020>
- [183] R. Ullah, M.A. Ali, A. Khan, R.A. Alshgari, M. Sheikh. Mushab, A. Samad, Effect of cation exchange on structural, electronic, magnetic and transport properties of Ba₂MReO₆ (M = In, Gd), *J. Magn. Magn. Mater.* 546 (2022) 168816, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168816>.
- [184] Q.A. Akkerman, D. Meggiolaro, Z. Dang, F. De Angelis and L. Manna, Fluorescent alloy CsPb_xMn_{1-x}I₃ perovskite nanocrystals with high structural and optical stability, *ACS Energy Lett.* 2(9) (2017) 2183–2186, <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00707>.
- [185] C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, R. Ouyang, C.B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli and M. Scheffler, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, *Sci. Adv.* 5 (2019) eaav0693, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0693>.
- [186] A. Halder, A. Ghosh and T. S. Dasgupta, Machine-learning assisted prediction of magnetic double perovskites, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 084418, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.084418>.
- [187] Bassem Bhiri. Stabilité et stabilisation en temps fini des systèmes dynamiques. Automatique / Robotique. Université de Lorraine, 2017. Français. ffNNT : 2017LORR0100ff. fftel-01643958f.
- [188] Chol-Jun Yu . et al , First-principles study on structural, electronic and optical properties of halide double perovskite Cs₂AgBX₆ (B = In, Sb; X = F, Cl, Br, I), *RSC Adv.*, 2023, 13, 16012.
- [189] Varadwaj PR and Marques HM (2020) The Cs₂AgRhCl₆ Halide Double Perovskite: A Dynamically Stable Lead-Free Transition-Metal Driven Semiconducting Material for Optoelectronics. *Front. Chem.* 8:796. doi: [10.3389/fchem.2020.00796](https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00796)
- [190] Dai, Qi, et al. "Electronic, structure, mechanical, optical, and thermodynamic properties of double perovskite oxides Ba₂ScAsO₆ and Ba₂ScSbO₆: A first-principles study." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 189 (2024): 111959. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111959>
- [191] Sheikh, Md Sariful, et al. "Lead free double perovskite oxides Ln₂NiMnO₆ (Ln= La, Eu, Dy, Lu), a new promising material for photovoltaic application." *Materials Science and Engineering: B* 226 (2017): 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.027> .

- [192] Su, Wenzhi, et al. "Orange-reddish emitting of trivalent samarium doped double perovskite Sr₂LuNbO₆ with high thermal stability for white-LED application." *Journal of Luminescence* 275 (2024): 120779. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120779>
- [193] Kazim, Muhammad Zafarullah, et al. "Lead-free Cs₂InAsX₆ (X= Cl, Br) halide double perovskites: A DFT perspective on their potential for sustainable energy applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 189 (2024): 111954. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2024.111954>
- [194] Fahim, Mashnon Hasan, Mohammad Abdur Rashid, and Muhammad Ruhul Amin. "A comprehensive DFT study of the optoelectronic, mechanical, and thermoelectric properties of Rb₂NaScCl₆ double perovskite implying different pressures." *Materials Today Communications* 38 (2024): 108093. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108093>
- [195] Naseri, Mosayeb, et al. "Computational investigation of Ba₂ZrTiO₆ double perovskite for optoelectronic and thermoelectric applications." *Journal of Solid State Chemistry* 314 (2022): 123385. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123385>
- [196] Dai, Yannan, et al. "Single-composition white light emission from Dy³⁺ doped Sr₂CaWO₆." *Materials* 12.3 (2019): 431. <https://doi.org/10.3390/ma12030431>
- [197] Wang, Xianxian, et al. "Enhanced degradation performance of organic dye over the reduced double perovskite compound Sr₂CaWO₆ under visible light irradiation." *Materials Research Express* 6.8 (2019): 085529. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab244c>
