

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



THESE

Présentée par
AIMOUCH Djamel Eddine

Pour obtenir le diplôme
DE DOCTORAT EN SCIENCE

Spécialité : Matériaux optoélectroniques et énergie
Option : Génie électrique

Etude et simulation des composés semi-conducteurs et leurs alliages pour des applications optoélectroniques

Soutenu le : 13/04/2017

Devant le jury composé de :

Président	M ^r SENOUCI Khaled	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	M ^r ZAOUÏ Ali	Pr.	Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	M ^r BERRAH Smail	Pr.	Université de Bejaïa
Examineur	M ^{me} SAÏDI Nawal	M.C.A.	Université de Mostaganem
Examineur	M ^r BOUKRA Abdelaziz	M.C.A.	Université de Mostaganem
Encadreur	M ^r BOUKORTT Abdelkader	Pr.	Université de Mostaganem
Co-encadreur	M ^{me} HOCINE Rachida	M.C.A.	USTO

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux Physico-Mécanique et métallurgiques (E.C.P.3M) de la faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université de Mostaganem dirigé par le Professeur Abdekader BOUKORTT. Je tiens à le remercier en tout premier lieu pour m'avoir encadré durant la réalisation de ma thèse tout au long de mon parcours, il a su orienter mes recherches aux bons moments et me prodiguer ses conseils avisés qui ont permis d'aboutir à la production de cette thèse. Pour tout cela, sa compétence, sa confiance et sa disponibilité, je le remercie vivement.

Mes remerciements vont aussi à l'encontre du Docteur Rachida Hocine de l'Université des Sciences et Techniques d'Oran (USTO) d'avoir accepté mon co-encadrement durant ma formation doctorale.

Je remercie aussi Professeur Roland HAYN de l'Institut des Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence (IM2NP) (Aix-Marseille, France) pour son accueil au laboratoire IM2NP, sa disponibilité, son soutien et ses conseils judicieux.

Mes sincères remerciements vont aussi au Docteur Said Meskine pour sa disponibilité qu'il l'a manifesté à mon égard durant ce travail de thèse, pour ses nombreux et valeureux conseils.

Je remercie le Professeur Khaled SENOUCI de l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, que les Professeurs Ali Zaoui de l'Université de Sidi Bel Abbes et Smail BERRAH de l'Université de Bejaia trouvent aussi ma gratitude pour avoir accepté d'être membres de jury, ainsi je remercie Docteur Nawal SAIDI et Docteur Abdelaziz BOUKRA de l'université de Mostaganem.

Que toutes les personnes qui ont contribué dans cette thèse de loin ou de près trouvent ici leurs vives remerciements (ECP3M de Mostaganem et IM2NP de Aix Marseille Provence et aussi Laboratoire de Magnétisme et Supraconductivité de Bucarest, Roumanie).

Enfin, mes remerciements ne seraient pas complets sans mentionner toute ma famille, par ses encouragements et son assistance morale et financière, m'ont permis de réaliser cette thèse dans des bonnes conditions.

Merci

ملخص

هدفنا في عمل هذه الأطروحة هو العثور على أنصاف النواقل المركبة الجديدة للتطبيقات الالكتروضوئية. نستخدم طريقة الموجات المستوية المدعومة (FP-LAPW) على أساس النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) المنفذة في التعليم البرمجية Wien2k. نستخدم الطريقة التقريبية للكثافة المحلية (LDA) لتحديد الخصائص الهيكلية، المغناطيسية والضوئية لمركباتنا. على النهج الأفضل للواقع و التقريب من النتائج التجريبية، استخدمنا النظرية هوبارد (Hubbard) لإضافة التنافر كولومب للإلكترونات.

من بين النواقل المستخدمة، CdS ، ZnS ، ZnO هم من أشباه النواقل المستخدمة على نطاق واسع في الأجهزة البصرية الالكترونية مثل الخلايا الشمسية، وأجهزة الاستشعار البصرية، الصمام الثنائي LED إلخ.... وعلاوة على ذلك، تمكنا من إدماج مواد أخرى في هذه المواد المذكورة لخصائص تتعلق بالتطبيق الكترولضوئي. على سبيل المثال، حصلنا على السلوك المغناطيسي في أكسيد الزنك ZnO بعد الإدماج مع البوتاسيوم K . المركب أكسيد الزنك مع البوتاسيوم K أظهر الخصائص الضوئية في اتفاق جيد مع العمل التجريبي. بالإضافة إلى ذلك، المركب المنغنيز Mn مندمج في ZnS أظهر أيضا خصائص جديدة و مهمة للتطبيق الكترولضوئي، ومع ذلك، درسنا تأثير المنغنيز على الانتقال بين الأحزمة الطاقية للمركب ZnS . وأظهر اتجاه اختلاف سمك الطبقة الممنوعة (Gap) اتفاقا جيدا مع التجربة. النتائج تشير إلى أن هذا المركب قد يكون مرشحا جيدا للأجهزة البصرية الالكترونية.

درسنا أيضا CdS المدمج مع المنغنيز، والكروم، وأظهرت النتيجة السلوك نصف المعدني للمركب مع السلوك المعدني في الاتجاه العلوي $spin-up$ والسلوك العازل في الاتجاه السفلي $spin-down$. النتائج تشير إلى أن CdS مدمج مع المنغنيز والكروم يمكن أيضا أن يكون مركبا جيدا للتطبيقات الضوئية الممغنطة.

Résumé

Notre objectif dans ce travail de thèse est de trouver des nouveaux composés semi-conducteurs pour des applications optoélectroniques. Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentés (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Nous utilisons l'approximation de densité locale (LDA) pour déterminer les propriétés structurales, magnétiques et optiques de nos composés. Pour mieux s'approcher à la réalité et aux résultats expérimentaux, nous avons utilisé le paramètre Hubbard qui ajoute la répulsion coulombienne des électrons de valence.

Les semi-conducteurs ZnO, ZnS, CdS sont des semi-conducteurs très utilisés pour les dispositifs optoélectroniques par exemple, les cellules photovoltaïques, les capteurs optiques, les diodes électroluminescentes LEDs etc... Par ailleurs, nous avons réussi à doper ces matériaux pour obtenir de nouvelles propriétés optoélectroniques. Par exemple, on a obtenu le comportement ferromagnétique de ZnO après le dopage avec l'impureté de potassium K. De plus, le composé ZnO dopé K a montré des propriétés optiques en bon accord avec l'expérimental. Par ailleurs, le composé manganèse Mn dopé ZnS est aussi très important pour les applications optoélectroniques, cependant, on a étudié l'effet de manganèse sur les transitions inter-bandes de ZnS. Le résultat a montré de variation de gap en bon accord avec l'expérimental, et des pics d'absorption très importants pour les applications optique. Ce composé peut être un bon candidat pour les dispositifs optoélectroniques.

Ensuite, j'ai étudié également le co-dopage de CdS avec les deux impuretés Mn,Cr, le résultat a montré un comportement semi-métallique avec un caractère métallique dans le spin up et un caractère isolant dans le spin down. Cependant, ce composé CdS:Mn,Cr peut être aussi un bon matériau pour les applications magnéto-optiques.

Abstract

Our goal in this work is to find new compound semiconductors for optoelectronic applications. We use the method of augmented plane wave (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code. We use the local density approximation (LDA) to determine the structural, electronic, magnetic and optical properties of our compounds. To better approach to reality and to the experimental results, we used the Hubbard parameter which adds the Coulomb repulsion of the valence electrons.

The semiconductor ZnO, ZnS, CdS are widely used in optoelectronic devices such as solar cells, optical sensors, light emitting diodes LEDs etcMoreover, we have successfully doped these materials to obtain other optoelectronic properties. For example, the ferromagnetic behaviour was obtained in ZnO after doping with potassium K. The potassium K doped ZnO show the optical properties in good agreement with the experimental one. Furthermore, the manganese compound Mn doped ZnS is also very important for optoelectronic applications, however, we studied the effect of manganese on the inter-band transitions of ZnS. The result shows the gap values in good agreement with experimental, and an appearance of significant absorption peaks for optical applications, which suggests that this compound may be a good candidate for optoelectronic devices.

Then we have as well studied the co-doping CdS with both impurities Mn and Cr elements. The result shows a half-metallic behavior with metallic character in the spin-up and an insulating character in the spin down channel. The compound CdS:Mn,Cr can also be a good material for magneto-optics applications.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre-I Les composés semi-conducteurs et leurs alliages.....	10
I.1. Introduction aux matériaux semi-conducteurs	11
I.2. Les types des semi-conducteurs	12
I.2.1. Les semi-conducteurs élémentaires.....	12
I.2.2. Les composés binaires	12
I.2.3. Les oxydes.....	12
I.2.4. Les semi-conducteurs organiques	13
I.2.5. Les semi-conducteurs magnétiques.....	13
I.3 Le défaut dans les semi-conducteurs.....	14
I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).....	15
I.5. La structure cristalline des semi-conducteurs.....	17
I.6. Les alliages des semi-conducteurs	19
I.6.1 L'alliage GaAs/AlAs	20
I.6.2.L'alliage InAs/GaAs.....	20
I.6.3.L'alliage HgTe/CdTe.....	21
I.6.4.Les systèmes InN, GaN, AlN.....	21
I.7. Exemples des alliages binaires, ternaires et quaternaires	23
I.7.1. Les alliages binaires	23
I.7.1.1. La structure wurtzite de ZnO	23
I.7.1.2. La structure zinc-blende de GaN.....	23
I.7.2. Les alliages ternaires	24
I.7.2.1. La structure wurtzite de GaInN.....	24
I.7.2.2. La structure wurtzite de ZnO dopé avec Mg.....	25
I.7.3. Les alliages quaternaires	27
I.7.3.1. L'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	27
I.7.3.2. L'alliage BeZnCdSe.....	30
I.8. Conclusion	30
Bibliographie.....	31

Chapitre-II Méthode de calcul	34
II.1. Introduction	35
II.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	35
II.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien	36
II.4. Approximation de Born-Oppenheimer	37
II.5. L'approximation de Hartree (électron libre)	37
II.6. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	39
II.7. Les équations de Kohn et Sham	39
II.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	41
II.8.1. L'effet d'échange:.....	41
II.8.3. La correction de self-interaction	41
II.8.4. L'approximation de la densité locale (LDA)	41
II.9. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	42
II.10. La résolution des équations de Kohn-Sham	43
II.11. La fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ)	44
II.11.1. La fonctionnelle De Becke et Johnson à Tran et Blaha, description mathématique de la fonctionnelle.....	44
II.11.2. La fonctionnelle de Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c ».....	45
II.12. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	47
II.12.1. Introduction.....	47
II.12.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	48
II.12.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	48
II.12.3.1. Le principe de la méthode LAPW	50
II.12.3.2 Les rôles des énergies de linéarisation <i>EL</i>	52
II.12.4 Développement en orbitales locales	52
II.12.5. La méthode LAPW+LO	53
II.12.6. La méthode APW+lo	53
II.12.7. Le principe de la méthode FP-LAPW.....	54
II.12.8. Le code Wien2k.....	54
II.12.9. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent).....	55
II.12.10. La détermination des propriétés.....	56
Bibliographie	58

Chapitre-III Résultats et Discussions	60
III.1. Introduction.....	61
III.2. Les propriétés structurales	61
1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni).....	62
III.2.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)	62
III.2.1.1. Le paramètre de réseau et l'énergie d'optimisation de ZnS:TM	62
2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K).....	64
III.2.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)	64
III.2.2.1 La structure cristalline, l'énergie d'optimisation et paramètre de réseade ZnO:K	64
3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na).....	66
III.2.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%).....	66
III.2.3.1. Le paramètre de réseau de ZnO:Na	66
4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr).....	66
III.2.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	67
III.2.4.1. La structure cristalline, l'énergie d'optimisation et paramètre de réseade CdS:Mn et CdS:Mn,Cr	67
5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr).....	69
III.2.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	69
III.2.5.1. La structure cristalline et l'énergie d'optimisation de ZnO:Mn etZnO:Mn,Cr.....	69
6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)	72
III.2.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%).....	72
III.2.6.1. La structure cristalline et l'énergie d'optimisation de ZnS:Mn	72
III.3. Les propriétés électroniques	74
1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni).....	74
III.3.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)	74
III.3.1.1. La densité d'état (DOS):	74
III.3.1.2. La structure de bande.....	76
III.3.1.3. L'énergie de gap et le moment magnétique total et partiel	80
III.3.1.4. Le couplage d'échange.....	81
2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K).....	83
III.3.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)	83
III.3.2.1. La structure de bande.....	83
III.2.2. Le moment magnétique, énergie du gap et la densité d'état	86
3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na).....	88

III.3.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%).....	88
III.3.3.1. La structure de bande.....	88
III.3.3.2. La densité d'état.....	89
4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr).....	91
III.3.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	91
III.3.4.1. La structure de bande.....	91
III.3.4.2. La densité d'état.....	93
III.3.4.3. Le moment magnétique total et partiel.....	95
III.3.4.4. Le couplage d'échange et l'énergie du gap	95
5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr).....	96
III.3.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	96
III.3.5.1. La structure de bande.....	96
III.3.5.2. La densité d'état.....	99
III.3.5.3. La phase magnétique et énergie du gap.....	102
6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)	103
III.3.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%).....	103
III.3.6.1. Le couplage d'échange J_{dd}	103
III.3.6.2. Le couplage d'échange J_{pd}	104
III.3.6.3. L'énergie du gap	105
III.3.6.4. Les points critiques PCs et les transitions inter-bandes.....	106
III.4. Les propriétés optiques	108
1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni).....	108
III.4.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)	108
III.4.1.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.....	108
2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K).....	110
III.4.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)	111
III.4.2.1 La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.....	111
3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na).....	113
III.4.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%).....	113
III.4.3.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.....	113
4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr).....	115
III.4.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	115
III.4.4.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le gap optique.....	115
5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr).....	119

III.4.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)	119
III.4.5.1. La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption	119
6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)	121
III.4.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%).....	121
III.4.6.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de ZnS:Mn	121
III.5. Conclusion	124
Bibliographie.....	124
Conclusion générale	126
Bibliographie générale	130
Annexe	136

Introduction générale

L'évolution de la technologie nécessite une recherche approfondie sur les matériaux tels que les semi-conducteurs qui trouvent leurs applications dans plusieurs domaines technologiques. Les matériaux semi-conducteurs et leurs composés sont utilisés dans la conception des dispositifs magnéto-optiques, optoélectroniques et spintronique. Récemment, plusieurs laboratoires de recherches investissent dans la simulation et la modélisation de nouveaux matériaux pour de nouvelles applications dans plusieurs domaines tels que l'informatique, télécommunication et la médecine.

Le travail de cette thèse s'articule sur les matériaux semi-conducteurs et leurs composés. Les défauts présents dans ces matériaux tel que le dopage p ou n qui est la substitution des anions ou des cations respectivement, améliore leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Selon la nature des substituants que ce soit des éléments de terre rares ou les éléments de transition. Ce type des matériaux peut changer d'état du non-magnétique à l'état magnétique. En plus de la variation de la concentration et l'emplacement de ces éléments dans la structure, des phénomènes physiques très importants apparaissent, qui sont exploités dans plusieurs domaines pointus.

Les dispositifs à base de semi-conducteurs sont très utiles dans les applications optoélectroniques et dans les appareils électroniques utilisés dans notre vie quotidienne. Les semi-conducteurs destinés pour les applications optiques sont basés sur la jonction p-n sont utilisés par exemple dans les diodes lasers et les diodes émettrices de lumière, les photodiodes ainsi que les diodes électroluminescentes (LEDs).

Les semi-conducteurs sont classés entre les métaux et les isolants. Les métaux sont de bons conducteurs par rapport aux isolants. Généralement, la conductivité métallique peut varier dans un intervalle compris entre 10^3 et $10^7(\Omega\text{cm})^{-1}$. Par contre, les isolants qui sont caractérisés par une large bande interdite, ont une conductivité souvent inférieure à $10^8(\Omega\text{cm})^{-1}$. La température joue un grand rôle dans la transition des semi-conducteurs vers des isolants. Il existe beaucoup de matériaux qui transitent d'un semi-conducteur à un isolant quand la température devienne plus proche de zéro.

Par ailleurs, comme tous les matériaux, les semi-conducteurs sont conçus principalement par la formation d'un alliage binaire, ternaire ou quaternaire. L'objectif est de déterminer les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs à travers la structure de bandes d'énergie.

Dans la technologie actuelle les alliages sont utilisés dans les transistors bipolaires à hétérojonction, les diodes laser, ainsi que dans de nombreux autres dispositifs. Les diodes laser utilisées dans les communications à fibres optiques, par exemple, sont nécessaires pour arriver à un taux de modulation élevé et à de longueurs d'onde très spécifiques où le coefficient d'absorption dans la fibre est très bas. Par conséquent, il est essentiel pour les chercheurs de savoir comment contrôler le gap énergétique des semi-conducteurs. De plus, et après beaucoup de recherche, les scientifiques ont réussi à contrôler le spin d'électron et intégrer un nouveau domaine de l'électronique (la spintronique).

La spin-électronique (spintronique) consiste à contrôler le spin de l'électron par un champ magnétique externe ou même un champ électrique. Le but de la spintronique est de développer des semi-conducteurs ou on peut modifier leurs états magnétiques par l'intermédiaire du dopage. Une fois le spin de l'électron est ajouté, alors l'électronique possède un autre degré de liberté (charge + spin), il fournira donc la possibilité de transporter la formation dans les deux directions de spin. Le spin des électrons sont utilisés dans de nombreux applications électroniques et magnétiques tels que la mémoire magnétique, enregistrement magnétique (lecture, écriture têtes), etc. [1].

Les demi-métaux sont considérés comme de bons métaux pour la spintronique. Ils sont notamment ferromagnétiques, ils peuvent être considérés aussi comme des mélanges entre les métaux et les semi-conducteurs, car la densité des spins majoritaires possède un niveau énergétique autour du niveau de Fermi (E_F) (un pic énergétique localisé autour de l'énergie de Fermi dans le spin up), tandis que la densité des spins minoritaires montre un gap à E_F (un état isolant dans le spin down). Par conséquent, on obtient à l'énergie de Fermi la polarisation de spin qui est idéal pour les dispositifs spintroniques [2,3]. Depuis la découverte de la demi-metallicité dans les alliages Heusler par Groot [4], d'autres matériaux sont apparus comme les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) tels que le zinc oxyde dopés avec le manganèse, par exemple $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.01, 0.08$) [5], le zinc sylvhide dopé avec le manganèse, par exemple $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0625, 0.125$) [6], ainsi que l'oxyde de zinc dopé avec les métaux alcalins, par exemple $Zn_{1-x}K_xO$ ($x=0.0625, 0.125$) [7] et $Zn_{1-x}Mn_xO$ [8]. Dans ces systèmes, une faible concentration en atomes de Mn, soit en général d'atomes de métal de transition (TM), avec des concentrations typiques de 3 à 12%, sont distribués de façon aléatoire sur les sites cationiques. En outre, ils peuvent être dopés et manipulés comme des semi-conducteurs qui offrent une grande vision pour les applications optoélectroniques. Toutefois, un problème de ces systèmes DMS est que les températures de Curie sont bien en dessous de la

température ambiante, par exemple, 170 K pour (Ga, Mn) As, ce qui représente le système le mieux étudié. C'est l'obstacle majeur pour les applications [2,3,8].

D'autre type de matériaux sont très important pour les applications optoélectroniques tel que les alliages ternaires quaternaires et quinaires nécessaires pour améliorer le rendement et l'efficacité des dispositifs optoélectroniques lasers. Les semi-conducteurs qui sont constitués à partir d'éléments du troisième groupe (Al, Ga, In) et le cinquième groupe (P, As, Sb) du tableau de Mendeleïev sont des matériaux nécessaires pour les dispositifs optoélectroniques. Ces composés présentent le réseau cristallin de zinc-blende. Cependant, on peut obtenir de nouveaux matériaux en mélangeant ces éléments entre eux. Par exemple, le matériau quaternaire le plus connu est $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$. Tel que x et y varient entre 0 et 1. Les propriétés de ce type de matériaux ont été largement étudiées [9]. Les paramètres (x , y) de ces composés quaternaires comprend quatre alliages binaires (pour x et $y = 0$ ou 1) et les quatre alliages ternaires (pour x ou $y = 0$ ou 1). D'une façon générale, les propriétés des matériaux varient considérablement en fonction des deux paramètres de composition x et y .

Afin de mieux comprendre l'origine des propriétés physique, électronique et optique des matériaux en général, on a besoin d'utiliser un calcul performant et très précis. L'atome est un système fortement corrélé et complexe, cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible. En revanche, on utilise des approximations théoriques pour déterminer les propriétés du matériau. La théorie de la fonctionnelle de la densité est la base théorique pour mieux étudier l'attitude des électrons et de l'atome constituant la matière condensée.

La théorie moderne basée sur l'étude de la structure électronique des atomes, des solides et des matériaux élémentaire et des matériaux composés dépend avant tout du succès de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode théorique la plus célèbre pour la modélisation de la structure électronique des matériaux simples et complexes. Cependant, L'échange de corrélation fonctionnelle doit être approché ou avec un autre terme, elle doit être sous-estimée. Parmi les approximations les plus adaptés, l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation est basée sur le fait que les équations d'échange et corrélation ne dépendent principalement que de la fonction de $\rho(r)$. Cette méthode traite un système non-homogène comme un système localement homogène (voir en détail dans le chapitre II).

La thèse est organisée en trois chapitres dont le premier est une introduction aux semi-conducteurs en général et les semi-conducteurs II-V et III-V en particulier. On montre dans ce

chapitre les différents type de dopage et l'utilisation des défauts dans les matériaux (dopage de type p et type n) et en particulier des semi-conducteurs avec les métaux de transitions (les éléments magnétiques) afin d'obtenir ce qu'on appelle les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) qui présentent une grande importance dans le domaine optoélectroniques en générale essentiels pour les applications photovoltaïques et la constructions des cellules solaires, ainsi les dispositifs magnéto-optiques en particulier. Cependant, on a donné des exemples des autres travaux importants dans ce sens.

Ensuite, un deuxième chapitre pour expliquer la méthode utilisée dans cette thèse qui est la méthode ab-initio (la méthode du premier principe) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémentée dans le code Wien2k. Ce code permet d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux présentés dans le chapitre III.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous avons présenté nos propres travaux, les propriétés structurales, électroniques et optiques de quelques matériaux semi-conducteurs tels que le ZnO, ZnS, CdS, etc... en utilisant les défauts dans les super-cellules pour obtenir de nouvelles propriétés optoélectroniques. Ces résultats ont étaient aussi approuvé par d'autre travaux expérimentaux. En conclusion, les matériaux semi-conducteurs étudiés dans cette thèse ont étaient trouvés très favorables pour la conception des dispositifs optoélectroniques tels que les applications photovoltaïques, la construction des cellules solaires et sont des matériaux prometteurs pour les applications magnéto-optiques.

Bibliographie

- [1] R. Raju, K.V. Rao, U. Waghmare and C. Rout Honeywell Technology Solutions, Bangalore JNCASR, Bangalore, Stockholm University, Sweden, 22nd Feb. 2008
- [2] F. Matsukura, H. Ohno and T. Dietl, Hand book of Magnetic Materials, 14 (Elsevier, Amsterdam, 2002)
- [3] Special issue: Semiconductor Spintronics in J. Semicond. Sci. Technol, 17 275-403 (2002)
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 2024 (1983)
- [5] Q. Gao, Y. Dai, C. Li, L. Yang, X. Li, C. Cui. Journal of Alloys and Compounds, 684, 669e676 (2016)
- [6] D.E. Aimouch, S.Meskine, R.Hayn, A.Zaoui, A.Boukourt. PhysicaE, 84, 401–406 (2016)
- [7] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 2664 (1992)
- [8] Q. Ma, X. Lv, Y. Wang, J. Chen. Optical Materials 60, 86e93, (2016)
- [9] Adachi S 1992 Physical Properties of III–V Semiconductor Compounds (New York: Wiley)

Chapitre-I

Les composés semi-conducteurs et leurs alliages

I.1. Introduction aux matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux cristallins représentés par une structure de bande électronique. En générale, la structure électronique d'un semi-conducteur est constituée d'une bande de valence qui présente les trous et une bande de conduction qui présente les électrons. L'énergie qui se trouve entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est dit la bande interdite, ou énergie de gap. Les électrons trouvés dans la bande de valence sont dans un état fondamental, tandis que les électrons trouvés dans la bande de conduction sont dans un état excité.

La différence entre les semi-conducteurs et les isolants est trouvée dans la bande interdite qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. La bande interdite ou souvent dit l'énergie de gap noté E_g peut nous donner l'information sur le type du matériau. Cependant, si l'énergie de gap est supérieure à 6 eV, dans ce cas le matériau est dit isolant. Par contre, si l'énergie de gap est dans l'intervalle compris entre 0 eV et 6 eV, le matériau est dit semi-conducteur intrinsèque. Les matériaux sont distingués en deux catégories, les matériaux élémentaires tels que les éléments de la colonne IV du tableau périodique, et les matériaux composés tels que les alliages binaires, ternaire et quaternaire comme par exemple les matériaux II-VI et III-V qui sont des composés très favorables pour les applications optoélectroniques.

Les semi-conducteurs peuvent être dopés avec des différents type des éléments du tableau périodique afin d'améliorer leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques pour des applications optoélectroniques. L'impureté introduite dans le semi-conducteur est dite donneur quand il perd des électrons. Le dopage avec des donneurs est dit type p. Par contre si l'impureté est un accepteur Le dopage est dit type n. Par exemple, le zinc oxyde (ZnO) dopé avec l'aluminium (Al) est un dopage de type n (l'aluminium (Al) est un donneur). Le Zinc oxyde (ZnO) dopé avec le potassium (K) est un dopage de type p (le potassium (K) est accepteur).

La bande de valence contient les trous chargés positivement et la bande de conduction contient les électrons chargés négativement. Le niveau de Fermi qui est appelé aussi le potentiel chimique se situe au centre de la bande interdite dans un semi-conducteur pure (semi-conducteur non-dopé). Dans le cas du dopage de type n, le niveau de Fermi devient plus proche du sommet de la bande de conduction, tandis que si le dopage est plus important, le

niveau de Fermi traverse la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit dégénéré. Par contre, si le dopage est de type p, le niveau de Fermi se décale vers la bande de valence, et si le dopage est important, le niveau de Fermi traverse la bande de valence. Le système dit semi-conducteur de type p dégénéré.

I.2. Les types des semi-conducteurs

I.2.1. Les semi-conducteurs élémentaires

Le semi-conducteur le plus connu est le silicium(Si) ainsi que le germanium (Ge), il est l'original d'une large classe des semi-conducteurs. La structure cristalline de silicium(Si) et de germanium (Ge) est similaire à la structure cristalline du diamant. La structure est sous forme d'un atome entouré par quatre atomes voisins formant un tétraèdre. Parmi les éléments du groupe V et VI du tableau de Mendeleïev, le sélénium (Se), le soufre (S), le phosphore (P) et le tellure (Te), qui présentent aussi des semi-conducteurs. On peut trouver ces types d'élément dans plusieurs structures cristallines différentes.

I.2.2. Les composés binaires

Les composés constitués avec les éléments du groupes III et V du tableau de Mendeleïev (tel que GaAs) possèdent des propriétés similaires à la colonne IV. En allant des matériaux élémentaire de la colonne IV aux matériaux élémentaires composés III-V, la liaison devient partiellement ionique à cause d'un transfert de charge électronique qui se fait entre l'atome de la colonne III vers l'atome de la colonne V. Cette ionicité génère des modifications dans les propriétés semi-conductrices. L'ionicité aussi augmente l'interaction de Coulomb entre les ions comme elle augmente le gap de la première transition dans la structure de bande électronique. L'ionicité devient encore plus importante dans les composés II-VI tels que ZnS. Les composés II-VI à grand gap ont des applications très importantes surtout pour les écrans et les lasers. Par contre les semi-conducteurs avec un petit gap sont destinés pour les applications de détection infrarouge. Les semi-conducteurs IV-VI avec un gap petit sont aussi importants pour les applications de détection par exemple les détecteurs infrarouge. De plus, Le GaN est un composé binaire III-V avec un gap large. Les composés semi-conducteurs comme par exemple le $Ga_{1-x}In_xN$ sont utilisables pour les diodes électroluminescentes LED ainsi que pour les diodes lasers [1].

I.2.3. Les oxydes

La majorité des oxydes semi-conducteurs comme par exemple le composé binaire MgO sont classés parmi les bons isolants. Aussi parmi les composés II-VI par exemple, l'oxyde de zinc (ZnO), qui a trouvé une application comme capteur ou un détecteur de gaze. Récemment, on a découvert une autre propriété très importante dans les oxydes de cuivre qui est la supraconductivité. Aussi récemment, Müller et Bednorz ont découvert un composé organique qui est la propriété supraconductivité à une haute température de curie T_c . Le matériau composé est La_2CuO_4 qui possède un gap autour de 2eV. Cependant, on a expliqué que quand les trous ainsi que les électrons sont disponible régulièrement, le composé semi-conducteur change à un métal supraconducteur.

I.2.4. Les semi-conducteurs organiques

Il existe nombreux composés organiques comme par exemple le poly-acétylène est un semi-conducteur. Les semi-conducteurs organiques ne sont pas déjà utilisés dans les applications électroniques, mais surement ils vont avoir leur efficacité dans ce domaine dans l'avenir. L'avantage des semi-conducteurs organiques contrairement à l'inorganique est qu'ils ont la possibilité d'être facilement adaptés aux applications. Par exemple, des composés contenant des liaisons conjuguées tels que $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ qui ont de grandes linéarités optiques et peuvent donc avoir des applications importantes dans l'optoélectronique. Le gap de ces composés peut changer plus facilement en comparant à ceux les semi-conducteurs inorganiques, en modifiant leurs formules chimiques. Récemment, de nouvelles formes de carbone comme par exemple C_{60} (fullerènes), se sont révélés être des semi-conducteurs. Une forme de carbone est constitué de feuilles de graphite enroulées dans un tube de quelques nanomètres de diamètre appelés nanotubes [2]. Ces nanotubes de carbone sont très prometteurs en tant qu'éléments de circuits électroniques à l'échelle nanométrique.

I.2.5. Les semi-conducteurs magnétiques

Il existe beaucoup des composés contenant des ions magnétiques comme par exemple le manganèse (Mn), ont des propriétés semi-conductrices et magnétiques attirantes. Des exemples de ces semi-conducteurs magnétiques tels que le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Tout dépend de la quantité de l'ion magnétique dans la super-cellule, on aura deux grandes propriétés magnétiques qui sont le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les semi-conducteurs en alliage magnétique contenant des concentrations plus faibles d'ions magnétiques sont connus les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces alliages ont récemment attiré beaucoup d'intention en raison de leurs applications très importantes dans les applications magnéto-

optiques. Ces matériaux peuvent être utilisés en tant que par exemple des modulateurs optiques. Le composé $Zn_{1-x}Mn_xO$ est un matériau magnétique, ce magnétisme est provoqué par l'élément magnétique qui le manganèse (Mn). Ce matériau est prometteur pour les applications photovoltaïques [3].

I.3 Le défaut dans les semi-conducteurs

Les propriétés électriques, magnétiques et optiques des semi-conducteurs peuvent être modifiées par l'incorporation d'une petite quantité d'impureté. Cependant, il existe des types de défaut qui peuvent rendre un semi-conducteur important, par contre il existe d'autre type de défaut qui peuvent rendre le semi-conducteur inutile. Notre possibilité de contrôler les défauts dans un matériau semi-conducteur nous laisse à savoir si le matériau est utile ou non pour des applications différentes. Dans cette thèse, nous allons nous limiter à l'étude des propriétés optoélectroniques et magnéto-optiques composés constitués des défauts incorporés dans les semi-conducteurs.

I.3.1 Classification des défauts

Les défauts dans la super-cellule est utile pour la conception des propriétés optique, électronique et magnétique du matériau. Il y a des types de défaut, par exemple les lacunes, les interstitielles, les substitutions. Le type le plus communément utilisé est la substitution d'un atome par un autre (regardez Fig. I.1). Parmi les différents types des défauts:

I.3.1.1 Lacune:

Lacune ou « vacancy » en anglais, c'est l'arrachement d'un atome de la super-cellule.

I.3.1.2 Interstitielle:

L'atome A se trouve dans un site interstitiel dans la super-cellule.

I.3.1.3 Substitution:

Un atome C remplaçant un atome A du cristal est désigné par C_A .

De nombreux défauts importants sont actifs. Les défauts qui peuvent contribuer un électron libre dans le cristal sont comme donneurs, tandis que les défauts qui peuvent contribuer des trous sont connus comme accepteurs.

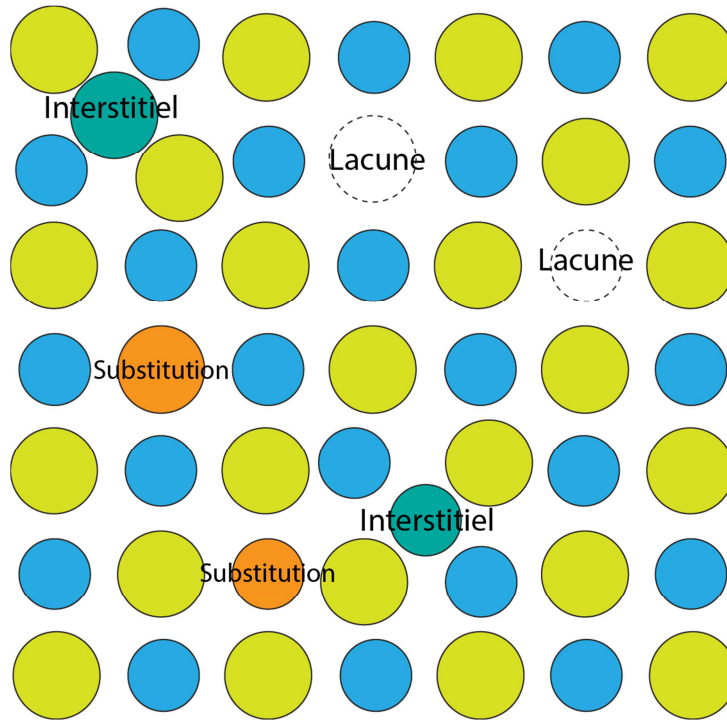


Figure I.1. Une image représentant des défauts (lacune, interstitielles, substitution) dans une super-cellule.

I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les dispositifs de spintronique sont basés sur des métaux possédant des niveaux 3d qui génère le ferromagnétique, comme par exemple les capteurs magnéto-résistifs. Par ce développement, il a été ensuite découvert la magnétorésistance et la magnétorésistance tunnel [4]. Cependant, les études récentes comprenaient la possibilité de manipuler le spin dans un semi-conducteur [5,6]. Encore plus récemment, il a été démontré que c'est très difficile de conserver les spins d'électron à travers l'interface [7].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des semi-conducteurs non-magnétiques dopés avec une petite quantité d'éléments magnétiques, généralement métaux de transition (TM) (Figure I.2). Cependant, la découverte des DMSs se montrent être un grand défi pour la science à l'état solide. On peut poser la question suivante : Peut-on constituer des semi-conducteurs magnétiques dilués correspondant à la température ambiante. En effet, l'interaction entre le dopant et les spins et les porteurs doit être engendré pour obtenir un dopant robuste [9].

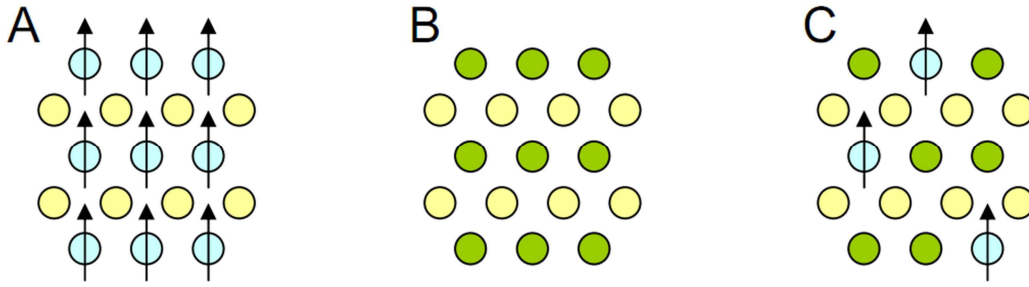


Figure I.2. Un schéma montrant (A) un semi-conducteur magnétique, (B) un semi-conducteur non-magnétique, et (C) un semi-conducteur magnétique dilué [10].

Les propriétés magnétiques sont connues dans certains semi-conducteurs ferromagnétiques, tels que chalcogénures d'euporium et le ferromagnétique des semi-conducteurs spinelles [10]. Le premier semi-conducteur DMS étaient un alliage II-VI comme par exemple $Zn_{1-x}Mn_xTe$ et $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [11]. Ils ont été étudiés dans les années 1980, présentant soit un comportement de verre de spin ou faible ferromagnétisme, avec des températures de Curie (T_c) de seulement quelques K [12]. Plus récemment, les semi-conducteurs III-V tel que Mn dopées InAs ($In_{1-x}Mn_xAs$) [13,14] et ($Ga_{1-x}Mn_xAs$) [15,16] ont montré le ferromagnétisme à une température haute. Une T_c de 173 K a été réalisé en GaAs dopé avec Mn [17,18], mais encore trop bas pour les applications envisagées (RT).

Récemment, on a découvert qu'une plus grande quantité de dopage dans un semi-conducteur d'oxyde peut laisser obtenir une haute température de Curie [19]. De plus, la plupart des DMS à base d'oxyde sont des semi-conducteurs à un gap plus grand ($> 3eV$). Cependant, ils ont récemment obtenu la température ambiante avec le ferromagnétisme dans $TiO_2:Co$ par Matsumoto *et al.* [20,21], qui ensuite il a déclenché un nombre considérable d'études dans des DMS à base d'oxydes tels que TM dopé ZnO [22], SnO_2 [23], Cu_2O_2 [24] et $In_{1.8}Sn_{0.2}O_3$ [25]. On montrés dans le tableau I.1 le résumé des moments magnétiques et les valeurs de T_c rapportées dans la littérature des DMS à base d'oxyde.

Table I.1. Quelques matériaux DMS à base d'oxyde et leur moment magnétique et température de Curie T_c [26].

Matériau	Dopant (x)	Moment ($\mu_B/3d$ ion)	$T_c(K)$
TiO_2	Co, 1-2%	0.3	> 300
	Co, 7%	1.4	650 – 700
	V, 5%	4.2	> 400

	Fe, 2%	2.4	> 300
ZnO	Co, 10%	2.0	280 – 300
	V, 15%	0.5	> 350
	Mn, 2.2%	0.16	> 300
	Fe, 5% - Cu, 1%	0.75	550
	Ni, 0.9%	0.06	> 300
SnO ₂	Co, 5%	7.5	650
	Fe, 5%	1.8	610
Cu ₂ O	Co, 5% - Al, 0.5%	0.2	> 300
In _{1.8} Sn _{0.2} O ₃	Mn, 5%	0.8	> 300

I.5. La structure cristalline des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs IV, III-V et II-VI sont présentés dans le tableau I.2 qui montre également les constantes de réseau (a et c) des semi-conducteurs cristallisant dans le diamant, zinc-blende et wurtzite, respectivement.

Table I.2 Les structures cristallines et les paramètres de réseau à 300 K pour les groupes IV, III-V et II-VI. d=diamant, zb=blende [27].

h=hexagonal; w=wurtzite; rs=rocksalt; or=orthorhombic; rh=rhombohedral

Groupe	Matériau	Structure cristalline	a (Å)	c (Å)
IV	Diamond	d	3.5670	
	Si	d	5.4310	
	Ge	d	5.6579	
	Sn	d	6.4892	
III-V	BN	zb	3.6155	
	BN	h	2.5040	6.6612
	BP	zb	4.5383	

	BAs	zb	4.777	
	AlN	h (w)	3.112	4.982
	AlP	zb	5.4635	
	AlAs	zb	5.66139	
	AlSb	zb	6.1355	
	GaN	h (w)	3.1896	5.1855
	GaP	zb	5.4508	
	GaAs	zb	5.65330	
	GaSb	zb	6.09593	
	InN	h (w)	3.548	5.760
	InP	zb	5.8690	
	InAs	zb	6.0583	
	InSb	zb	6.47937	

II–VI	BeO	h (w)	2.6979	4.380
	BeS	zb	4.865	
	BeSe	zb	5.137	
	BeTe	zb	5.617	
	MgO	rs	4.203	
	MgS	rs	5.203	
	MgSe	zb	5.91	
	MgTe	h (w)	4.548	7.390

ZnO	h (w)	3.2495	5.2069
ZnS	h (w)	3.8226	6.2605
ZnS	zb	5.4102	
ZnSe	zb	5.6692	
ZnTe	zb	6.1037	
CdO	rs	4.686	
CdS	h (w)	4.1367	6.7161
CdSe	h (w)	4.2999	7.0109
CdTe	zb	6.481	
HgO	or	3.577 (a)	
HgSe	zb	6.084	
HgTe	zb	6.4603	

I.6. Les alliages des semi-conducteurs

La meilleure façon de modifier les propriétés électroniques pour obtenir de nouvelles propriétés est la fabrication d'un alliage. Les alliages sont constitués de deux matériaux ou plus, cependant, il permet d'avoir de nouvelles propriétés électroniques et optiques du matériau. L'alliage a beaucoup de préférence par exemple, on peut avoir la conception de l'énergie de gap, c.-à-d. on peut varier la bande interdite comme on le souhaite. Cette idée est très importante pour les applications de la détection comme les lasers, cependant, on peut contrôler la lumière émise ou absorbé.

On présente quelques paramètres de réseau dans la Fig. I.3, calculés par la loi de Vegard.

$$a_{\text{alloy}} = Xa_A + (1-x) a_B \quad \text{I.1}$$

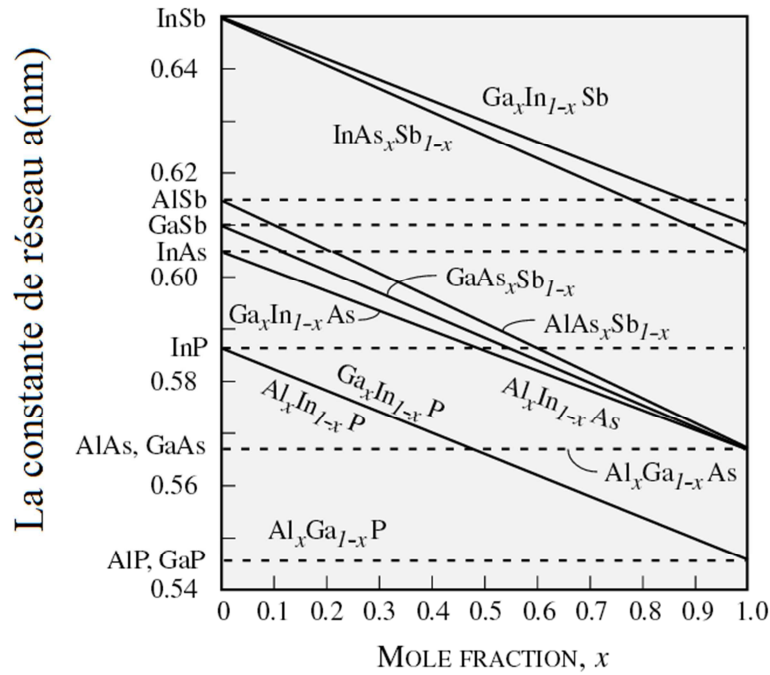


Figure I.3. Le paramètre de réseau en fonction de la composition ternaire de type III-V [28].

I.6.1 L'alliage GaAs/AlAs

Le composé AlGaAs est un alliage très important pour des applications électroniques et optiques. AlAs et GaAs présentent un accord dans le paramètre de réseau afin d'avoir la possibilité de préparer l'alliage sur le substrat de GaAs. Le composé AlGaAs est très utilisé pour les transistors à effet de champ ou MOSFETs. Il est aussi utilisé pour des dispositifs optoélectroniques comme par exemple les modulateurs, les détecteurs et les lasers. Ce composé possède une caractéristique de commuter d'un gap directe à un gap indirecte.

I.6.2. L'alliage InAs/GaAs

L'alliage constitué avec InAs et GaAs peut avoir un gap varie entre 0,4 eV et 1,5 eV. Les propriétés du composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ sont très utilisées pour beaucoup d'application, comme par exemple pour les transistors et les lasers de communication à fibres optiques. Le réseau le plus adapté est le composé $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ tel que le gap correspond est $E_g = 0.88$ eV. Il existe autres compositions qui sont devenues très favorables comme par exemple le composé $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (préparé sur GaAs) et le composé $\text{In}_{0.53+x}\text{Ga}_{0.47-x}\text{As}$ (préparé sur InP).

I.6.3.L'alliage HgTe/CdTe

Le composé HgCdTe est un alliage aussi important pour beaucoup d'application électronique et optique. L'alliage est utilisé surtout pour les dispositifs fonctionnant avec un petit gap, comme par exemple les applications de l'imagerie thermique dans les applications industrielles et médicales. L'alliage présente aussi l'avantage qu'il peut être préparé sur les deux substrats CdTe, ZnTe. Ce composé est favorable aussi pour les détecteurs possédant des longueurs d'onde longues.

I.6.4.Les systèmes InN, GaN, AlN

Les alliages constitués d'InN, GaN et AlN peuvent avoir une gamme très large de bande interdite. Les composés binaires cités ci-dessus sont favorable pour l'émission de la lumière dans les dispositifs fonctionnant avec de courte longueur d'onde, par exemple, l'émission de la lumière bleue, et aussi l'absorption de la lumière par exemple, pour les détecteurs solaires.

On présente le gap direct (E_0) et le gap indirect (E_g^X , E_g^L) pour les semi-conducteurs du groupe III-V et II-VI dans le tableau I.3 [29].

Table I.3 Les gaps E_0 , E_g^X and E_g^L pour des structures cubique des semi-conducteurs du groupe III-V et II-VI à 300K. zb≡zinc-blende; rs≡rocksalt [29]

Groupe	Matériau	E_0 (eV)	E_g^X (eV)	E_g^L (eV)
III-V	BN (zb)	7.9–11.40 ^d	6.27	
	BP (zb)	5	2.0	
	BAs (zb)	1.45 ^c		
	AlN (zb)	5.2	5.34	8.6 ^d
	AlP (zb)	3.91 ^f	2.48	3.57 ^d
	AlAs (zb)	3.01	2.15	2.37
	AlSb (zb)	2.27	1.615	2.211
	GaN (zb)	3.231 ^g	4.2 ^d	5.5 ^d
	GaP (zb)	2.76	2.261	2.63
	GaAs (zb)	1.43	1.911	1.72
	GaSb (zb)	0.72	1.05	0.76
	InN (zb)	0.56	3.0 ^d	5.8 ^d
	InP (zb)	1.35	2.21	2.05

	InAs (zb)	0.359	1.37	1.07
	InSb (zb)	0.17	1.63	0.93
II-VI	BeS (zb)	> 5.5		
	BeSe (zb)	5.6	4-4.5	
	BeTe (zb)	4.1	2.63	
	MgO (rs)	7.8		
	MgS (zb)	4.45	3.6 ^d	
	MgSe (zb)	4.0	3.2 ^d	
	MgTe (zb)	3.4	2.5 ^d	
	ZnO (zb)	3.17		
	ZnS (zb)	3.726	5.14 ^d	
	ZnSe (zb)	2.721	3.4	3.8
	ZnTe (zb)	2.27	3.05	
	CdO (rs)	2.16		
	CdS (zb)	2.46	5.24 ^d	
	CdSe (zb)	1.675	4.37 ^d	
	CdTe (zb)	1.51	3.48 ^d	
	HgS (zb)	0.04		
	HgSe (zb)	0.08		
	HgTe (zb)	0.15		

^aEstimé

^bà 1.5 K

^cà 4.2 K

^dCalculé ou estimé

^eAssignment provisoir

^fEstimé de Al_xGa_{1-x}P

^gPréparé sur le substart MgO(100)

I.7. Exemples des alliages binaires, ternaires et quaternaires

I.7.1. Les alliages binaires

I.7.1.1. La structure wurtzite de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur à grand gap, très favorable pour les applications optoélectroniques. Il se caractérise par sa grande bande interdite qui est autour de 3.37eV. ZnO est surtout utilisé pour la construction des cellules solaires ainsi pour les applications photovoltaïques. De plus, ZnO peut devenir un composé magnétique par le dopage avec une impureté magnétique. Cependant, ZnO peut être aussi utilisé pour des applications spintroniques. L'impureté ajoutée dans le composé peut également nous permettre d'avoir de nouvelles propriétés électroniques et optiques. La figure I.4 montre le tracé du courant en fonction de l'épaisseur de ZnO. On remarque que le courant augmente très rapidement quand la valeur de l'épaisseur augmente [30].