- [198] Li, Ye, et al. "Tailored upconversion emission of Eu³⁺ in Sr₂Ca(W, Mo)O₆: Yb³⁺, Eu³⁺ by a laser via an electronic polarization mechanism." *Journal of Materials Chemistry C* 3.19 (2015): 4997-5003. <https://doi.org/10.1039/C5TC00340G>
- [199] Guo, San-Dong. "Density-functional theory investigation of electronic structure, elastic properties, optical properties, and lattice dynamics of Ba₂ZnWO₆." *Chinese Physics B* 22.6 (2013): 067102. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/22/6/067102>
- [200] Jia, Zhenyuan, et al. "Electronic Structures and Optical Properties of Cubic Sr₂CaMoO₆ and Sr₂CaWO₆ from the First Principles Calculations." *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 13.4 (2018): 540-545. <https://doi.org/10.1166/jno.2018.2310>
- [201] Li, Ye, et al. "Tailored upconversion emission of Eu³⁺ in Sr₂Ca(W, Mo)O₆: Yb³⁺, Eu³⁺ by a laser via an electronic polarization mechanism." *Journal of Materials Chemistry C* 3.19 (2015): 4997-5003. <https://doi.org/10.1039/C5TC00340G>
- [202] C.A. Draxl, R. Abt, 1988. ICTP lecture notes, unpublished, 1998
- [203] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 233, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [204] Y. Zhang, W.M. Shen, Basic of Solid. Electronics, Zhejiang, University Press, Hangzhou, 2005.
- [205] V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko, Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [206] Kazim, Muhammad Zafarullah, et al. "Lead-free Cs₂InAsX₆ (X= Cl, Br) halide double perovskites: A DFT perspective on their potential for sustainable energy applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 189 (2024): 111954. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2024.111954>
- [207] Dai, Qi, et al. "The structural, stability, electronic, optical and thermodynamic properties of Ba₂AsXO₆ (X= V, Nb, Ta) double perovskite oxides: A First-Principles study." *Inorganic Chemistry Communications* 166 (2024): 112591. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112591>
- [208] Ayyaz, Ahmad, et al. "A comprehensive DFT insight on physical features regarding potential applicability of double perovskites K₂YCuZ₆ (Z= Cl, Br) for energy harvesting applications." *Chemical Physics Letters* 843 (2024): 141258. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141258>
- [209] Ayyaz, Ahmad, et al. "Impact of Halide Ion Occupancy on Thermodynamic, Mechanical, Electro-optic, and Electron Transport Characteristics of Rb₂CuAsX₆ (X= F, Cl, Br) Double Perovskites Using Density Functional Theory." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2024): 1-17. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03079-3>
- [210] Murtaza, Hudabia, et al. "Tuning the thermoelectric and optoelectronic attributes of lead-free novel fluoroperovskites Cs₂BB'F₆ (B= Rb, In, Na and B'= Ir, As, Rh): A first-principles investigation." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 190 (2024): 111934.
- [211] Kazim, Muhammad Zafarullah, et al. "Lead-free Cs₂InAsX₆ (X= Cl, Br) halide double perovskites: A DFT perspective on their potential for sustainable energy applications." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2024): 111954. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2024.111954>
- [212] Z.J. Liu, C.R. Zhang, X.W. Sun, L. Wang, T. Song, J. Qi, Structural, electronic and optical properties of the tetragonal phase of CaSiO₃ perovskite under pressure: First-principles calculations, *Mod Phys Lett B*. Volume 25, Issue 1. 2011. PP 41-52

- [213] Dai, Qi, et al. "Electronic, structure, mechanical, optical, and thermodynamic properties of double perovskite oxides Ba₂ScAsO₆ and Ba₂ScSbO₆: A first-principles study." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2024): 111959. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.111959>.
- [214] Mera, Abeer, et al. "Computational exploration of oxide-based double perovskites Sr₂MgWO₆ and Ba₂BiVO₆ for photocatalysts for sustainable degradation processes." *Inorganic Chemistry Communications* 162 (2024): 112259. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112259>