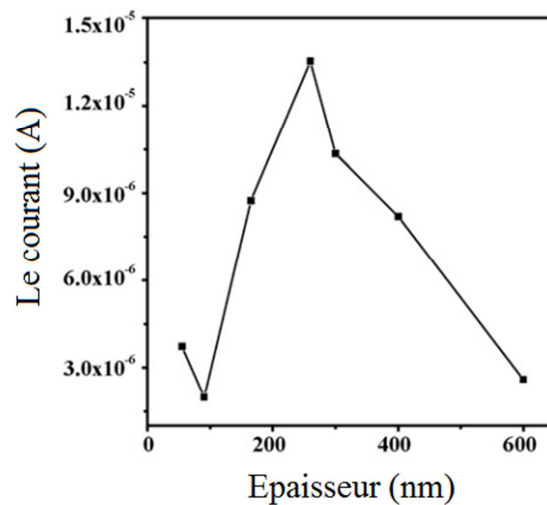


Figure I.4. Le spectre de photoluminescence de ZnO [30]

I.7.1.2. La structure zinc-blende de GaN

Le nitrure de gallium (GaN) est un composé semi-conducteur très favorable aussi pour les applications optoélectroniques. Il est un composé binaire de Ga qui est de la colonne III et de N qui est de la colonne V. Le GaN est utilisé par exemple pour la construction des satellites. Il est utilisé aussi pour la fabrication des diodes LED qui sont les diodes électroluminescentes. La figure I.5 montre le tracé de l'indice de réfraction de GaN en fonction du rayon du

quantum dot. On voit bien que l'indice de réfraction de GaN augmente avec l'augmentation du rayon de quantum dot jusqu'à une certaine valeur de l'indice de réfraction ou il se stabilise [34].

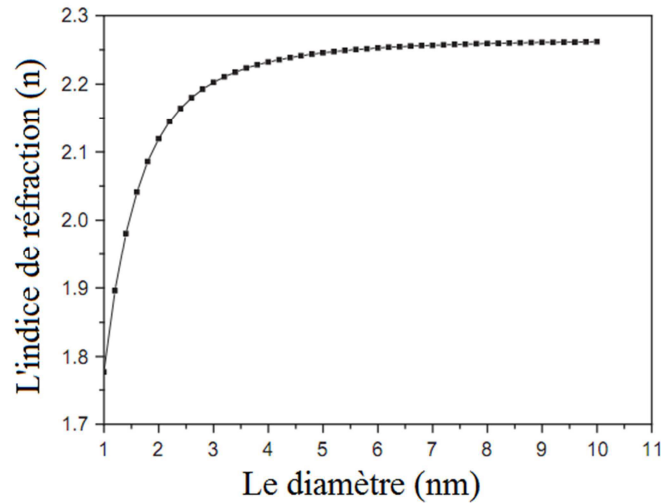


Figure I.5 L'indice de réfraction en fonction du diamètre du rayon de quantum dot [34]

I.7.2. Les alliages ternaires

I.7.2.1. La structure wurtzite de GaInN

Parmi les composés ternaires les plus utilisés dans les applications optoélectroniques le composé GaInN qui a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs surtout par son coefficient d'absorption qui a été trouvé autour de 10^5 cm^{-1} [35]. Ce composé ternaire est également favorable pour la fabrication des cellules solaires pour des applications photovoltaïques [36]. Cependant, il existe quelques travaux où ils ont utilisé le dopage élevé de GaN avec les impuretés de In [37, 38]. Ce dopage est d'un type p, qui est important pour la fabrication des cellules solaires type p-n. On montre dans la figure I.6 un exemple des couches minces de GaInN [39].

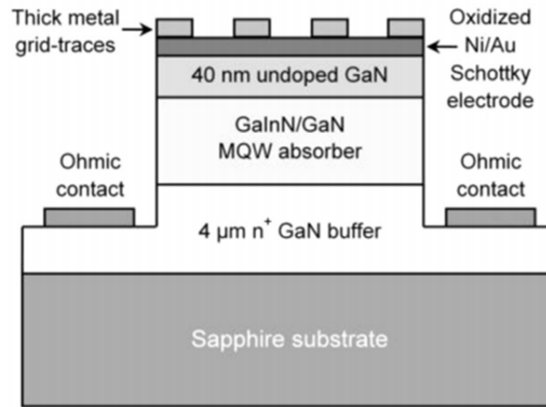


Figure I.6. Le schéma de la couche de GaInN/GaN [39]

I.7.2.2. La structure wurtzite de ZnO dopé avec Mg

Le zinc oxide (ZnO) a été trouvé plus stable dans sa structure wurtzite. Yonghong Hu et al. [40] ont utilisé un calcul théorique basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ou ils ont utilisé la structure du composé ZnO avec un groupe de symétrie P63mc. Ensuite, on montre dans la Figure I.7 la super-cellule utilisé qui contient 32 atomes. En remplaçant un atome de zinc par un seul atome de magnésium, on obtient la concentration $x=0.0625$ de Mg. Par contre la concentration $x=0.5$ de Mg s'obtient par le remplacement de deux atomes de Zn par deux atomes de Mg.

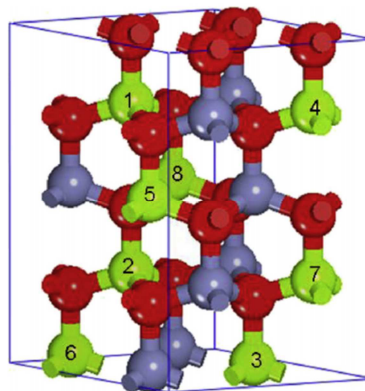


Figure I.7. La super-cellule de ZnO dopé avec magnésium. Les couleurs Gris, rouges et vertes représentent les atomes Zn, O et Mg, respectivement [40].

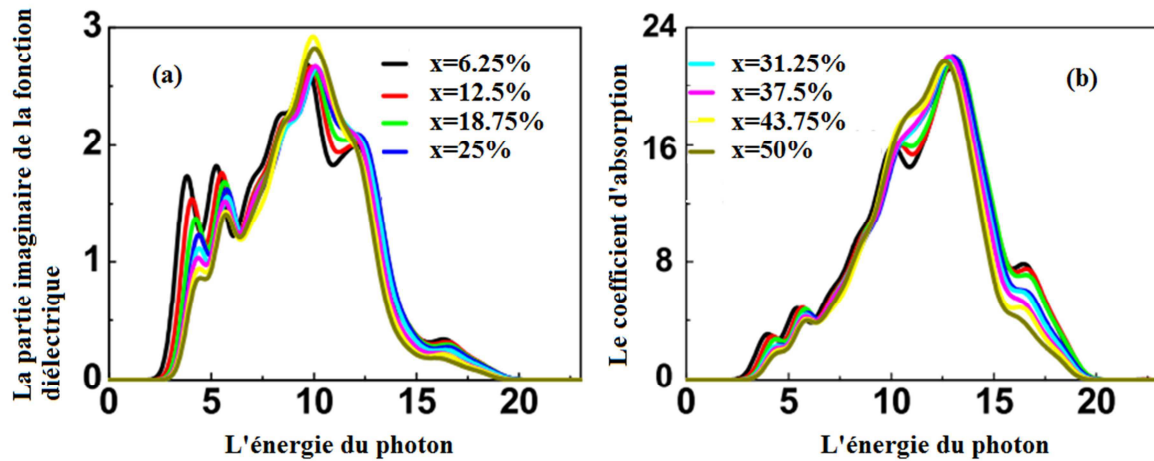


Figure I.8. (a) La partie imaginaire de la fonction diélectrique et (b) le coefficient d'absorption de ZnO dopé avec magnésium à différentes concentrations de Mg en fonction de l'énergie des photons, respectivement [40].

Les auteurs Yonghong Hu et al. [40] ont calculé les propriétés optiques de ZnO dopé avec Mg en utilisant la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. L'indice de réfraction est calculé à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique, ainsi que le coefficient d'absorption est calculé à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Ces paramètres optiques sont présentés dans la figure I.8. On voit qu'il existe des pics de transitions optiques se trouvant dans la gamme d'énergie comprise entre 0eV et 20eV. Cependant, on voit bien aussi que les transitions optiques varient dans leurs énergies en variant la quantité de l'impureté Mg dans ZnO. Les transitions optiques décalent vers les énergies hautes (décalage vers le bleu) par le dopage de ZnO avec Mg.

De plus, le coefficient d'absorption de ZnO dopé avec Mg est présenté dans la Figure I.8 (b). On voit que l'incorporation de Mg dans ZnO conduit toujours à des transitions optiques qui sont localisés dans la gamme d'énergie comprise entre 0eV et 20eV. Les valeurs d'énergie des transitions optiques du coefficient d'absorption sont les mêmes trouvés dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Comme il a été déjà trouvé pour l'indice de réfraction, le décalage des transitions optiques vers les énergies plus hautes dans le coefficient d'absorption vers les énergies plus hautes avec l'augmentation de la concentration de Mg. Ces transitions optiques sont très importantes pour les applications optoélectroniques. La fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ est très importante pour montrer la perte des photons traversant le matériau. La fonction de perte d'énergie et la réflectivité sont présentées dans la Figure I.9(a)(c). La figure I.9(c) montre que $\epsilon_1(\omega)$ peut être négative dans la gamme d'énergie comprise entre 12eV et

16eV. Par contre $\epsilon_1(\omega)$ est positive dans la gamme d'énergie comprise entre 0eV et 20eV. La valeur négative indique que le photon qui traverse le matériau dans cette gamme d'énergie est amorti [40].

La figure I.9(d)-(f) montre L'indice de réfraction, la conductivité et le coefficient d'extinction de ZnO dopé avec Mg. Ces paramètres optiques sont très utiles pour les applications photovoltaïques. L'indice de réfraction de ZnO dopé avec Mg est dans la figure I.9(d). On voit qu'il diminue avec l'augmentation de la concentration de l'impureté Mg dans ZnO [40].

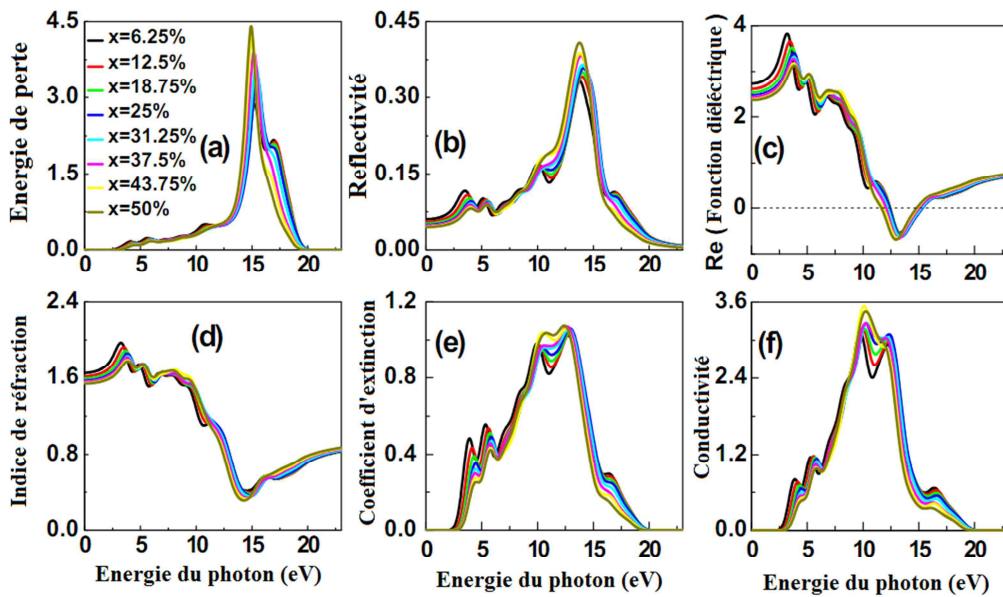


Figure. I.9. (a) Les fonctions de perte d'énergie, (b) la réflectivité, (c) la partie réelle de la fonction diélectrique, (d) l'indice de réfraction, (e) le coefficient d'extinction (f) la conductivité de MgZnO avec une concentration différente de Mg en fonction de l'énergie du photon [40].

I.7.3. Les alliages quaternaires

I.7.3.1. L'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$

Les auteurs A. Boukourt et al. [42] ont étudié l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en prenant la valeur de $x=0.25$ et la valeur de $y=0.75$. La structure cristalline correspondante à ce composé est présentée dans la figure I.10. On peut expliquer que ce composé quaternaire contient quatre composés binaires de type II-VI qui sont CdS, CdSe, ZnS, ZnSe. Cependant, le calcul basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (La théorie est expliquée en détail, voir chapitre II) [41] est utilisé pour trouver les propriétés optiques de ce composé quaternaire.

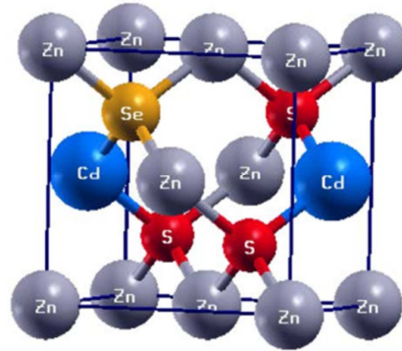


Figure I.10. La structure de $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ pour $x=0.25$ et $y=0.75$ [42].

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est très importante pour déterminer les propriétés optiques des matériaux. Dans la figure I.11, on montre les quatre transitions optiques du composé qui sont indiqués par des flèches. Ils sont aussi présentés dans le tableau I.4 pour tous les composés binaire et pour le composé quaternaire. Par ailleurs, la figure I.12 montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés binaires. De même, la partie réelle de la fonction diélectrique est présentée dans la figure I.11. On voit bien que les pics principaux de la partie réelle sont autour de 6.4 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique présente ensuite une chute d'intensité à partir de l'énergie 6.5 eV.

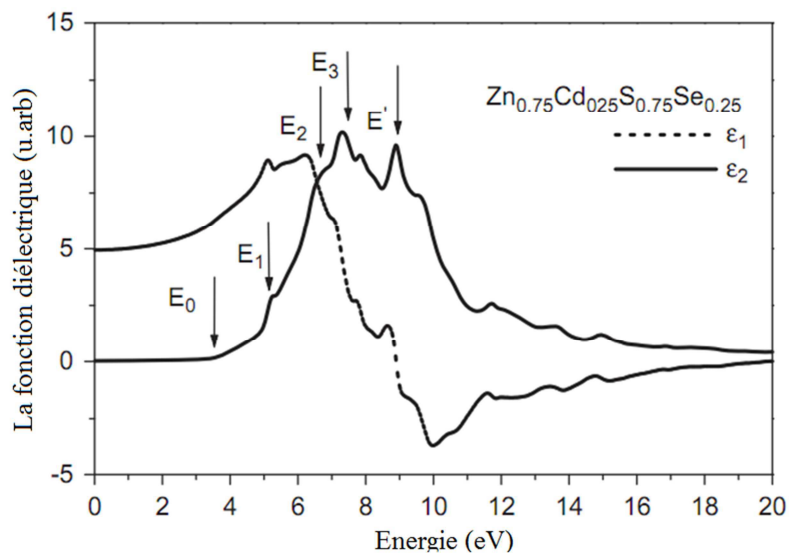


Figure I.11. La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.75}Se_{0.25}$ [42]

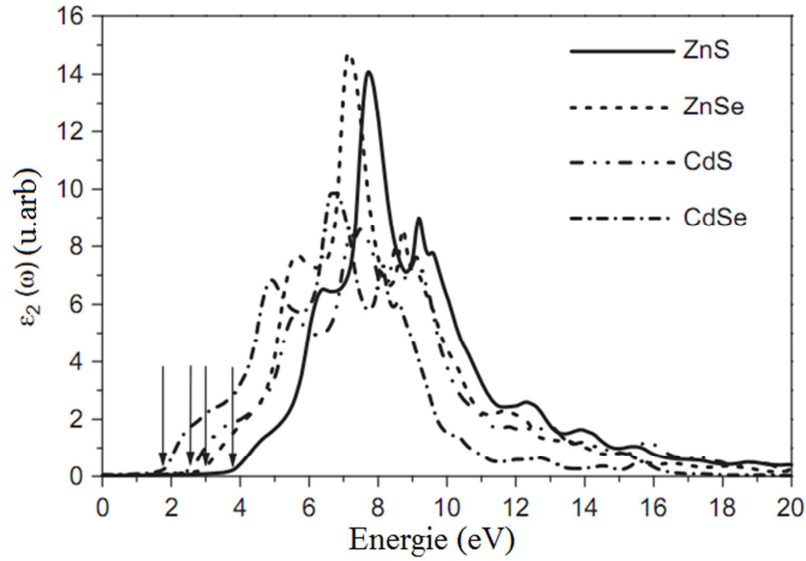


Figure I.12. La partie imaginaire de la fonction diélectrique des composés binaires. Les flèches indiquent les positions de l'énergie du gap [42].

Tableau I.4. Les pics de transition optiques de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$, Le paramètre statique de l'optique $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ et leurs valeurs expérimentales pour les composés binaires et l'alliage quaternaire $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.75}Se_{0.25}$ [42].

Compounds	E_0	E_1	E_2	E_3	E_0	$\epsilon_1(0)$
ZnS	3.70	5.13	6.32	7.71	9.16	5.06
	3.70	4.98	6.22	7.45	9.96	5.00
	3.70	5.02	5.81	7.47	9.13	5.53
ZnSe	2.80	4.69	5.64	7.20	8.73	5.75
	2.80	4.20	5.00	7.05	9.13	5.83
	2.70	4.60	5.20	7.47	8.71	6.66
CdS	2.50	3.78	5.58	7.45	9.19	5.05
	2.50	–	5.30	7.50	8.80	–
	2.01	–	5.49	7.21	8.32	5.07
CdSe	1.90	3.90	4.84	6.71	8.13	5.61

	1.90	4.314	4.568	6.00	6.5	–
	1.66	4.197	4.546	6.06	6.66	5.88
$Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ ($x = 0.25, y = 0.75$)	3.48	5.46	6.66	7.36	8.85	4.94

I.7.3.2. L'alliage BeZnCdSe

On présente ici un exemple d'un travail expérimental d'un alliage quaternaire BeZnCdSe. On montre dans la figure I.13 le spectre de la photoluminescence (PL) mesuré à la température 15 K pour l'alliage $Be_x(Zn_yCd_{1-y})_{1-x}Se$. La composition $y=0.3$ est fixée à cette valeur pour Zn. On remarque bien que le pic principal de la photoluminescence est localisé dans la longueur d'onde comprise entre 596 nm et 532 nm[43].

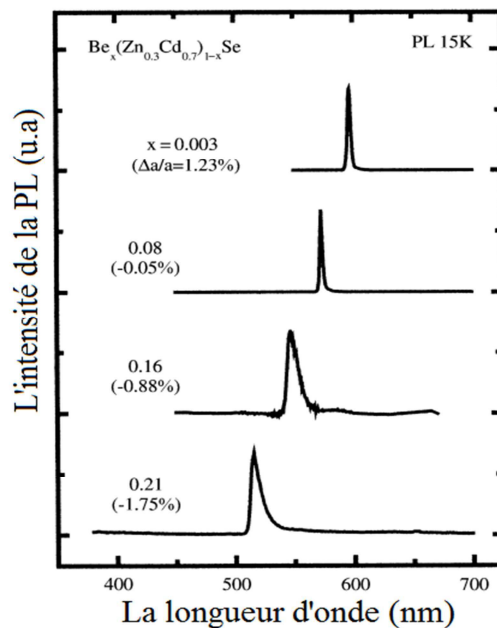


Figure I.13. La photoluminescence PL de $Be_x(Zn_{0.3}Cd_{0.7})_{1-x}Se$ à 15K avec la variation de la composition de Be(x). La PL a varié entre 596nm à 532nm en variant x de 0.003 à 0.21 [43]

I.8. Conclusion

Dans ce premier chapitre on a donné une introduction aux matériaux semi-conducteurs et leurs alliages (binaire, ternaire, quaternaire). On a montré leurs applications optoélectroniques ainsi les défauts utilisés dans les semi-conducteurs pour découvrir d'autres nouvelles propriétés par exemple les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). On a montré des exemples sur les matériaux semi-conducteurs et leurs alliages tels que le ZnO, le GaN etc...

Bibliographie

- [1] J. I. Pankove, T. D. Moustakas (eds.): Gallium Nitride I, Semiconductors and Semimetals, Vol. 50 (Academic Press, San Diego 1998) S. Nakamura, G. Fasol: The Blue Laser Diode. GaN Based Light Emitters and Lasers (Springer, Berlin, Heidelberg 1997)
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London 1998)
- [3] Q. Ma, X. Lv, Y. Wang, J. Chen. *Optical Materials* 60, 86e93, (2016)
- [4] C. Chappert, A. Fert and F. N. van Dau, “The emergence of spin electronics in datastorage”, *Nature Mat.* 6 (2007) 813-823, and references therein
- [5] T. Bland, K. Lee and S. Steinmuller, “The spintronics challenge”, *Physics World* 21 (2008) 24-28, and references therein
- [6] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, “Challenges for semiconductor spintronics”, *Nature Phys.* 3 (2007) 153-159, and references therein
- [7] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, “Spintronics: a spin-based electronics vision for the future”, *Science* 294 (2001) 1488-1495.
- [8] “125 big questions that face scientific inquiry over the next quarter-century”, commemorative issue celebrating the 125th anniversary of the Science Magazine, *Science* 309 (2005) 82.
- [9] S. A. Chambers, T. C. Droubay, C. M. Wang, K. M. Rosso, S. M. Heald, D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved and D. R. Gamelin, “Ferromagnetism in oxide semiconductors”, *Materials Today* 9 (2006) 28.
- [10] R. Janisch, P. Gopal and N. A. Spalding, “Transition metal-doped TiO₂ and ZnO – present status of the field”, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) R657, and references therein.
- [11] J. K. Furdyna, “Diluted magnetic semiconductors”, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [12] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, “Carrierinduced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}Mn_xTe”, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 085201.
- [13] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmaller, L. L. Chang and L. Esaki, “Diluted magnetic III-V semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1849.
- [14] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang, “Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2664.
- [15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 363.
- [16] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera and A. H. MacDonald, “Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors”, *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 809.
- [17] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Campion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher and C. T. Foxon, “High-Curie-temperature Ga_{1-x}Mn_xAs obtained by resistance-monitored annealing”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4991.

- [18] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura and H. Ohno, “Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures”, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3020.
- [19] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma and M. Kawasaki, “An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO”, *J. Appl. Phys.* 75 (1999) 3366.
- [20] Y. J. Matsumoto, M. Murakami, T. J. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Y. Koshihara and H. Koinuma, “Roomtemperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide”, *Science* 291 (2001) 854-856.
- [21] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J.Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S.-Y.Koshihara and H. Koinuma, “Ferromagnetism in Codoped TiO₂ rutile thin films grown by laser molecular beam epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1204.
- [22] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, “Magnetic and electric properties of transitionmetal-doped ZnO films”, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [23] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene and T. Venkatesan, “High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO₂- δ ”, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 077205.
- [24] S. N. Kale, S. B. Ogale, and S. R. Shinde, M. Sahasrabuddhe, V. N. Kulkarni, R. L. Greene and T. Venkatesan, “Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants”, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2100.
- [25] J. Philip, N. Theodoropolou, G. Berera, J. S. Moodera and B. Satpati, “Hightemperature ferromagnetism in manganese-doped indium-tin oxide films”, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 777.
- [26] J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”, *Nature Mater.* 4 (2005) 173, and references therein.
- [27] Sadao Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, 2009 John Wiley & Sons
- [28] Jasprit Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, CAMBRIDGE, University of Michigan, Ann Arbor, 2003.
- [29] Sadao Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, 2009 John Wiley & Sons.
- [30] S. Mridha, D. Basak, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 875–882.
- [31] J.W. Orton, C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 1 (and references therein).
- [32] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 965.
- [33] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675 (and references therein).
- [34] A. Gueddim, T. Eloud, N. Messikine, N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures* 77 (2015) 124–133
- [35] J. Wu, W. Walukiewicz, Band gaps of InN and group III nitride alloys, *Superlattices Microstruct.* 34 (2003) 63–75.
- [36] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz, Superior radiation resistance of In_{1-x}Ga_xN alloys: full-solar-spectrum photovoltaic material system, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6477–6482.

- [37] C.-A. Chang, T.-Y. Tang, P.-H. Chang, N.-C. Chen, C.-T. Liang, Magnesium doping of In-rich InGaN, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 2840–2843.
- [38] L. Sang, M. Takeguchi, W. Lee, Y. Nakayama, M. Lozac'h, T. Sekiguchi, M. Sumiya, Phase separation resulting from Mg doping in p-InGaN film grown on GaN/Sapphire template, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 111004.
- [39] Kevin T. Chern, Noah P. Allen, Timothy A. Ciarkowski, Oleg A. Laboutin, Roger E. Welsch, Louis J. Guido, *Materials Science in Semiconductor Processing* ** (**) **_**
- [40] Yonghong Hu, Bo Cai, Ziyu Hu, Yanli Liu, Shengli Zhang, Haibo Zeng, *Current Applied Physics* 15 (2015) 423e428.
- [41] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104.
- [42] A. Boukortt a,b,, S. Berrah b,c, R. Hayn d, A. Zaoui, *Physica B* 405 (2010) 763–769.
- [43] Masatoshi Takizawa, Ichirou Nomura, Song-Bek Che, Akihiko Kikuchi, Kazuhiko Shimomura, Katsumi Kishino, *Journal of Crystal Growth* 227–228 (2001) 660–664.

Chapitre-II

Méthode de calcul

II.1. Introduction

A partir du XXème siècle, les chercheurs scientifiques ont trouvé que la mécanique classique est insuffisante pour comprendre le comportement des électrons [1] et des noyaux qui constituent la matière. Cependant, on a utilisé ce qu'on appelle la mécanique quantique qui en effet donne la possibilité de décrire les propriétés chimiques et physiques d'un système moléculaire. Par ailleurs, ces propriétés dépendent du comportement des électrons qui peuvent être identifiés par des calculs de la structure électronique et la dynamique moléculaire. Cependant, on a besoin dans ce cas de résoudre des équations fondamentales de la mécanique quantique.

En effet, les propriétés des matériaux peuvent être déterminées si on admet un calcul performant et puissant. Les propriétés électroniques d'un matériau nous permettent d'avoir d'autres propriétés telles que structurales, électroniques, magnétiques et optiques. En outre, le matériau est constitué d'un système fortement corrélé composé des électrons et des noyaux qui sont formés de n corps, par cette information, la résolution de l'équation de Schrödinger devient impossible. Par contre, d'après Dirac 1929 [2], on peut faire des calculs approximatifs très précis.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité local (LDA) sont connus comme un principe théorique pour comprendre la matière condensée. Selon Hohenberg et Kohn [3] la DFT inclut l'approximation LDA, cependant, Slater et ses collègues [4] ont réussi à développer cette approximation. Les calculs théoriques sont basés principalement sur l'approximation LDA qui est devenue un moyen très utilisé dans la science des matériaux. Il est connu que l'approximation LDA est resté limité jusqu'à les années 1970 qui ensuite elle est devenue parmi les bonnes approximations pour les calculs des propriétés solides [5]. Dans une partie de ce chapitre on va présenter le principe de la théorie LDA.

II.2. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

Les ions et les électrons présentent les particules élémentaires d'un solide. La mécanique classique est insuffisante pour comprendre l'organisation de ces particules, par ailleurs on a besoin dans ce cas d'utiliser la mécanique quantique qui appelle à la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

II. 1

Où :

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : Hamiltonien.

II.3. Construction de l'opérateur Hamiltonien

Tout d'abord, on peut englober les étapes à suivre pour résoudre l'équation de Schrodinger. En outre, le système quantique est constitué de M noyaux avec une masse M_A et une charge positive $+Z_A e$ identifiés par un vecteur de position R_A . De plus, le système quantique comporte N électrons avec une masse m_e et une charge négative $-e$ identifiés par la position r_i . Par la suite, l'Hamiltonien d'un système moléculaire s'écrit comme suit:

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II. 2}$$

Où T_n et T_e présentent les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons qui peuvent être écrit en deux équations de somme comme suit :

$$\hat{T}_n = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad \text{II. 3}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{II. 4}$$

Les opérateurs d'énergie potentielle d'électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron présentent la somme des interactions de Coulomb entre les particules:

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{II. 5}$$

$$\hat{V}_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{II. 6}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{II. 7}$$

Tout d'abord, la résolution de l'équation de Schrödinger est une résolution de l'équation d'un système à N corps, ce qui est extrêmement impossible. Par ailleurs, on a besoin d'utiliser des approximations qui conduisent à une solution plus proche à la réalité. La première approximation dont on parle, c'est l'approximation de Bor-Oppenheimer [6].

II.4. Approximation de Born-Oppenheimer

Récemment, le calcul de la structure de bande électronique des matériaux se basait sur des différentes approximations. D'après Born et Oppenheimer [6], l'hypothèse qui était prise dépend de la masse des noyaux. Puisque les noyaux sont considérés plus lourds par rapport aux électrons ce qui signifie qu'ils sont plus faibles dans leurs mouvements, on peut dans ce cas négliger le mouvement des noyaux par rapport aux mouvements des électrons. On peut aussi négliger l'énergie cinétique des noyaux, ainsi que l'énergie du potentiel noyaux-noyaux qui devient une constante, cependant, la nouvelle équation est comme suit:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{II.8}$$

Le système maintenant est adiabatique, ce qui signifie que le système est sans mouvement du réseau. En outre, le problème est moins compliqué qu'à l'origine mais toujours difficile à résoudre.

Il existe plusieurs solutions pour résoudre l'équation de Born-Oppenheimer (II.8), parmi elles, la méthode de Hartree-Foch qui consiste sur les électrons libres. Par ailleurs, la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT est plus moderne et plus utilisable. La méthode de la DFT apparait à la trentaine du 20ème siècle et établie en 1964 par Hohenberg et Kohn [7]. Les deux auteurs ont démontré que la structure électronique d'un système dans son état fondamentale (état de base) peut être déterminée par la densité électronique $\rho(r)$ à la place de la fonction d'onde.

II.5. L'approximation de Hartree (électron libre)

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions \hat{H} comme suit:

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad \text{II.9}$$

Cette approximation utilise le principe des électrons libres. Dans ce cas, on ne prend en compte l'interaction électrons-spins, par conséquent, on peut avoir deux points essentiels:

* La surestimation de la répulsion coulombienne électrons-électrons ($V_{\text{él-él}}$).

* Le principe de Pauli n'est pas pris en considération.

Le deuxième point est plus grave, par la suite, l'approximation de Hartree-Foch [9] a été pris en compte pour introduire le spin des électrons.

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.10}$$

La méthode de variationnelle est utilisée pour obtenir l'énergie moyenne électronique $\langle H \rangle$ soit minimale. Cette solution ressemble à l'équation de Schrödinger à une particule.

On note les unités atomiques ($\hbar^2=2m=e^2/(2=1)$) qui correspond à 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV sous la forme:

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i \quad \text{II.11}$$

Le terme à gauche de l'équation est le potentiel $W(\mathbf{r})$ obtenu de l'Hamiltonien \hat{H} . Il représente l'interaction coulombienne entre l'électron et les autres noyaux du système moléculaire. Il comporte la périodicité du réseau de Bravais.

Le terme à droite de l'équation qui est le potentiel $U_i(\mathbf{r})$ représente la répulsion Coulombienne entre l'électron i et les autres électrons $j \neq i$.

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad \text{II.12}$$

Ensuite, la densité électronique au point \mathbf{r} est :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.13}$$

Donc on a N équations de la forme (II.11) pour chaque électron, cependant, les toutes sont couplées entre elles par le potentiel $U(\mathbf{r})$, par conséquent, l'équation a besoin d'autre méthode d'approximation.

II.6. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le principe de base de la méthode DFT est lié à comprendre le théorème de Hohenberg et Kohn. Les deux auteurs ont démontré tout d'abord que l'énergie du gaz d'électron avec un potentiel extérieur présente une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme suit:

$$E=E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

Ils ont montré aussi par la suite, que la moyenne de cette fonctionnelle présente l'énergie de l'état de base, aussi la densité correspondant à cette énergie n'est que la densité de l'état fondamental. Par ailleurs, les autres propriétés de cet état fondamental sont la fonctionnelle de la densité.

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad \text{II.15}$$

ρ_0 : Présente la densité de l'état fondamental.

Par conséquent, on peut écrire la fonctionnelle de l'énergie totale sous la forme suivante:

$$E[\rho(\mathbf{r})]=F[\rho(\mathbf{r})]+\int \widehat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad \text{II.16}$$

Où :

$$F[\rho(\mathbf{r})]=\langle \Psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \Psi \rangle \quad \text{II.17}$$

A cet instant, $F[\rho]$ peut être appliquée sur n'importe quel système à beaucoup d'électrons, parce que la fonctionnelle ne dépend que de la densité des électrons. Par contre, cette fonctionnelle n'est pas bien claire pour utiliser la variationnel pour trouver l'énergie totale et la densité de l'état fondamental. Le théorème de Hohenberg et Kohn n'est pas encore claire.

II.7. Les équations de Kohn et Sham

La nouvelle densité écrit par Kohn et Sham [10] décrit la somme des densités des particules libres. On a utilisé le principe variationnel afin de trouver l'énergie de l'état fondamental et la densité fondamentale $E_{xc}[\rho]$ ensuite on écrit la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$ comme suit:

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad \text{II.18}$$

ou T_0 présente l'énergie cinétique du système, V_H présente le terme de Hartree (l'interaction électron-électron) V_{xc} qui indique l'échange et corrélation, et V_{ext} représente les interactions coulombienne électrons-noyaux et noyaux-noyaux.

Les électrons libres sont expliqués par le terme de Hartree, en outre, la différence de l'énergie cinétique réelle et l'énergie des électrons sans interaction, aussi la différence entre l'énergie d'interaction réelle et l'énergie de Hartree sont prises en compte pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

La nouvelle forme de l'équation de Schrödinger est comme suit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad \text{II. 19}$$

ou $u=1 \dots N$

La fonction dérivée décrit le potentiel d'échange de corrélation sous la forme d'équation:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II. 20}$$

L'ensemble des orbitales occupés décrit la densité de l'état fondamental:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad \text{II. 21}$$

Par la suite, on résoudre les équations de Kohn et Sham (II.19), tandis que la somme $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ donne le potentiel effectif V_{eff} . A ce point, des approximations sont nécessaires à être introduites pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation qui présente la fonctionnelle de la densité.

II.8. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La DFT ne nous permet pas savoir plus sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation, cependant, on utilise des approximations qui sont applicables sur chaque système.

On distingue trois catégories des interactions entre les électrons:

II.8.1. L'effet d'échange:

Il a le nom aussi de corrélation de Fermi, venant de l'antisymétrie de la fonctionnelle d'onde. Le principe est d'avoir une probabilité nulle de trouver des électrons de spin similaire (même direction de spin) dans une même position. En effet, ce principe a une relation avec celui de Pauli qui néglige absolument la charge d'électrons. Par contre, l'approximation de Hartree-Fock [9] prend en compte cette charge d'électron, parce que le déterminant de Slater n'est que la fonction d'onde ϕ .

II.8.2. La corrélation de coulomb

Ce principe prend en considération la répulsion des électrons $\frac{1}{|r-r'|}$ et ne prend pas en compte l'effet de spin. La corrélation de coulomb est nécessitée à la charge d'électron, cependant, la théorie de Hartree-Fock ne prend pas cet effet de corrélation de coulomb.

II.8.3. La correction de self-interaction

Cet effet est basé sur le principe que les fonctions d'onde électroniques sont considérées comme des particules indépendantes. Cependant, on doit corriger le self-interaction, qui comporte un nombre correct des électrons pairs.

De plus, le principe de Kohn-Sham [10] oblige de prendre en compte la correction de l'énergie cinétique, même si la densité effective est similaire à la densité réelle. Dans ce cas, l'énergie cinétique trouvée n'est pas similaire à l'énergie réelle du système, parce que les fonctions d'onde sont indépendantes.

II.8.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

En anglais (Local Density Approximation) qui est une approximation relié seulement à la densité local $\rho(r)$ qui prend en considération un système non organisé comme un système organisé.

On peut écrire par la suite l'énergie d'échange et de corrélation comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad \text{II.22}$$

Où :

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange et de corrélation d'une particule d'un système homogène à une densité constante ρ .

On peut aussi exprimer le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} comme suit:

$$V_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{II.23}$$

Par la suite, on peut exprimer la densité d'échange et de corrélation par la composition des deux termes comme suit:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad \text{II.24}$$

Où :

Le premier terme $\varepsilon_x[\rho(r)]$: présente l'énergie d'échange.

Le deuxième terme $\varepsilon_c[\rho(r)]$: présente l'énergie de corrélation.

Cependant, E_{xc} est souvent calculé par les approximations de Winger [11], *Ceperly et Alder* [12], *Perdew et Zunger* [13], *Kohn et Sham* [10], *Hedin et Lundqvist* [14] et *Perdew et Wang* [15].

II.9. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation LDA utilise la variation local de la densité, qui a donné de bons résultats théoriques en les comparant avec les résultats expérimentaux mais toujours LDA donne des valeurs très sous-estimés, pour cette raison, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été utilisée, cependant, l'énergie d'échange et de corrélations est en relation avec la densité électronique et le gradient comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{II. 25}$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$, signifie la fonction d'échange et de corrélation en prenant en considération la densité électronique et le gradient. Par la suite, si on prend en compte le spin, l'équation de E_{xc} devient comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{xc} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{II. 26}$$

Il existe plusieurs approximations sur ce principe par exemple, *Perdew et al* (1992) [16], et *Perdew et al.* (1996) [17]. Il existe beaucoup de versions de la méthode GGA, les plus courantes sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19].

II.10. La résolution des équations de Kohn-Sham

On a besoin de prendre en considération la combinaison linéaire de l'orbital, dit orbital de Kohn-Sham (KS) afin de résoudre les équations de K-S.

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad \text{II. 27}$$

Où :

$\Phi_i(K, r)$: est la fonction de base.

C_{ji} : est les coefficients de développement.

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn-Sham, on a besoin de trouver les coefficients C_{ij} des orbitales occupés qui entraîne la minimisation de l'énergie totale. La résolution des équations de KS prend en considération les points de symétrie situés dans la zone de Brillouin (ZB) qui ensuite simplifie le processus.

En suivant un processus itératif et il est présenté dans la figure II.1. Tout d'abord par l'ajout de la densité de charge initiale ρ_{in} pour faire la diagonal de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad \text{II. 28}$$

Où :

H : La matrice Hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement

On aura la densité de charge de sortie ρ_{out} qui ensuite on peut avoir la densité de charge totale après qu'on fait la somme de tout les orbitales occupés. En cas si on n'a pas de convergence des calculs, on fait la somme de la densité initiale et la densité de sortie ρ_{in} et ρ_{out} comme suit:

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad \text{II.29}$$

ou i est le nombre d'itérations et α est une variation de mixage. Par la suite, il sera possible d'obtenir la convergence du calcul.

II.11. La fonctionnelle de Tran et Blaha (mBJ)

C'est une fonctionnelle fait par Tran et Blaha, on va l'expliquer en se basant sur leurs articles qui étaient publiés en 2009 dans le journal Physical Review Letters [1].

II.11.1. La fonctionnelle De Becke et Johnson à Tran et Blaha, description mathématique de la fonctionnelle

La fonctionnelle de Tran et Blaha [1] qui est appelée aussi (MBJ) est une modification à la fonctionnelle de Beck et Johnson. La fonctionnelle de MBJ a montré une grande efficacité dans le calcul avec les approximations les plus utilisés comme LDA [3] et GGA [4]. Dans l'article de Tran et Blaha, on a donné une autre forme de fonctionnelle comme suit [5]:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

Ou $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$: La densité électronique

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$: La densité d'énergie cinétique

$v_{x;\sigma}^{BR}$: est le potentiel de Becke-Roussel

Ce potentiel de Beck-Roussel est à peu près le même de celui de Slater utilisé dans Beck et Johnson [5] qui est similaire pour les atomes identique [1].

II.11.2. La fonctionnelle de Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »

La modification se voit avec l'ajout du paramètre c dans la fonctionnelle. Par exemple si on prend $c=1$ ça nous ramène à la fonctionnelle de Becke et Johnson [5].

Le paramètre c est ajouté pour relier linéairement à la racine carré de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$.

Le paramètre devient:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}}$$

α et β présentent des variables, V_{cell} est le volume de la cellule.

Dans l'article de Tran et Blaha, après faire une minimisation de l'erreur sur les gaps on obtient:

$$\alpha = -0.012 \text{ sans unité}$$

$$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$$

A présent, on considère le paramètre c comme un paramètre d'influence sur les gaps électroniques. Par exemple si on met $c=1$, on obtient un meilleur gap par rapport à LDA mais ce gap est toujours sous-estimé par rapport au gap expérimental. De plus, si on prend le paramètre $c>1$, on aura des valeurs de gaps plus meilleurs que celui de Becke et Johnson [1, 5]. A cet instant, on a besoin de trouver des valeurs efficaces. On prend un exemple d'un solide à petit gap (Germanium Ge) la valeur varie entre 1.1 et 1.3 [1]. Par contre pour un solide à grand gap (LiF) la valeur varie entre 1.4 et 1.7 [1].

Finalement après avoir présenté toutes les équations et les principes nécessaires en physique des solides, on va maintenant présenter les programmes utilisés pour faire des calculs et des simulations.

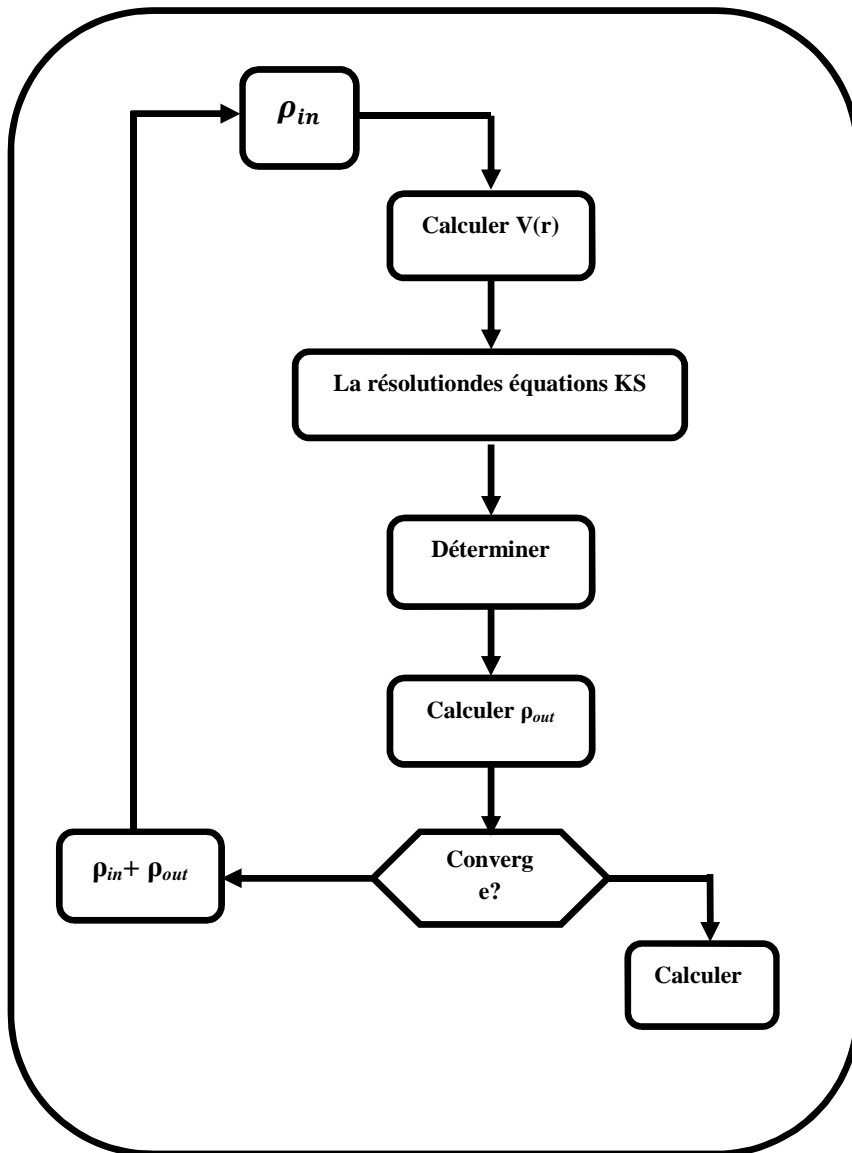


Figure II.1. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.12. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.12.1. Introduction

D'abord, pour comprendre mieux les propriétés électroniques, chimiques, physiques du matériau on a utilisé plusieurs méthodes de calcul théorique comme suit :

- **II.12.1.1. Les méthodes empiriques :** On utilise l'expérience afin de trouver les paramètres de la structure qui sont connus à partir de la formation du matériau (pulvérisation, cristallisation).
- **II.12.1.2. Les méthodes semi-empiriques :** ce sont des méthodes qui utilisent les paramètres atomiques et l'expérimental afin de trouver d'autres propriétés qui n'ont pas étaient trouvées dans l'expérimental, de plus, ces méthodes permettent la détermination des systèmes moléculaires.
- **II.12.1.3. Les méthodes ab-initio :** ces méthodes sont appelés aussi les méthodes du premier principe, cependant, on a besoin seulement d'utiliser les constantes atomiques à l'entrée pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger. Les méthodes sont limitées par la taille mais ils sont précis à trouver les propriétés structurales et énergétiques du matériau.

Récemment, les chercheurs ont réussi à développer ces méthodes du premier principe qui sont utilisés pour résoudre l'équation de Schrödinger qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont les trois méthodes principales :

- Les méthodes basées sur le principe de la combinaison linéaire de l'orbital atomique (LCAO) [20] qui sont utilisées comme un exemple pour les métaux de transition qui ont l'orbital « d ».
- Les méthodes des ondes planes orthogonalisées [21, 22] qui sont considérées comme des méthodes plus performantes destinés à des matériaux avec la bande de conduction portant le caractère (s-p).
- Les méthodes des ondes planes augmentés (APW) [23] et la méthode de la fonction de Green (Korringa, Kohn, Rostoker) [24, 25] qui sont utilisées pour beaucoup de matériaux.

Les méthodes linéarisées qui étaient définies par Anderson [26] qui ont le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ainsi que les orbitales Muffin-Tin (MT) linéarisées (LMTO) sont des méthodes qui laissent avoir temps de calcul plus court.

II.12.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

En anglais (Linearized Augmented Plane Wave) est une méthode qui développe la méthode (APW) établie par Slater [27, 28, 29]. Tout d'abord on explique la méthode (APW):

II.12.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater est le premier auteur qui a présenté la méthode (APW) en 1937 [26]. Slater a présenté le potentiel et les fonctions d'onde autour des noyaux atomiques sous forme d'un muffin-tin (MT) qui présente une symétrie sphérique de Rayon R. De plus, entre les atomes, il a considéré le potentiel et la fonction d'onde comme étant plane.

Par la suite, les fonctions d'onde sont résolues par des différentes manières. Tout dépend de la région. En trouvant la solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin et des ondes planes sont considérés dans l'interstitielle.

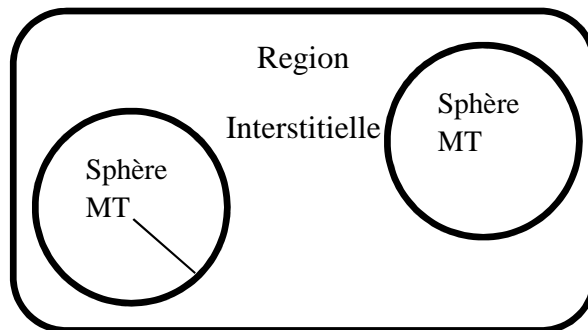


Figure II.2. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

On présente la fonction d'onde $\phi(r)$ comme suit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II. 30}$$

où Ω : Le volume de la structure.

C_G et A_{lm} : Présentent les coefficients de développement en harmonique sphérique Y_{lm} .

$U_1(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit comme suit:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad \text{II. 31}$$

Où :

$V(r)$: est le potentiel muffin-tin.

E_1 : est l'énergie de linéarisation.

Cependant, la fonction radiale écrit ci-dessus est orthogonale à l'état du cœur. Tandis qu'elle disparaît à la limite de la sphère [26]. Elle est définie sous la forme de l'équation de Schrödinger comme suit:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{II. 32}$$

où, U_1 et U_2 présentent les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Tandis que le recouvrement est fait en utilisant cette équation ci-dessus. Et on applique l'intégral par partie.

Slater a choisi de prendre en considération les ondes planes comme des solutions de l'équation de Schrödinger et considérer le potentiel comme constant. Tandis que les fonctions radiales sont des solutions d'un cas sphérique. Cependant, il est noté que cette approximation est fiable et efficace pour les structures cubiques faces centrées.

Par contre, l'approximation est moins efficace pour les matériaux avec moins de symétrie.

La fonction $\Psi(r)$ doit être établie d'une manière continue sur la sphère muffin-tin, cependant, on a besoin de développer le coefficient A_{lm} en fonction de C_G des ondes planes situées dans la région interstitielle. On peut aussi présenter ces coefficients comme suit:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II. 33}$$

Tout d'abord, on prend l'origine au centre de la sphère, ensuite, le coefficient A_{lm} est trouvé à partir des ondes planes C_G de la région interstitielle. On utilise l'énergie E_1 qui est le coefficient variationnel de la méthode APW.

Ensuite, on peut avoir des ondes planes augmentées APW par la compatibilité entre les fonctions individuelles G et Les fonctions radiales de la sphère.

On peut considérer maintenant que les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour uniquement un seul point énergétique E_1 . Cependant, E_1 doit être égale à la bande d'indice G , mais on ne peut pas obtenir des bandes d'énergie d'un point K par la diagonalisation. Par contre, on a besoin maintenant de considérer le déterminant séculaire comme une fonction d'énergie.

Par ailleurs, $U_l(R_\alpha)$ présente un problème à la méthode APW qui est dans le dénominateur de l'équation (II. 33). Par la suite, en prenant le paramètre E_1 , on peut avoir la valeur $U_\alpha(R_\alpha)$ nulle de la sphère MT en appliquant une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde planes. Cependant, beaucoup de modification étaient fait par des auteurs. Par exemple *Koelling* [29] et *Andersen* [26]. Cette modification est basée principalement sur la fonction d'onde $\Psi(r)$ considérée dans la sphère avec la somme linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, qui ensuite nous donne le principe de la méthode FP-LAPW.

II.12.3.1. Le principe de la méthode LAPW

Le principe de la méthode LAPW est que les fonctions fondamentales dans les sphères muffin-tin présentent la somme linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

D'abord, les fonctions U_l sont connues comme il est indiqué dans la méthode APW (II. 32) tandis que la fonction $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doit suivre l'énoncé suivant:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{II. 34}$$

On peut dire maintenant que dans le non-relativité, ces deux fonctions $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ maintient la continuité entre la sphère muffin-tin et les ondes planes de la partie extérieur.

Les fonctions d'onde augmentées sont les principes de la méthode FP-LAPW:

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_1(r) + B_{lm} \dot{U}_1(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 35}$$

Où : B_{lm} est le coefficient correspondant à la dérivé de la fonction d'onde $\dot{U}_1(r)$ qui sont similaires aux coefficients A_{lm} . De plus, les fonctions LAPW sont seulement des ondes planes dans la région interstitielle comme la méthode APW.

Cependant, il est noté que les fonctions d'onde de la méthode LAPW sont mieux compatibles dans la sphère MT que les fonctions d'onde de la méthode APW. Ensuite, en cas ou si E_1 est différent de l'énergie de bande E , la combinaison linéaire forme la fonction radiale d'une manière meilleure de celle des fonctions APW qui sont bien formées d'une unique fonction radiale. Par ailleurs, la fonction U_1 peut être écrit en fonction de la dérivé \dot{U}_1 et l'énergie E_1 comme suit:

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1) \dot{U}_1(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad \text{II. 36}$$

Où : $O[(E - E_1)^2]$: est l'erreur quadratique.

A ce point, la méthode LAPW donne de plus, un prolongement de la fonction d'onde de la sphère MT. Mais on perd la précision du calcul. Par contre, la méthode APW donne la fonction d'onde plus correcte. En outre, la méthode FP-LAPW donne l'erreur sur les fonctions d'onde de $(E - E_1)^2$ et autre erreur sur l'énergie de bande de $(E - E_1)^4$.

Malgré cette erreur estimée dans la méthode FP-LAPW, par contre, avec un seul point d'énergie E_1 , on pourra avoir les bandes de valences dans un grand intervalle énergétique. En revanche, si ce n'est pas possible, si on veut plus simplifier cette méthode par rapport à la méthode APW, on peut séparer en deux la range énergétique.

En général, si U_1 est nul, alors que sa dérivé n'est pas nulle, et la continuité se maintient à la surface de la sphère MT par la méthode APW.

On peut utiliser N fonctions radiales et $(N-1)$ sa dérivé pour généraliser la méthode LAPW comme ils ont présenté *Takeda* et *Kubler* [30]. Cependant, tout une fonction radiale a un paramètre noté E_{ij} . Par exemple la méthode LAPW pour $N=2$ et E_{11} est proche à E_{12} mais si on prend N supérieur à 2 ($N>2$), les erreurs pourraient être diminuées. Par contre on aura un problème de temps plus long pour avoir la convergence, A cause de nombre supérieur de la dérivée par rapport à la méthode FP-LAPW standard. En outre, Sing [31] a modifié le principe avec l'ajout des orbitales locales à la base mais sans modifier ou augmenter le paramètre cut-off des ondes planes.

II.12.3.2 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_1 et \dot{U}_1 sont présentés orthogonaux à l'état du cœur dans la sphère MT. Par contre, le "1" des états de cœur est différent alors cette condition n'est pas correcte, et bien sûr on aura une confusion entre les états du cœur et les états de valences, ce point n'est pas incluse dans la méthode APW, par contre on est obligé de choisir E_l correspondant à la non-orthogonalité des états du cœur dans la méthode FP-LAPW et bien sûr on est obligé de modifier E_l afin de faire le calcul.

Le développement en orbitales locales peut être une solution pour ce cas, malheureusement, ce choix n'est pas trouvé dans tous les programmes, tandis qu'on choisit un rayon de sphère le plus large et les E_l doivent être déterminés séparément. On sait que les bandes d'énergie contiennent des orbitales non-similaires, dans ce cas, pour préciser le calcul de la structure électronique, on devra choisir E_l proche à l'énergie de la bande, en cas ou la bande est avec un l similaire.

II.12.4 Développement en orbitales locales

L'objectif de la méthode LAPW et d'avoir des énergies de bande plus proches aux énergies de linéarisation E_l [26]. Souvent on choisit les énergies aux voisinages du centre des bandes. Malheureusement ce principe n'est pas possible pour quelques matériaux parce que la valeur E_l ne permet pas de calculer les énergies des bandes, comme les matériaux avec les orbitales 4f [28, 29]. C'est le même problème pour les états semi-cœurs qui est entre l'état du cœur et l'état de valence.

Pour essayer de résoudre ce problème, on doit utiliser deux possibilités, soit on utilise les fenêtres d'énergies, soit on utilise le développement en orbitales locales.

II.12.5. La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW dans le cas d'utiliser le développement de l'orbitales locales et ne pas utiliser les fenêtres d'énergies. Cependant, on cherche d'utiliser une seule fenêtre d'énergie. En outre, Singh [32] a montré deux fonctions radiales qui sont reliées à deux énergies différentes, de plus, la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des deux fonctions qui ensuite définit la méthode LAPW+LO comme suit:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{II. 37}$$

ou C_{lm} est de la même notation que A_{lm} et B_{lm} trouvés au-dessus. En outre, cette méthode diminue l'erreur quand calculer la bande de conduction et la bande de valence.

II.12.6. La méthode APW+lo

On a déjà vu que le souci de la méthode APW était trouvé que les fonctions de base se dépendent toutes de l'énergie. Cependant, on a pu éliminer cette dépendance par la méthode LAPW+LO, en utilisant un nombre important de fonction de base, par la suite, *Sjösted et al* [34] montra la méthode APW+lo. Les fonctions de base sont indépendantes en énergie mais gardant la même mesure que celle de la méthode APW. Cependant, la méthode APW+lo rassemble la méthode APW et la méthode LAPW+LO.

Les fonctions de base de la méthode LAPW+LO comporte les deux fonctions d'onde. Les premiers sont fixés à l'énergie de la linéarisation E_l des ondes planes augmentées.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_1(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 38}$$

Les deuxièmes présentent des fonctions des orbitales locales (lo) qui ne sont pas ressemblants à celles de la méthode LAPW+LO comme suit:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_1(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 39}$$

Le mixage des deux méthodes LAPW et APW+lo peut être appliqués sur des atomes différents ainsi avec de l différent.

De plus, souvent les orbitales qui ont un temps de convergence plus long tout dépend des nombres des ondes planes, par exemple les bandes des métaux de transition ou par exemple les atomes avec une taille petite de sphère avec la méthode APW+lo et les autres avec la méthode LAPW [35].

II.12.7. Le principe de la méthode FP-LAPW

En anglais (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [36], qui n'utilise pas des approximations sur le potentiel et la densité de charge, par contre, cette méthode utilise les harmoniques sphériques à l'intérieur de l'atome, et utilise les séries de Fourier dans les zones interstitielles. Cependant, on l'appelle Full-potentiel. De plus, la méthode maintient la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développement de cette méthode est comme suit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II. 40}$$

ainsi la densité de charge se développe comme suit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II. 41}$$

II.12.8. Le code Wien2k

Le code Wien2k est basé sur la méthode FP-LAPW qui était établi par Blaha, Schwarz et les autres collaborateurs [37]. Le code Wien peut traiter et simuler les systèmes supraconducteurs à température élevée [38], les minéraux [39], les métaux de transition [40], les oxydes [41], les molécules et le gradient du champ électrique [42]. Cependant, il y a des différentes versions du code Wien, par exemple Wien97 [43], qui était développé après en

Wien2k [44]. En outre, la figure (I-7) montre le schéma de cet organigramme. Le C-SHELL SCRIPT relie les différents programmes qui sont indépendants et inclus dans le code Wien. L'architecture séquentielle ou parallèle permet d'exécuter le programme et le processus passe par trois étapes:

II.12.8.1. L'initialisation

Cette étape permet de construire la structure géométrique, les opérations de symétrie, la densité de début, le nombre de point K dans la zone de Brillouin (ZB) etc... générés par un programme auxiliaire comme suit:

II.12.8.2. NN: c'est un sous-programme qui permet de calculer le rayon muffin-tin de la sphère (pour ne pas avoir de chevauchement).

II.12.8.3. LSTART: C'est un sous-programme qui génère la densité de charge et aussi de déterminer comment les orbitales sont trouvées dans le calcul des structures de bandes.

II.12.8.4. SYMMTRY: Il permet de trouver le groupe d'espace de la structure et trouver la symétrie possible.

II.12.8.5. KGEN: Permet de générer le nombre de point K dans la zone de Brillouin (ZB).

II.12.8.6. DSTART: Il permet de générer la densité de début pour l'initialiser dans le cycle auto-cohérent (SCF) avec le rassemblement de la densité atomique générée dans le LSTART.

II.12.9. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

En anglais (Self-Consistent) qui calcule l'énergie électronique et la densité électronique de l'état fondamental suivant le test de convergence (énergie, densité de charge, force).

Les sous-programmes sont:

LAPW0: Il permet de générer le potentiel de Poisson afin d'obtenir la densité de charge.

LAPW1: Il calcule les bandes de valence et les vecteurs propres.

LAPW2: Il permet de calculer la densité de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Permet de calculer les densités et les états de cœur.

Mixer: Permet de mélanger entre la densité de l'entrées et de sorties (de début, de valence, de cœur).

II.12.10. La détermination des propriétés

Après d'avoir fait le calcul auto-cohérent, on pourra déterminer ensuite les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bande, les propriétés magnétiques et optiques etc.).

Après que le calcul auto-cohérent finisse, on aura le pouvoir de déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux.

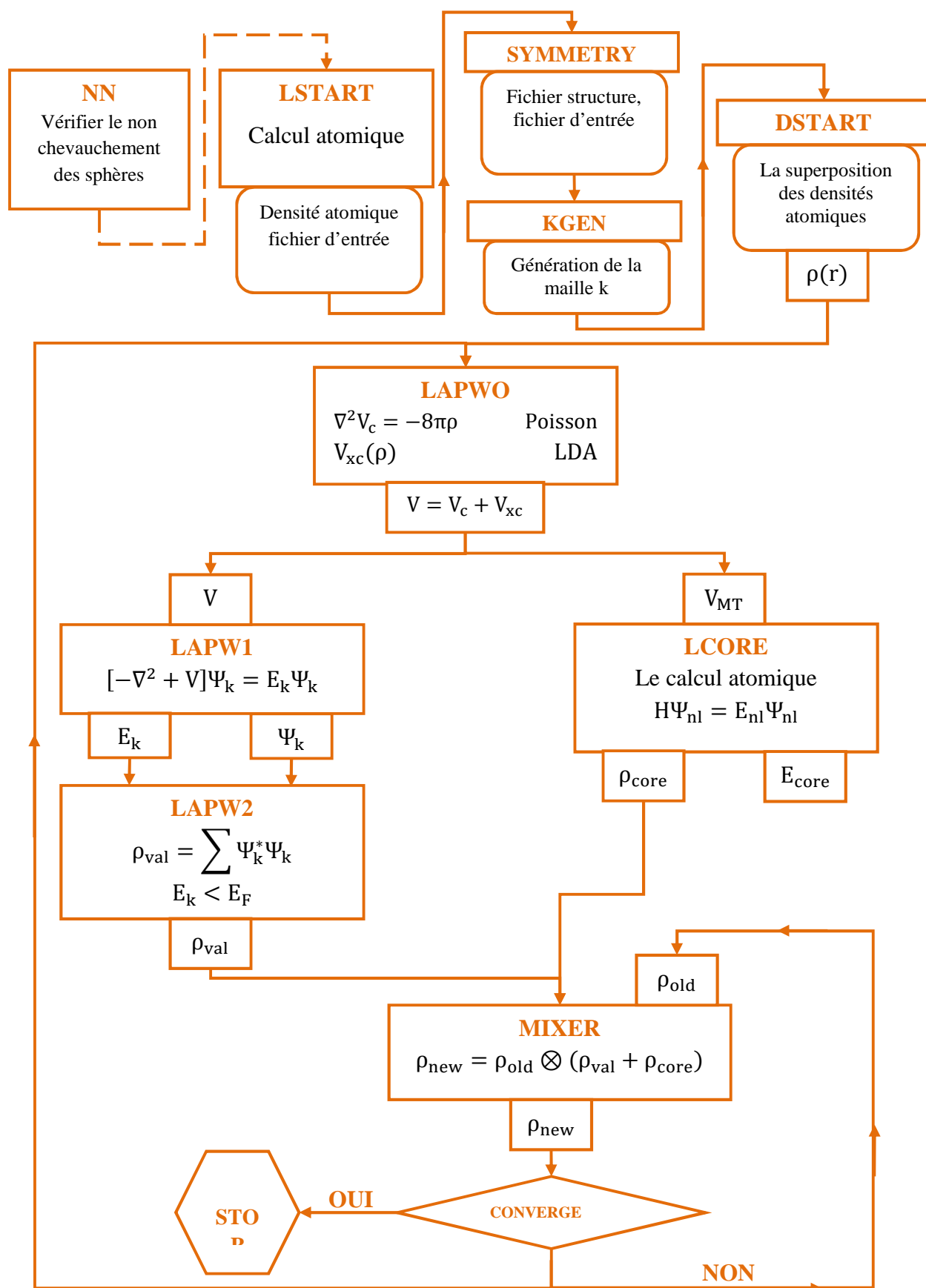


Figure II.3. L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Bibliographie

- [1] L. De Broglie, *Ann, Phys.* 3, 22 (1925)
- [2] Dirac, *Proc. Roy. Londres*, 123, 714 (1929)
- [3] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951)
- [4] J. C. Slater, *The self consistent field molecules and solids*, Edited Mc Graw Hill, New York (1974)
- [5] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16, 2901 (1977)
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) ; *ibid* 62, 795 (1930)
- [10] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [11] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934)
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971)
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992)
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986)
- [19] J. P. Perdew in *'Electronic Structure of Solids'*, Academie Verlag, Berlin, 11(1991)
- [20] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928)
- [21] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965)
- [22] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940)
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [24] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947)
- [25] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961)
- [26] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [27] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [28] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991)
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990)
- [30] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979)
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [32] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991)

- [33] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992)
- [34] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000)
- [35] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001)
- [36] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979)
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [38] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990)
- [39] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996)
- [40] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995)
- [41] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998)
- [41] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995)
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997)
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)

Chapitre-III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce troisième chapitre de la thèse, on montre nos propres travaux théoriques qui sont consistés sur l'étude structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés binaires dopés avec des différentes impuretés tels que le zinc sylvhydride dopé avec les métaux de transition (ZnS:TM), le zinc oxyde dopé avec le potassium (ZnO:K), le zinc oxyde dopé avec le sodium (ZnO:Na), le cadmium sylvhydride dopé avec le manganèse (CdS:Mn) ainsi que le cadmium sylvhydride co-dopé avec le manganèse et le chrome (CdS:Mn,Cr), également pour le zinc oxyde dopé avec le manganèse (ZnO:Mn) et co-dopé le chrome (ZnO:Mn,Cr), et l'effet du manganèse sur les propriétés électroniques et optiques spécialement sur les transitions inter-bandes de zinc sylvhydride (ZnS:Mn). Cependant, l'effet des impuretés dans les composés binaires a montré de nouvelles propriétés électroniques et optiques. De plus, nos travaux sont en bon accord avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

On présente notre travail en trois parties essentielles :

- Les propriétés structurales
- Les propriétés électroniques et magnétiques
- Les propriétés optiques

Et cela pour les composés cités ci-dessus

III.2. LES PROPRIETES STRUCTURALES

Dans tous nos calculs, on utilise la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) en utilisant l'approximation de la densité de spin local (LSDA) basé sur le code WIEN2K.

Dans ce chapitre résultats, on présente les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des semi-conducteurs II-VI tels que ZnS:TM, ZnO:K, ZnO:Na, CdS:Mn et CdS:Mn,Cr, ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr, ZnS:Mn. Ces composés ont montré de bons résultats pour les applications optoélectroniques.

1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni)

III.2.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)

III.2.1.1. Le paramètre de réseau et l'énergie d'optimisation de ZnS:TM

On utilise la structure cubique de ZnS contenant 32 atomes, 16 atomes de Zn et 16 atomes de S. Le $R_{MT} * K_{max}$ est pris 7.0, ou K_{max} est l'onde de coupure et R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère. Les rayons de Zn et S sont 2.0, 1.8 respectivement. On utilise le nombre de point K-point=800 dans la zone de Brillouin pour la concentration 6.25% de métaux de transition (TM). Le dopage de métaux de transition dans le matériau ZnS a été performé par la substitution d'un atome de Zn par un atome de métal de transition. Ensuite, le paramètre de réseau est obtenu comme suit: $a=5.303\text{Å}$, 5.340Å , $5,290\text{Å}$, et $a= 5,288\text{Å}$, pour ZnS pure, ZnS:Ti, ZnS:Co, et ZnS:Ni respectivement. Le paramètre de réseau de ZnS pure est en bon agrément avec les autres travaux théoriques et expérimentaux [1]. De plus, Le paramètre de réseau augmente par le dopage avec l'élément Ti et diminue par le dopage avec les éléments Co et Ni (Figure III.1). L'énergie optimisée en fonction du volume des composés ZnS:TM est représenté dans la Figure III.2.

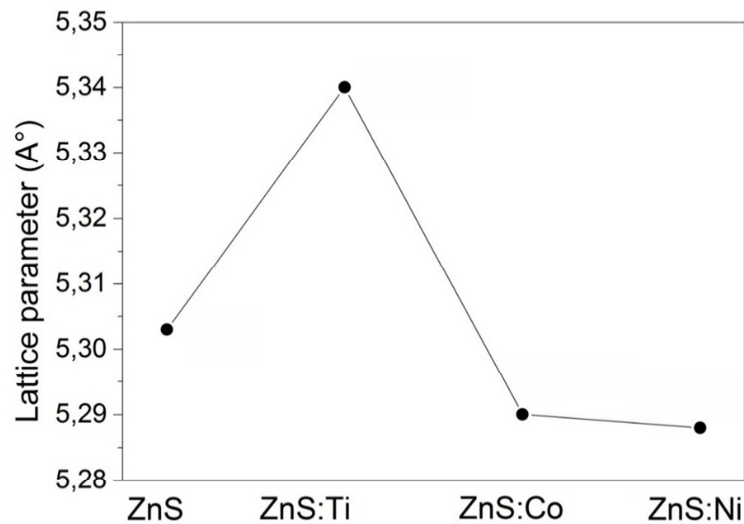


Figure III.1. Le paramètre de réseau optimisé de ZnS:TM

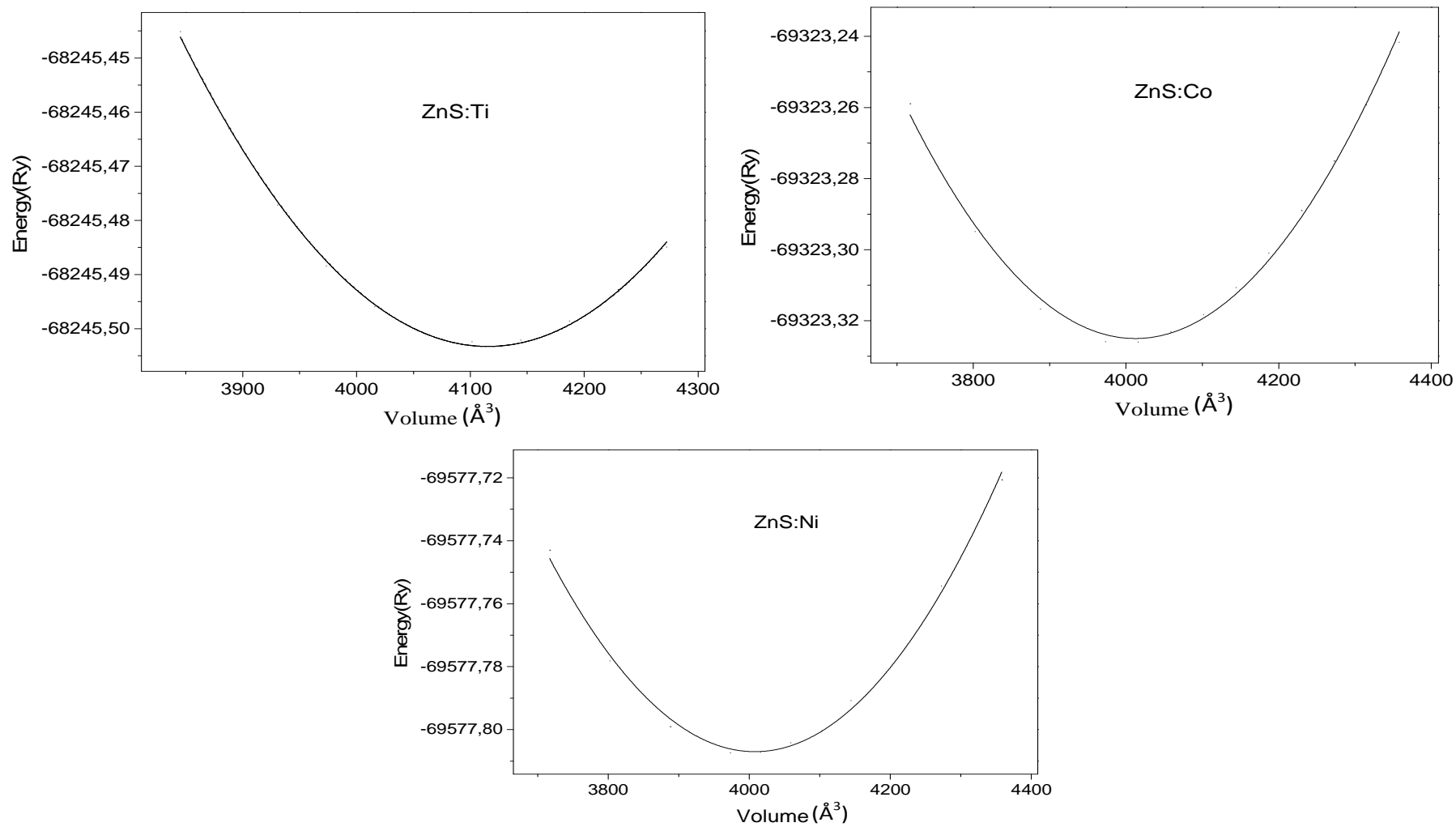


Figure III.2. L'énergie totale optimisée de ZnS:TM

2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K)

III.2.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)

III.2.2.1 La structure cristalline, l'énergie d'optimisation et paramètre de réseau de ZnO:K

Dans le but de trouver le paramètre de réseau optimisé de ZnO, on prend le nombre de point égale à 600, le paramètre de $R_{MT} * K_{max}$ est égale à 7.5. De plus, on considère dans notre étude la super-cellule $2*2*2$ de 32 atomes contenant 16 atomes de O et 16 atomes de Zn pour le ZnO pure dans la structure wurtzite. Dans le but d'avoir le dopage 6.25% K on remplace un atome de Zn par un atome de K, et on remplace deux atomes de Zn par deux atomes de K qui correspond à la concentration de 12.5% K. En utilisant deux configurations on peut simuler deux distances différentes entre les deux impuretés K de 3.2504Å correspondant à la configuration1 (C1) et 6.2123Å correspondant à la configuration2 (C2). La structure cristalline de ZnO qui est formée de deux atomes a un groupe de symétrie P63-cm6 (structure wurtzite) et la structure cristalline avec un atome de K dans la super-cellule de 32 atomes a un groupe de symétrie P3m1. Après avoir ajouté la seconde atome de potassium on obtient la structure hexagonale sans aucune symétrie. Cette structure cristalline est représentée dans la Figure III.3.

La Figure III.4 montre la minimisation d'énergie en fonction du volume pour obtenir le paramètre de réseau pour ZnO pure et ZnO dopé K. On obtient le paramètre de réseau théorique $a=3.249\text{Å}$ et $c=5.210\text{Å}$ pour ZnO dopé un atome de K. Pour la supercellule avec deux K, le paramètre de réseau $a=3.2910\text{Å}$ et $c=5.2641\text{Å}$ pour la configuration1 (C1) et $a=3.2914\text{Å}$ et $c=5.2687\text{Å}$ pour la configuration2 (C2). Le tracé du paramètre de réseau de ZnO pure et ZnO dopé est montré dans la Figure III.5. Pour les deux K dans la supercellule ZnO on trouve une solution spin-polarisée, dans notre cas on a la phase ferromagnétique, ce qui est en accord avec les autres observations du ferromagnétisme dans ZnO:K [2, 3]. Cependant, on calcul aussi la solution non-magnétique et on détermine les propriétés optiques correspondant le module du code WIEN2K [4].

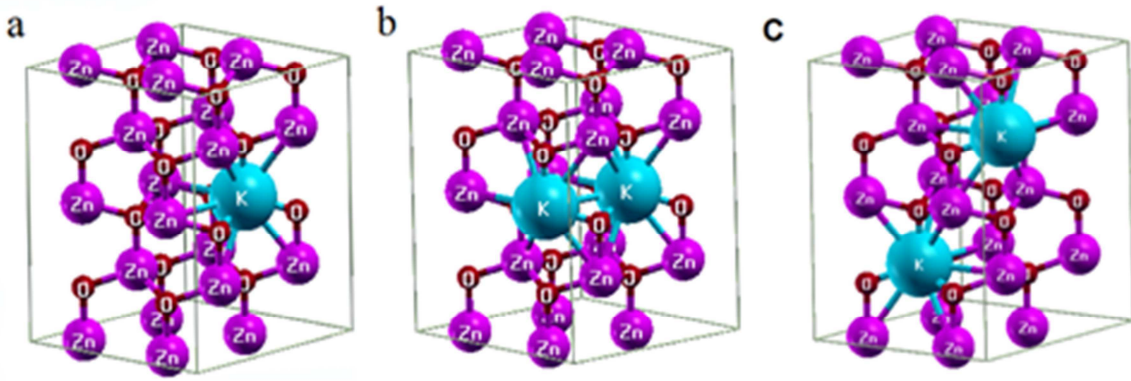


Figure III.3. La structure cristalline de ZnO dopé avec 1K (a) ou 2K (b) avec la configuration1 (c1) et (c) avec la configuration2 (c2).

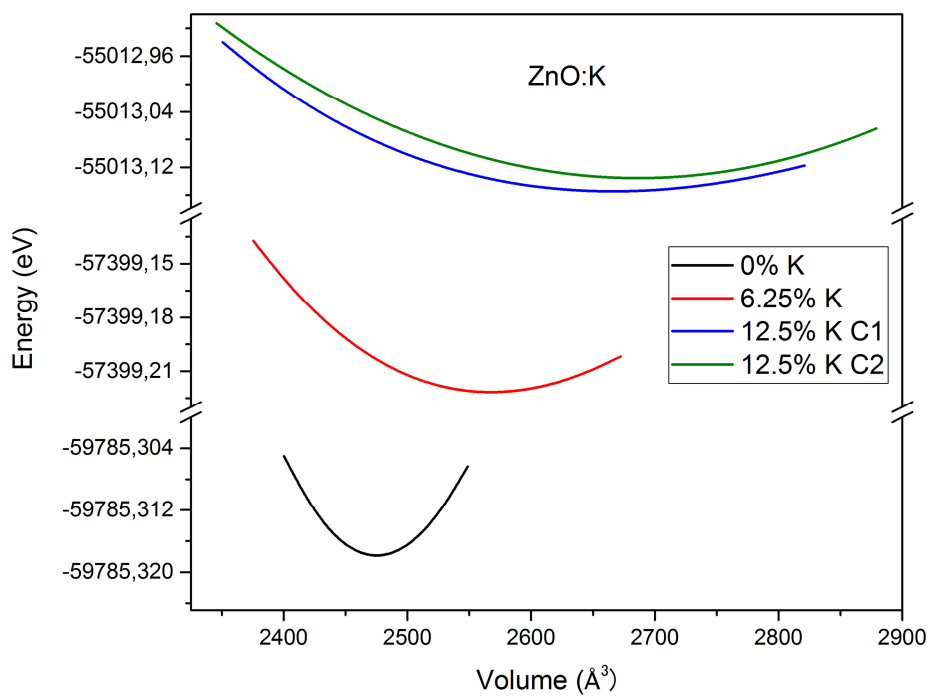


Figure III.4. La structure optimisée de ZnO pure et ZnO dopé avec 6.25% K, 12.5% K avec la configuration C1 et C2.

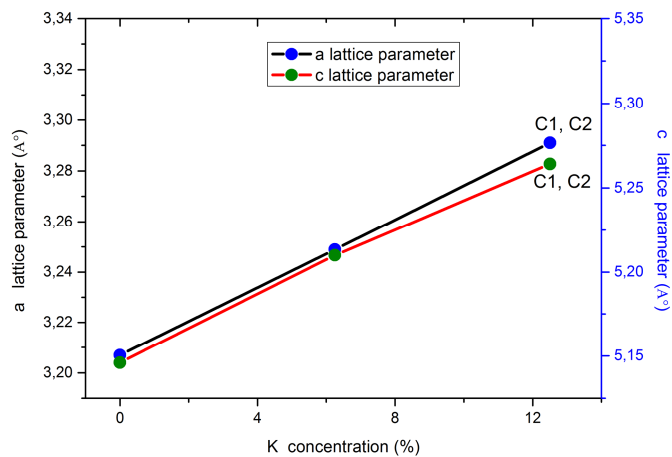


Figure III.5. Le paramètre de réseau a et c en fonction de la concentration de K dans ZnO.

3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na)

III.2.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%)

III.2.3.1. Le paramètre de réseau de ZnO:Na

La structure hexagonale optimisée de ZnO contenant 32 atomes, 16 atomes de Zn et 16 atomes de O a été utilisée. Le dopage Na sur les sites de Zn a été effectuée par la substitution d'atomes de Zn par des atomes de Na pour avoir les deux concentrations de Na (6.25%, 12.5%), le paramètre de maille a été obtenu comme suit ($a = 3.2065\text{Å}$, $c = 5.1476\text{Å}$) ($a = 3.2063\text{Å}$, $c = 5.1484\text{Å}$) et ($a = 3.2008\text{Å}$, $c = 5.1424\text{Å}$) pour ZnO pure, 6.25% Na, 12.5% Na, respectivement. Le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la concentration de Na. Le paramètre de réseau calculé à une constante c est tracé en fonction de la concentration de Na et représenté sur la Figure III.6. On peut voir que le dopage de ZnO avec Na ne montre pas un changement dans le paramètre du réseau.

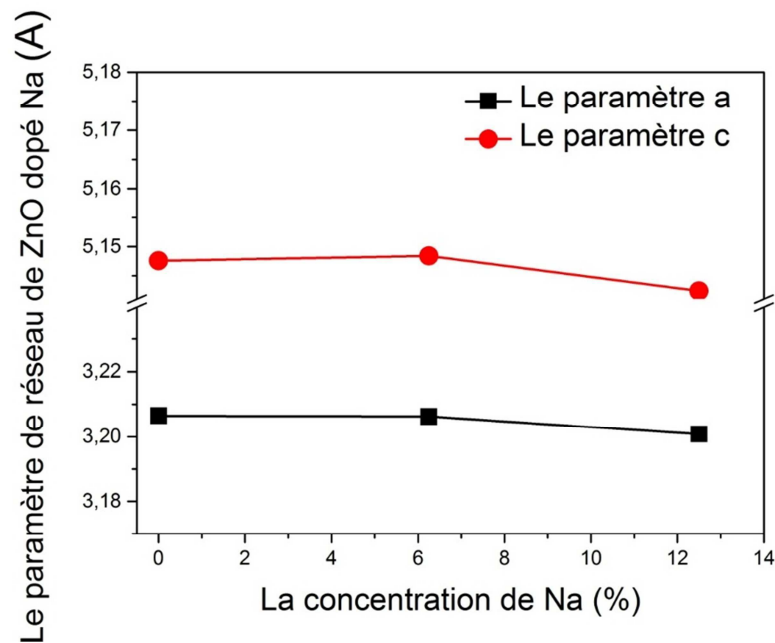


Figure III.6. Le paramètre de réseau a,c en fonction de la concentration de Na.

4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr)

III.2.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.2.4.1. La structure cristalline, l'énergie d'optimisation et paramètre de réseau CdS:Mn et CdS:Mn,Cr

La super-cellule $2*2*2$ est utilisé pour simuler CdS:Mn et CdS:Mn,Cr. Il est reporté dans les travaux précédent que le CdS peut se stabiliser dans la structure zinc-blend avec l'orientation préféré (111) [11, 12]. La configuration électronique de chaque élément est Cd ($3d^{10}4s^2$), S ($3s^23p^4$), Cr ($3d^54s^1$) et Mn ($3d^54s^2$) qui sont pris en considération dans cette étude. La structure considérée de CdS est composée de 32 atomes, 16 de Cd et 16 de S. Dans notre calcul, pour CdS:Mn, deux atomes de Cd sont substitués par deux atomes de Mn qui correspond à la concentration entre les cations de 12.5% de Mn. Dans le cas de CdS:Mn,Cr, deux atomes de Cd sont substitués par un atome de Mn et un atome de Cr, respectivement, qui correspond à la même concentration entre les cations de 12.5% de (Mn,Cr).

La Figure III.7 présente la position de l'atome de Mn dans la structure de CdS dans la partie gauche.

Le $R_{MT} * K_{max}$ est égale à 7.0, le rayon muffin-tin de Cd, S, Mn et Cr sont choisi égale à 2.3, 2.1, 2.2 et 2.2 et 2.2 respectivement. On utilise le nombre de point égale à 200 dans la zone de Brillouin et le paramètre de réseau obtenu est $a=5.776\text{Å}$ pour CdS, ce qui est en bon accord avec le travail théorique $a=5.75\text{Å}$ [5, 6].

Tout d'abord, nous avons deux configurations différentes qui vont être analysées, qui sont représentées dans la Figures III.7. Dans la première configuration magnétique, les deux éléments Mn-Mn (CdS:Mn) et Mn-Cr (CdS:Mn,Cr) ont une orientation de spin parallèle qui sont référés à la configuration magnétique. Dans la deuxième solution, un couplage anti-parallèle entre Mn-Mn et Mn-Cr est étudié et prend la configuration antiferromagnétique.

Les paramètres de réseaux sont calculés par l'optimisation de l'énergie en fonction du volume (Figure III.8) et les valeurs obtenus de la configuration ferromagnétique sont $a=5.73\text{Å}$, (CdS:Mn) et $a=5.72\text{Å}$ (CdS:Mn,Cr), respectivement. Le paramètre de réseau dans cette étude pour le CdS dopé et le CdS co-dopé sont comparés avec les valeurs des résultats de CdS pure. Quand le matériau CdS est co-dopé avec l'atome de Mn ou Cr, le paramètre de réseau diminue en comparaison avec le CdS ou CdS:Mn, parce que l'atome de Cr a une densité moins que l'atome de Mn à cause de la configuration électronique (Figure III.9), les résultats sont confirmés par d'autres travaux expérimentaux [6-15].

De plus, dans le bus d'étudier aussi la solution magnétique la plus stable, la différence entre l'énergie totale ΔE de la configuration antiferromagnétique et ferromagnétique sont calculés

pour chaque composé. Ces valeurs négatives sont très petites (en meV), ce qui indique la plus stable configuration est la solution antiferromagnétique.

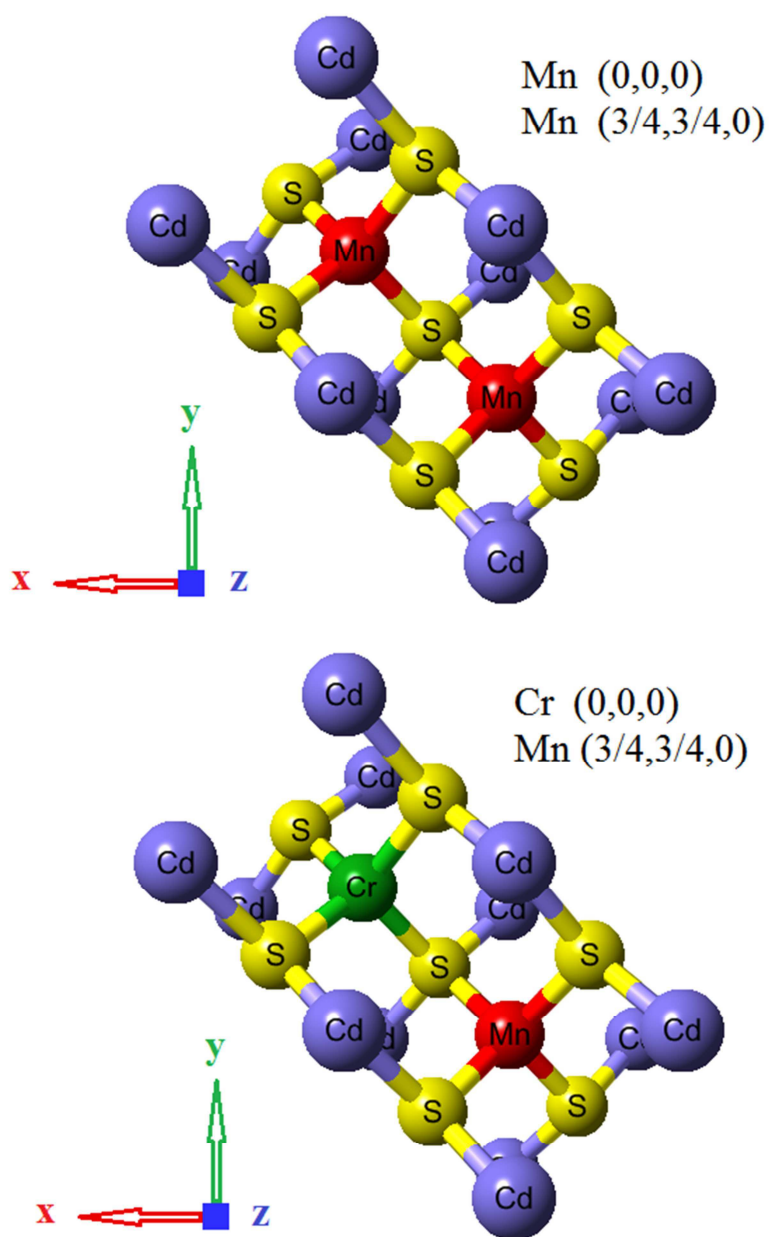


Figure III.7. La structure local de CdS:Mn (Figure du haut) et de CdS:Mn,Cr (Figure du bas).

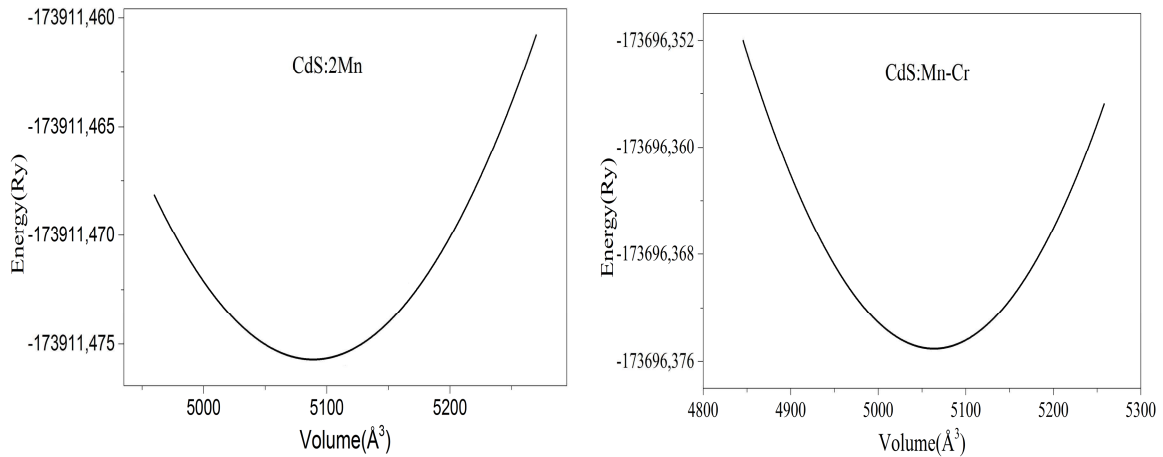


Figure III.8. La structure optimisée de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr.

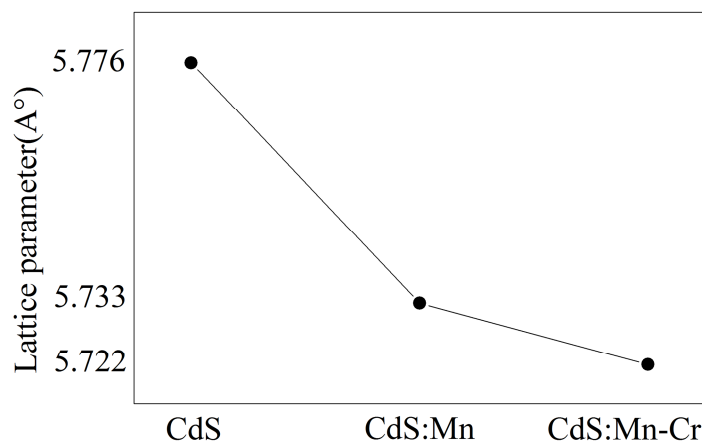


Figure III.9. Le paramètre de réseau de CdS pure, CdS:Mn, CdS:Mn,Cr.

5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr)

III.2.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.2.5.1. La structure cristalline et l'énergie d'optimisation de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr

La structure de wurtzite de ZnO contient 32 atomes, 16 atomes de Zn et 16 atomes de O, cependant, deux atomes de Zn ont été substitués par deux atomes de Mn, qui présentent le premier système, tandis que deux atomes de Zn ont été substitués par un atome de Mn et un atome de Cr qui représente le deuxième système. De plus, la position de Mn est fixé tandis que la position de Cr est déplacé dans trois positions. On obtient les trois distances différentes entre Mn et Cr, de la façon suivante: $d_1 = 3.136\text{\AA}$ vers le plan $(1\bar{2}0)$, $d_2 = 3.177\text{\AA}$ vers le plan (001) , et $d_3 = 5.206\text{\AA}$ vers le plan $(1\bar{2}0)$ (Figure III.10). Les deux système: CdS :Mn et CdS: Mn,Cr correspondent à une concentration de 12.5% de impuretés. Par la suite, nous avons

calculé l'énergie optimisée des deux systèmes (Figure III.11). On remarque que l'ensemble du système est plus stable dans la configuration2. Le paramètre de réseau de ZnO pure est trouvé $a = 3.207\text{\AA}$ et $c = 5.148\text{\AA}$, qui est en bon accord avec les travaux théoriques et expérimentaux [26,27]. De plus, on remarque aussi que le paramètre de maille augmente par dopage avec les impuretés de Mn et sa valeur est trouvée comme suit $a = 3.045\text{\AA}$ et $c = 5.161\text{\AA}$, cela est dû au plus petit rayon ionique de Zn (0.88\AA) par rapport à celui de Mn (0.89\AA). Ensuite, Pour ZnO:Mn-Cr, le paramètre de maille trouvé pour les trois positions de Cr est comme suit $a = 3.213\text{\AA}$ et $c = 5.146\text{\AA}$, $a = 3.214\text{\AA}$ et $c = 5.148$, $a = 3.210\text{\AA}$ et $c = 5.156\text{\AA}$ pour la configuration1, et la configuration2 et la configuration3 respectivement.

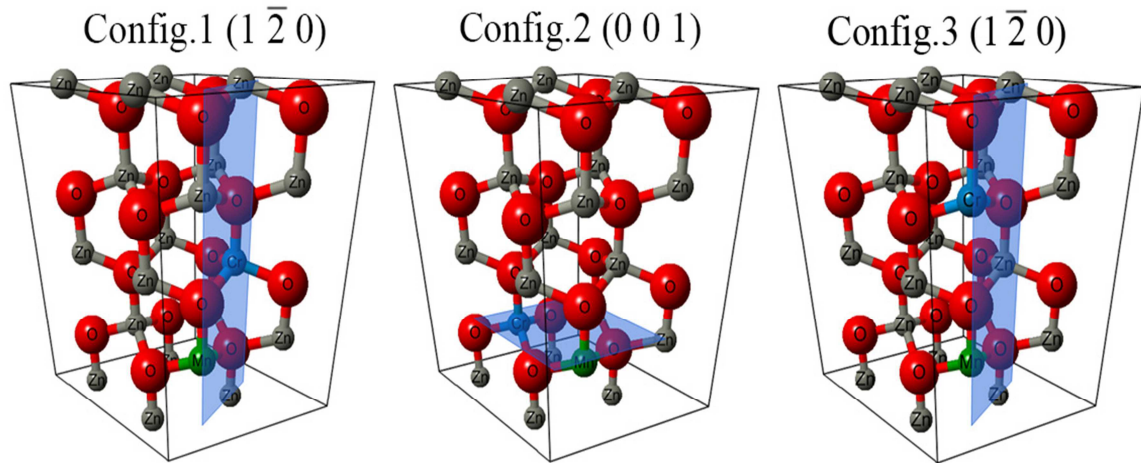


Figure III.10. La structure cristalline des différentes configurations de ZnO:Mn,Cr

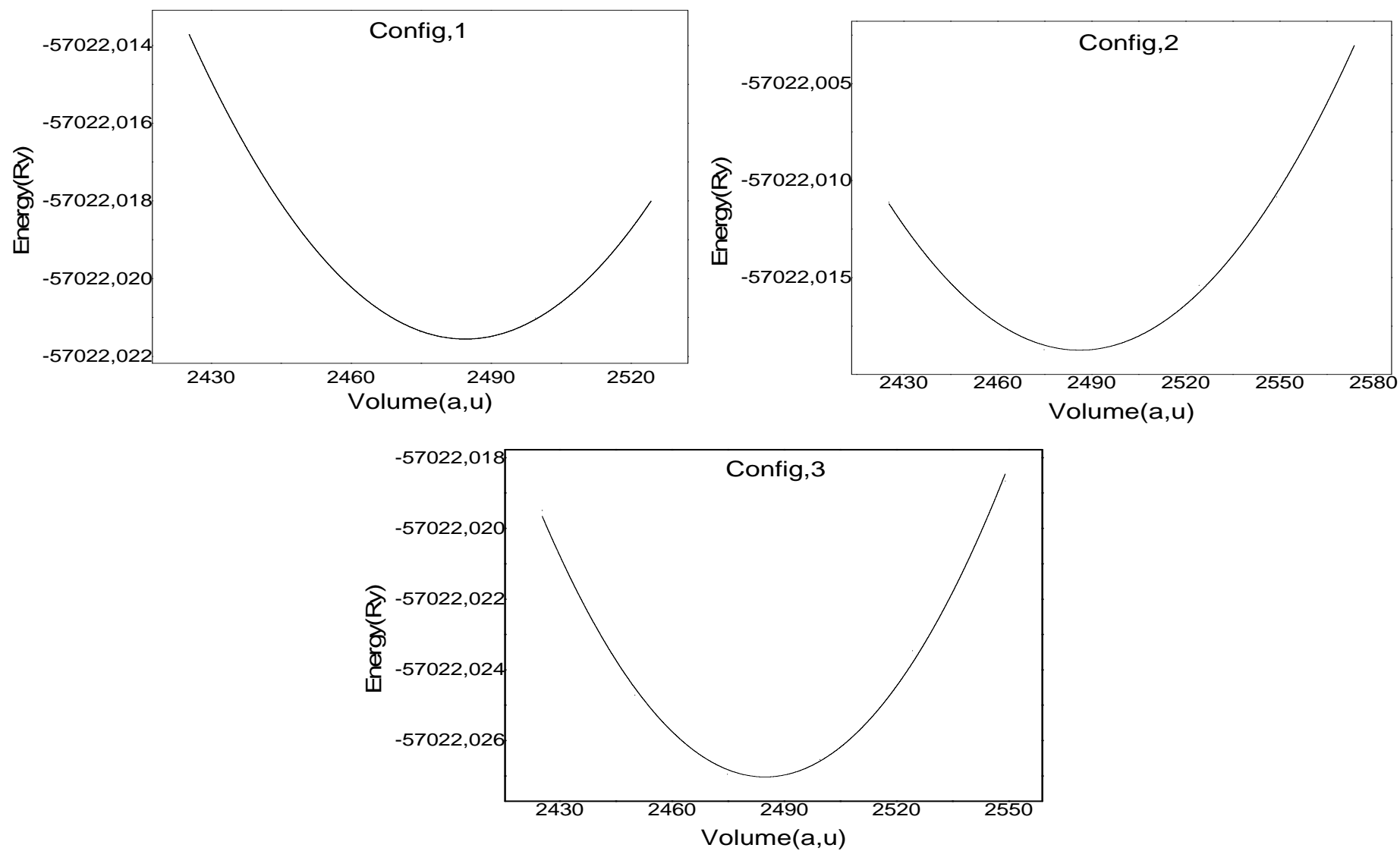


Figure III.11. L'énergie optimisé de ZnO:Mn,Cr pour les trois configurations

6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)

III.2.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%)

III.2.6.1. La structure cristalline et l'énergie d'optimisation de ZnS:Mn

Les méthodes LSDA et LSDA+ U sont utilisés pour calculer les propriétés électroniques et optiques de ZnS:Mn. Pour tous les calculs, la super-cellule de 32 atomes est utilisée: 16 atomes de S et 16 atomes de Zn, c'est ou on a remplacé un ou deux atomes de Mn (Figure III.12(a)). Le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ est égale à 7.0, le rayon muffin-tin de Zn, S et Mn est 2.0, 1.8 et 1.6, respectivement. On utilise le nombre de point égale à 1800 dans la zone de Brillouin pour 6.25% Mn et nombre de point égale à 200 pour 12.5% Mn. Le dopage avec Mn dans le site de Zn est performé par la substitution d'un atome de Zn par un atome de Mn pour obtenir deux concentrations de Mn (6.25%, 12.5%). Le paramètre de réseau est obtenu comme suit $a=5.3028\text{Å}$, $a=5,3282\text{Å}$ and $a=5.3346\text{Å}$ pour ZnS pure, 6.25% Mn et 12.5% Mn, respectivement. Le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de la concentration de Mn. La Figure III.12(b) montre l'énergie optimisé en fonction du volume de ZnS:Mn.

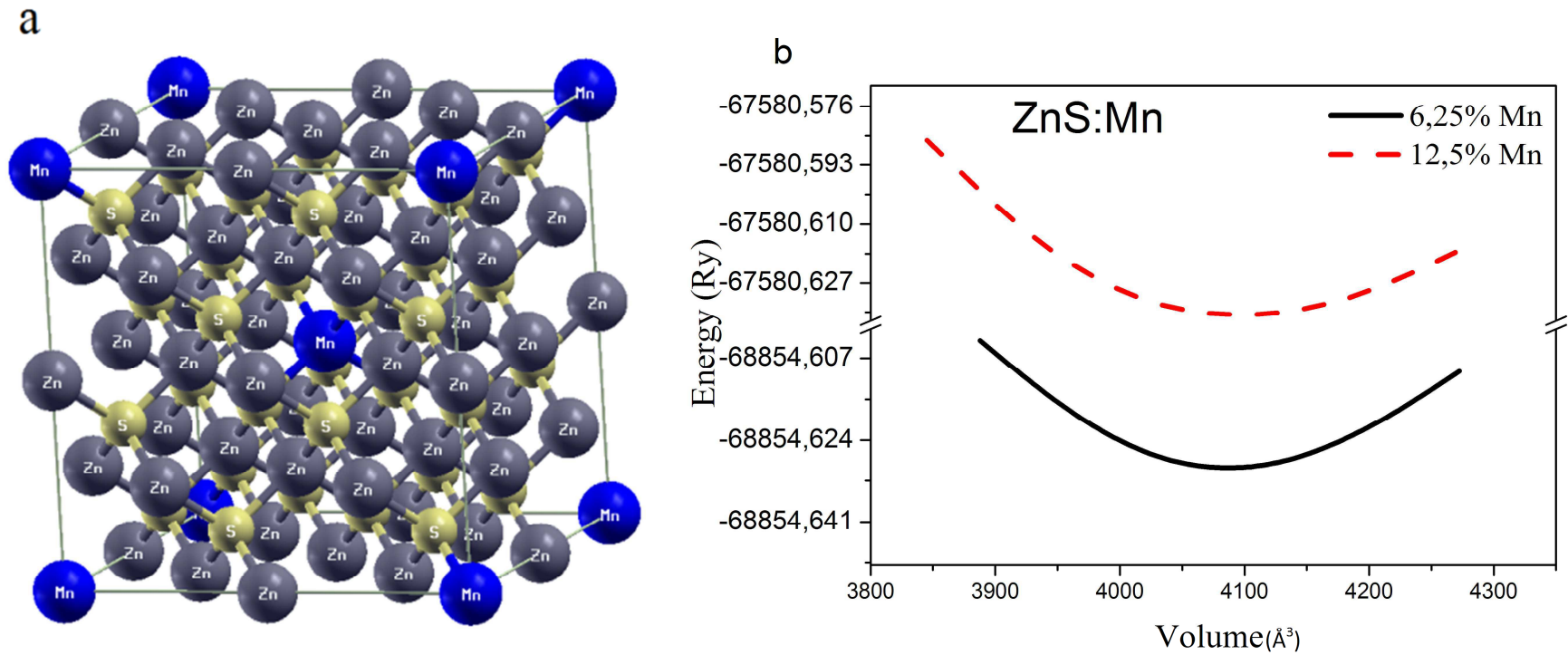


Figure III.12.a) La structure cubique de ZnS avec l'impureté de manganèse, b) la structure optimisée de ZnS:Mn pour 6.25% Mn et 12.5% Mn.

III.3. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES

1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni)

III.3.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)

III.3.1.1. La densité d'état (DOS):

La densité d'état totale et partiel de ZnS dopé avec les métaux de transition est montrée dans la Figure III.13. On corrige l'approximation LSDA par l'addition du terme d'interaction Hubbard U (LSDA+ U) [7]. Le calcul LSDA montre que ZnS dopé avec les métaux de transition montre un comportement demi-métallique par une polarisation de spin autour de l'énergie de Fermi, en exception le cas pour ZnS dopé Ti. Cependant, de la Figure III.13 on voit que les métaux de transitions introduisent des niveaux énergétiques dans la bande interdite de ZnS. Ces niveaux énergétiques sont dominés par les électrons de la bande $3d$ des métaux de transitions et provoquent le changement dans les propriétés optoélectroniques du ZnS. Pour ZnS:Ti, on voit un niveau énergétique proche au minimum de la bande de conduction, ce qui signifie qu'on a un dopage de type n et Ti acte comme un donneur dans ZnS, ce qui est déjà confirmé par d'autre travail théorique [8]. Par la suite, pour ZnS:Co et ZnS:Ni, on peut voir des niveaux énergétiques proches au maximum de la bande de valence, montrant qu'on a un dopage de type p. Pour ZnS:Ti, le système a un caractère métallique dans les deux directions de spin (haut est bas). Par ailleurs, on peut voir pour les deux composés ZnS:Co et ZnS:Ni, l'apparition des inter-bandes dans le spin down autour de l'énergie de Fermi dues au dopage avec les métaux de transitions, ces deux composés ont un caractère métallique dans le spin down et un caractère isolant dans le spin up, signifiant que les deux composés ont un comportement demi-métallique. De plus, le calcul LSDA+ U est montré dans la partie droite de la Figure III.13. On voit pour ZnS:Ti, la bande de valence est décalée vers les énergies hautes et le composé garde son caractère métallique dans le spin up, mais devient isolant dans le spin down, ce qui signifie que le matériau ZnS:Ti est devenu demi-métallique après l'ajout du terme U . Pour ZnS:Co, la bande de valence dans le spin down est décalée vers les énergies plus basses et détruit le pic trouvé précédemment autour du niveau de Fermi, dans ce cas, le matériau est devenu semi-conducteur comme le ZnS pure. Par contre, ZnS:Ni garde son comportement demi-métallique après l'ajout du terme de correction Hubbard.

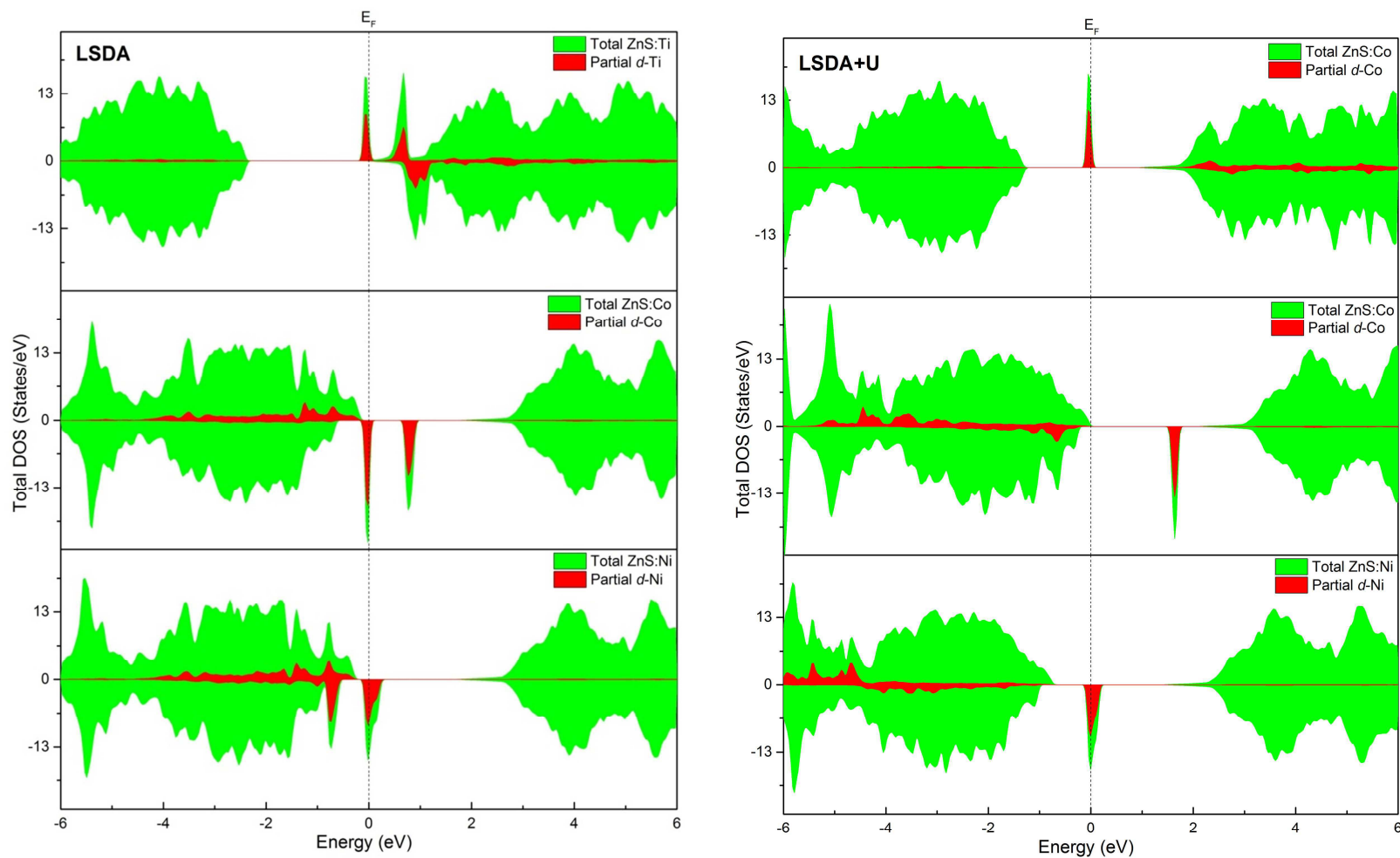


Figure III.13. La densité totale de ZnS:TM calculée avec LSDA et LSDA+U et la densité totale de ZnS:Ni calculée avec LSDA+U+JT (Jahn Teller), et la densité totale de ZnS :Ti corrigé avec le paramètre Hubbard trouvé à $U=10$ eV.

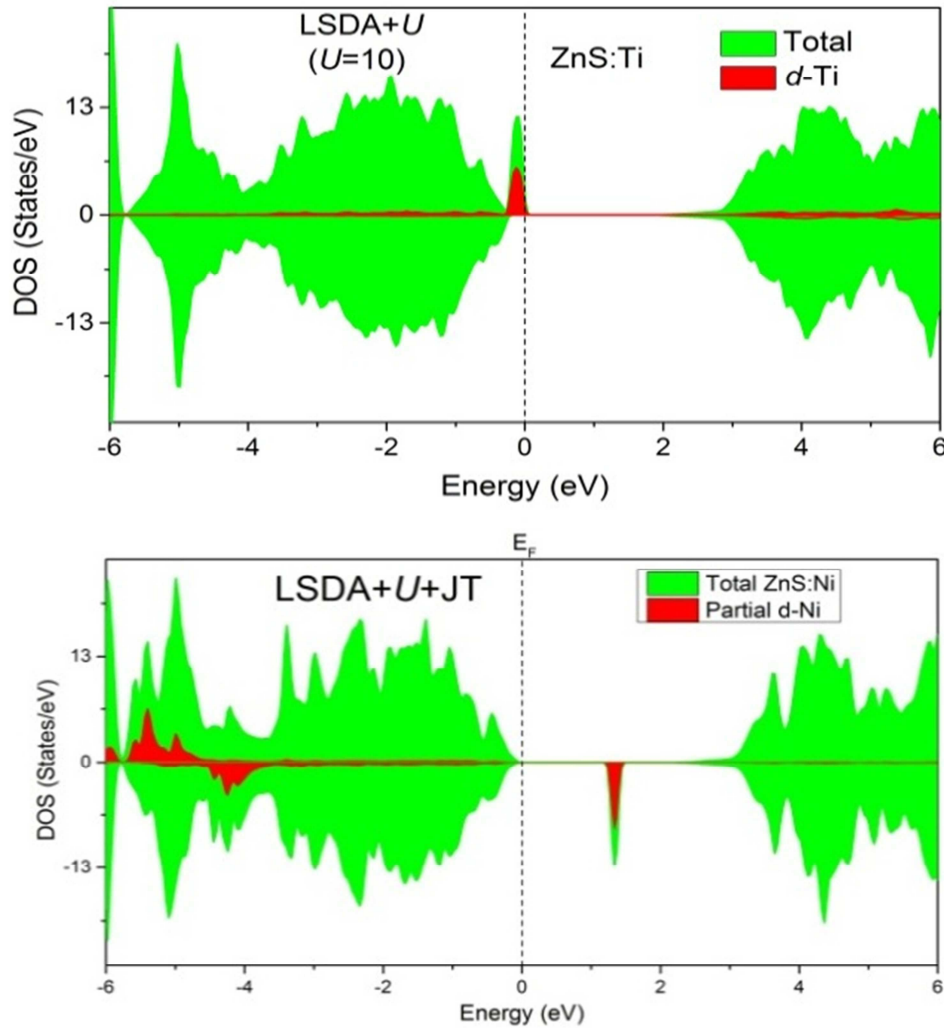
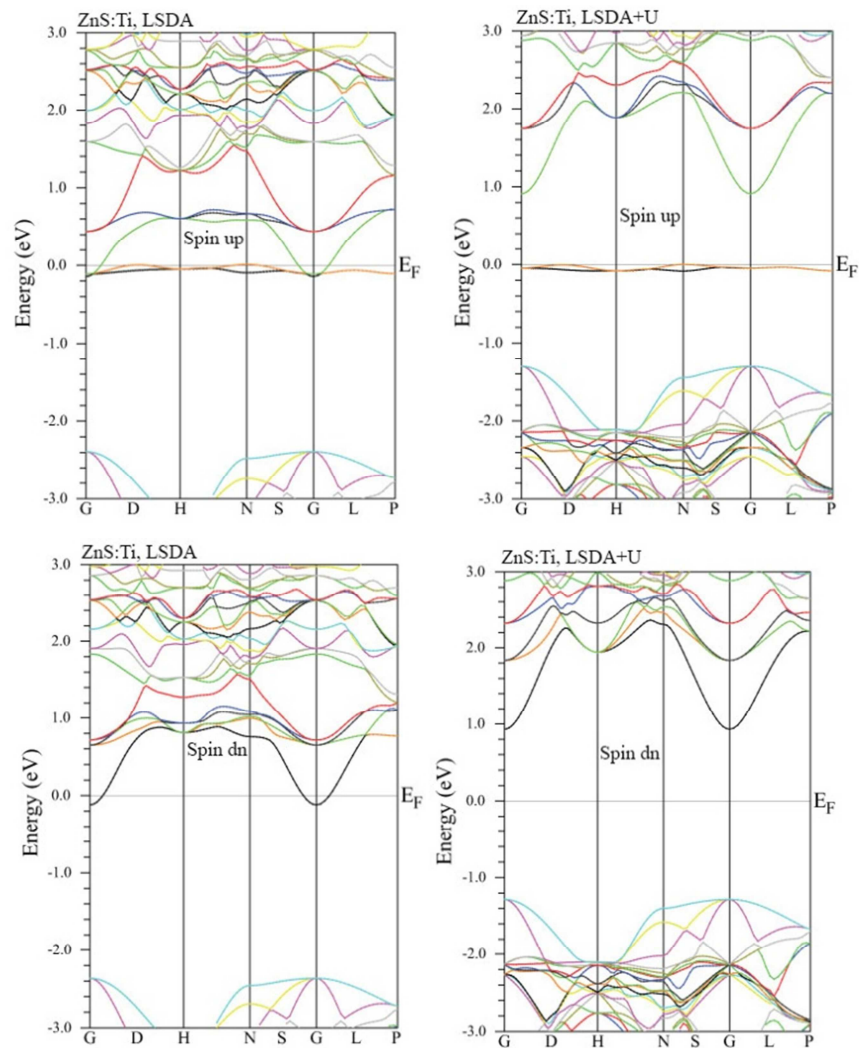


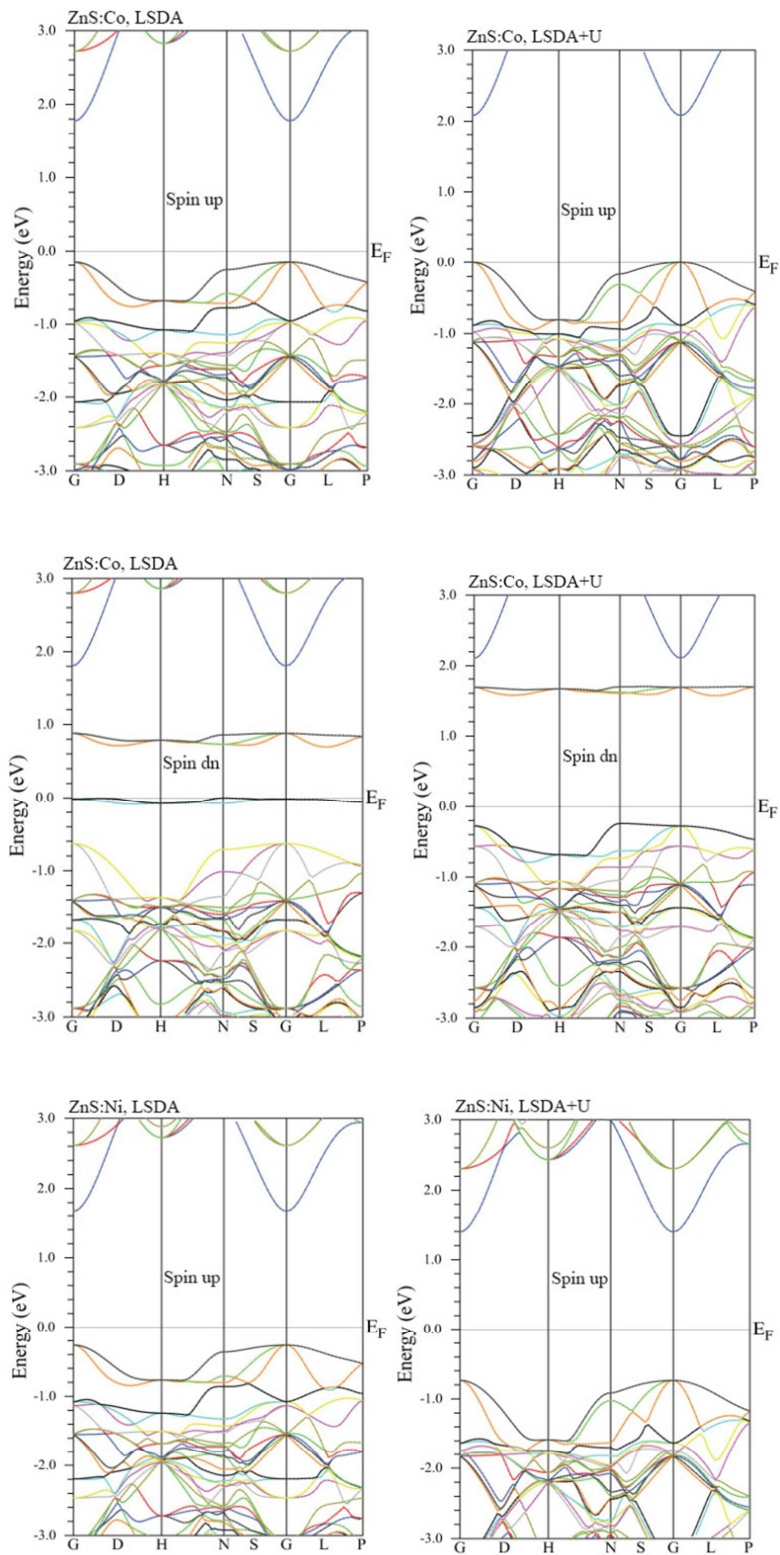
Figure III.13. La densité totale de ZnS:TM calculée avec LSDA et LSDA+ U et la densité totale de ZnS:Ni calculée avec LSDA+ U +JT (Jahn Teller), et la densité totale de ZnS :Ti corrigé avec le paramètre Hubbard trouvé à $U=10$ eV (suite).

III.3.1.2. La structure de bande

On montre le calcul de la structure de bande de ZnS dopé avec les métaux de transitions pour les deux directions de spin (up et down) Figure III.14 Pour chaque composé, le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV) se trouvent au point Gamma dans la zone de Brillouin, c'est un bon caractère pour les propriétés optiques. Cependant, pour le calcul LSDA, les deux composés ZnS:Co et ZnS:Ni ont un caractère demi-métallique, ce qui été déjà confirmé par le calcul de la densité d'état. D'autres travaux théoriques montrent le même phénomène en utilisant le calcul ab-initio, par exemple le composé ZnS:Co est trouvé demi-métallique avec les spins minoritaires possédant un caractère isolant et les spins majoritaires un caractère métallique [9]. Xie et al [10] ont trouvé un comportement demi-métallique pour ZnS:Ni avec un caractère semi-conducteur dans le spin up et un caractère métallique dans le spin down, comme il est confirmé par notre calcul

(voir Figure III.14). En revanche, on a calculé la structure de bande de ZnS :Ti pour un paramètre de Hubbard $U=10$ eV, le résultat a montré que le pic autour de l'énergie de Fermi a décalé vers les énergies basse, cependant, le spin up du composé est devenu isolant, c'est à dire qu'on peut obtenir avec cette valeur de Hubbard un comportement semi-conducteur du composé ZnS :Ti. De plus, on a utilisé la déformation Jahn-Teller dans la super-cellule de ZnS :Ni pour briser le niveau T_{2g} situé dans le spin down autour de l'énergie de Fermi. On a obtenu par la suite le caractère isolant dans le spin up donc un caractère semi-conducteur du composé ZnS:Ni.





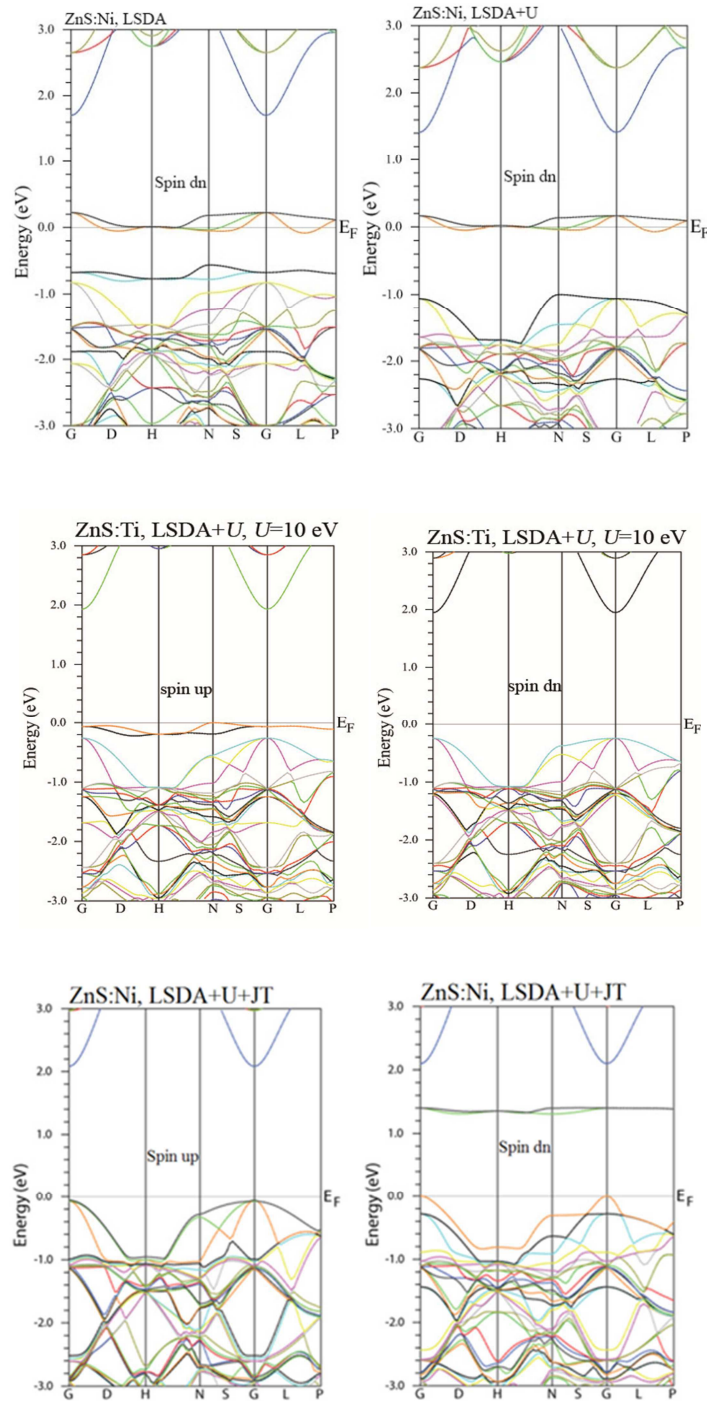


Figure III.14. La structure de bande de ZnS:TM avec et sans Hubbard, et la structure de bande de ZnS :Ti corrigé avec le paramètre Hubbard trouvé à $U=10$ eV, et la structure de bande de ZnS:Ni calculé avec LSDA+ U + JT (Jahn-Teller)

Le comportement demi-métallique de ces deux composé introduisent un moment magnétique total $3.0\mu_B$ et $2.0\mu_B$ pour ZnS:Co et ZnS:Ni respectivement, ce qui vient toujours par les éléments magnétiques Co et Ni (regardez le tableau III.1). On peut dire maintenant que les deux composé ZnS:Co et ZnS:Ni peuvent être des bons candidats pour le processus

d'injection de spin [11,12]. Par ailleurs, pour ZnS:Ti, la bande de conduction traverse le niveau de Fermi dans les deux directions de spin, ce qui signifie que ZnS:Ti a un comportement demi-métallique, ce qui est similaire aux résultats montrés dans la référence [8]. Ils ont trouvé le niveau de Fermi avec des bandes énergétiques venant de l'impureté Ti, qui sont trouvés mélangés avec la bande de conduction. Mais dans nos calculs, on introduit la répulsion de Coulomb dans les états d des métaux de transitions. Cependant, avec le calcul LSDA+U, on peut voir que ZnS;Ni garde son comportement demi-métallique quand le terme U est ajouté. Pour ZnS:Ti, le caractère isolant apparait dans le spin down et le matériau garde son caractère métallique dans le spin up, ce qui indique la demi-métallicité de ce composé. Par contre, les spins minoritaires de ZnS:Co ont un caractère semi-conducteur quand le terme U est ajouté, peut être due à l'ajout du terme de correction Hubbard.

III.3.1.3. L'énergie de gap et le moment magnétique total et partiel

Le moment magnétique calculé de ZnS dopé avec les métaux de transition est montré dans le tableau III.1. IL est noté que le moment magnétique total est dominé par les éléments magnétiques (Ti, Co, Ni). Le moment magnétique local des métaux de transitions augmente quand le terme de correction U est ajouté. Ensuite, l'énergie de la bande interdite de ZnS dopé avec les métaux de transitions est dans le tableau III.1. L'énergie du gap augmente par le dopage de ZnS avec les métaux de transitions dans la direction de spin up et diminue dans la direction de spin down en comparaison avec le gap du ZnS pure (2.113eV), c'est due peut être aux effets des impuretés. Pour l'énergie du gap de ZnS:Ti calculé avec LSDA, on peut voir que le gap est presque similaire pour les deux directions de spin. Par ailleurs, pour ZnS:Co et ZnS:Ni, la valeur de l'énergie du gap est différent dans spin up et spin down. Dans le cas du calcul avec de LSDA+U, le point le plus remarquable est que l'énergie du gap reste presque la même dans les deux directions de spin.

Tableau III.1. Le moment magnétique total μ_{tot} , le moment magnétique local TM, et l'énergie du gap E_g de ZnS:TM calculaté avec LSDA et LSDA+U.

	ZnS:TM	μ_{tot} (μ_B)	TM (μ_B)	$E_{g\uparrow}$ (eV)	$E_{g\downarrow}$ (eV)
	Ti	1.997	1.239	2.247	2.246
LSDA	Co	2.998	2.093	1.936	2.437
	Ni	2.001	1.149	1.944	2.533

	Ti	2.002	1.464	2.215	2.214
LSDA+U	Co	3.000	2.363	2.083	2.356
	Ni	2.006	1.392	2.133	2.476

III.3.1.4. Le couplage d'échange

Pour comprendre l'interaction entre le moment magnétique créée par les métaux de transitions et les spins de la bande de valence, on utilise l'équation de l'Hamiltonien qui est la suivante [18]:

$$\hat{H} = N\beta \sum_i S_i s_i \quad \text{III.1}$$

ou N est le nombre de cations par volume, S_i est l'opérateur de spin de l'impureté et s_i est l'opérateur de spin local de la bande de valence. Le même Hamiltonien est pour $N\alpha$. Ensuite, on calcule les valeurs de l'énergie d'échange de spin ΔE_c and ΔE_v , qui sont définies comme suit $\Delta E_c = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$ and $\Delta E_v = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$ ou $E_{c\downarrow}$ et $E_{c\uparrow}$ sont le minimum de la bande de conduction pour les spins minoritaires et le minimum de la bande de conduction pour les spins majoritaires respectivement. Les valeurs de ΔE_c et ΔE_v sont dans le tableau III.2. En effet, pour comprendre la dégénérescence d'échange entre la bande de valence et la bande de conduction, on calcule la valeur de la constante $N\alpha$ de l'échange $s-d$, qui est l'interaction entre la bande de conduction et le niveau d des éléments magnétiques (Ti, Co, Ni). Par la suite, on calcule les valeurs de la constante $N\beta$ de l'échange $p-d$, qui est l'interaction entre la bande de valence et le niveau d des éléments magnétiques en utilisant les deux formules suivantes [13-14-21]:

$$N\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle S \rangle} \quad \text{III.2}$$

$$N\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle S \rangle} \quad \text{III.3}$$

ou ΔE_c est la dégénérescence de la bande de conduction et ΔE_v est la dégénérescence de la bande de valence, x est la concentration de l'impureté (TM) et $\langle S \rangle$ est la moyenne de la magnétisation par les atomes des métaux de transitions. Les valeurs calculées de $N\alpha$ et $N\beta$ de ZnS dopé avec les métaux de transition sont présentées dans le tableau III.2. Pour ZnS:Ti, on

voit que $N\alpha$ et $N\beta$ sont positives, ce qui signifie que la bande de conduction et bande de valence se comportent avec la même manière, avec l'interaction ferromagnétique entre trous-électrons de ZnS et le niveau 3d de l'impureté Ti. Cependant, le couplage ferromagnétique dans ZnS dopé Ti a été expliqué en terme du mécanisme d'hybridisation $p-d$ [16, 17]. Ensuite, les valeurs de $N\beta$ des composés ZnS:Co et ZnS:Ni sont négatives, tandis que les valeurs de $N\alpha$ sont positive, le signe négative des valeurs de $N\beta$ indique l'interaction d'échange antiferromagnétique entre la bande de valence et le niveau 3d de l'impureté, dans ce cas, le potentiel effectif des spins minoritaires est plus attractif que des spins majoritaires. L'hybridation $p-d$ entre 3d-Co ou 3d-Ni et 2p-S tends vers a l'interaction super-échange. Ce mécanisme de super-échange est responsable pour induire l'antiferromagnétisme en ZnS. Par ailleurs, il est clair que les valeurs de $N\beta$ augmentent et les valeurs de $N\alpha$ diminuent avec l'addition du terme de correction Hubbard (regardez tableau III.2).

Tableau III.2. La différence d'énergie entre les bandes de valence (ΔE_v), la différence d'énergie entre les bandes de conduction (ΔE_c), et le couplage d'échange $N\alpha$ and $N\beta$.

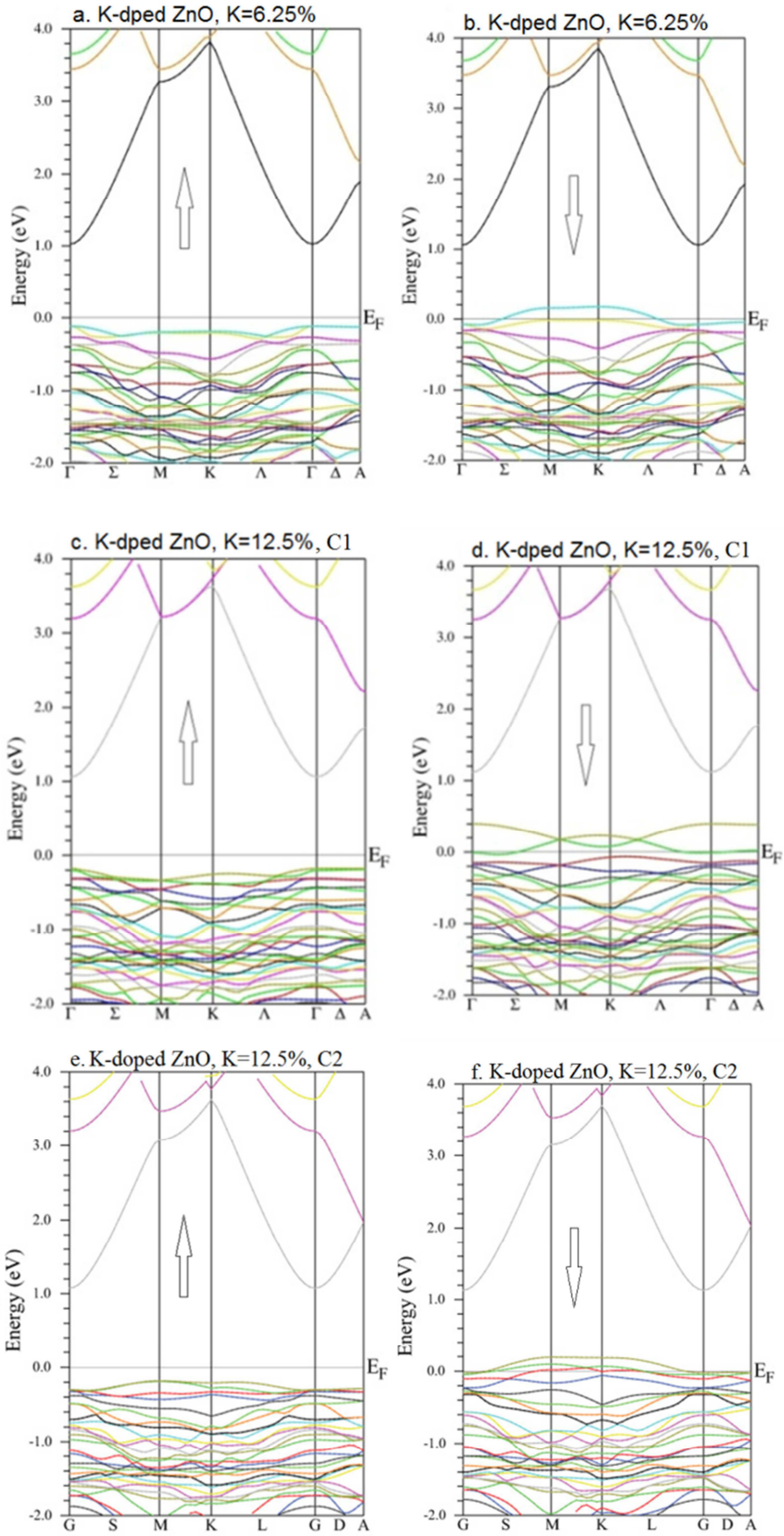
		Ti	Co	Ni
ΔE_v (eV)	LSDA	0.026	-0.472	-0.556
	LSDA+U	0.020	-0.247	-0.327
ΔE_c (eV)	LSDA	0.025	0.029	0.023
	LSDA+U	0.019	0.025	0.017
$N\beta$ (eV)	LSDA	0.416	-5.035	-8.896
	LSDA+U	0.320	-2.635	-5.232
$N\alpha$ (eV)	LSDA	0.400	0.309	0.368
	LSDA+U	0.304	0.267	0.272

2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K)

III.3.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)

III.3.2.1. La structure de bande

Pour comprendre l'effet du dopage de potassium sur l'oxyde de zinc ZnO, on calcule la structure de bande pour deux concentrations de K (6.25%, 12.5%) en utilisant la méthode LSDA comme il est présenté dans la Figure III.15. Il est évident qu'on a gap directe dans le spin up pour les deux concentrations de K, en exception pour la configuration2 pour 12.5% K et il est direct dans le spin down pour 12.5% K. Mais il est indirecte dans le spin down pour 6.25% K et 12.5% avec la configuration2. La solution non-magnétique montre la même tendance. Les valeurs de l'énergie du gap de la solution magnétique et non-magnétique sont présentées dans le tableau III.3. Les valeurs de gap sont aussi présentées dans la Figure III.16 et montrent un phénomène intéressant: après remplacement d'un atome de Zn par l'atome de K dans la super-cellule de 32 atomes, le gap augmente. C'est pour le spin up et le spin down comme pour la solution non-magnétique. Cependant, pour une forte concentration de K 12.5%, le gap commence à diminuer pour spin down et pour le cas non-magnétique. Ce dernier peut être considéré comme une moyenne entre les deux directions de spin. On remarque que le même effet a été observé pour les valeurs des gaps déterminés expérimentalement [18]. Donc, nos résultats théoriques confirment cet effet de Burstein-Moss [18]. Pour la configuration2, le gap reste le même dans le spin up comme la configuration2, tandis qu'il augmente dans le spin down. On peut voir aussi dans le tableau III.4 que l'énergie totale diminue quand on ajoute l'impureté K. Ensuite, la structure perd sa stabilité, tandis que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation de la concentration de K.



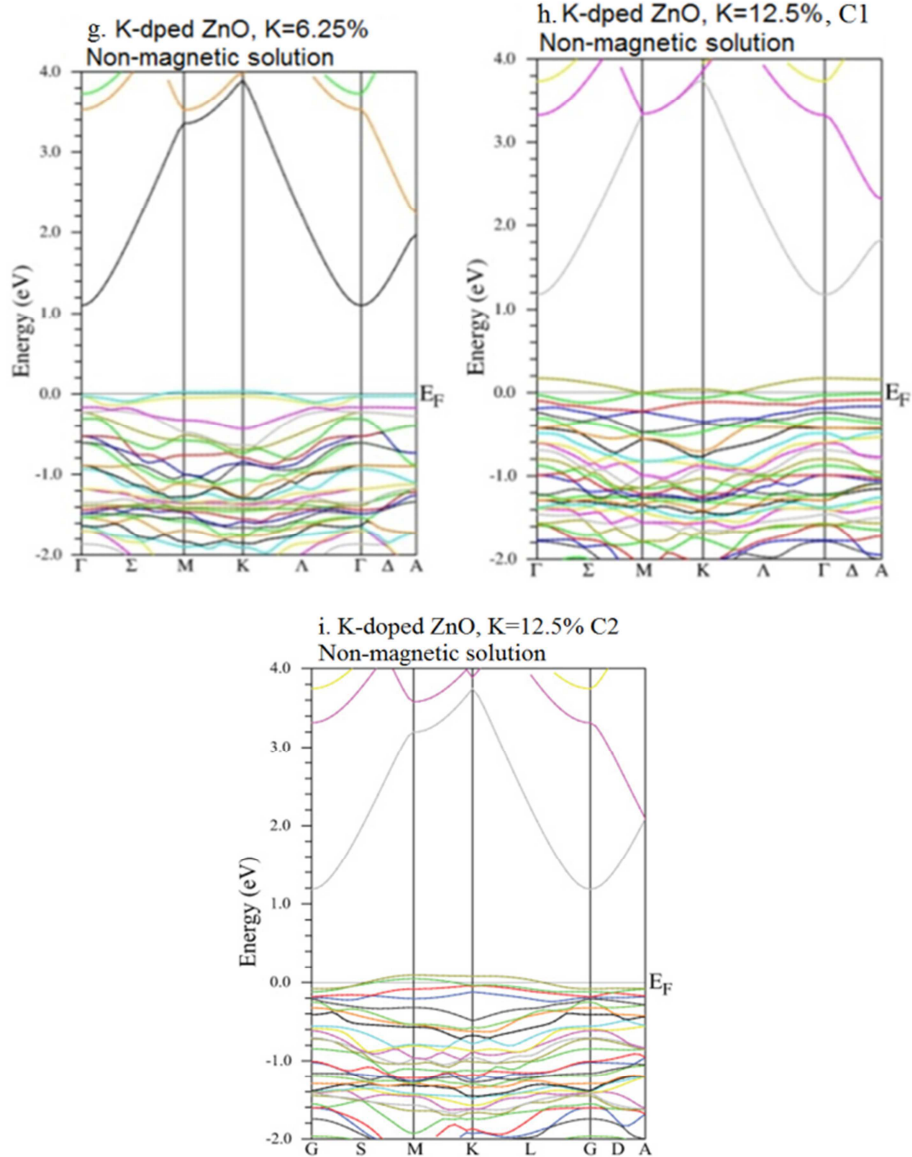


Figure III.15. La structure de bande de spin up (a), (c), (e) et spin down (b), (d),(f) et structure de bande de la solution non-magnétique (g),(h), (i) pour 6.25% K 12.5% K C1 et 12.5% K C2 respectivement.

Tableau III.3. Les valeurs de l'énergie du gap sont pris à partir de la structure de bande pour la solution magnétique et non-magnétique.

Concentration (%)	Pure	6.25%K	12.5%K(12.5%K(C2)
Non-magnetic band	0.80	1.08(indirect)	1.00	1.02(indirect)
Magnetic band	Spin up	1.10	1.30	1.30(indirect)
	Spin dn	0.90 (indirect)	0.70	0.94 (indirect)
gap(eV)	0.80			

III.2.2. Le moment magnétique, énergie du gap et la densité d'état

On présente dans le tableau III.4 l'énergie totale et le moment magnétique total et local de ZnO dopé potassium

Tableau III.4. L'énergie total, le moment magnétique total et local de ZnO dopé K avec les concentrations 6.25% K et 12.5% K pour les deux configurations C1 et C2.

%K	Total	Total(μ	Ksite(μ	Osite(μ	Znsite(μ	interstitial(μ
6.25	-	1.0430	0.2191	0.3936	0.0331	0.08194
12.5	-	2.0033	0.2297	0.4216	0.0387	0.15988
12.5	-	1.9930	0.1991	0.1981	0.0279	0.01496

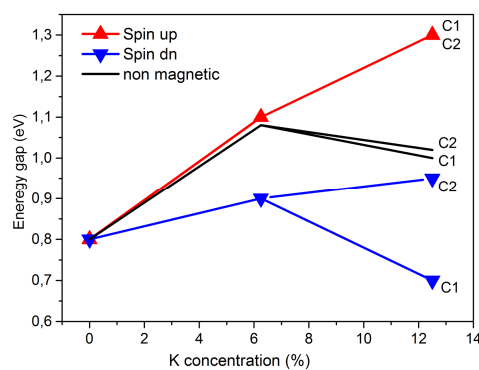


Figure III.16. L'énergie du gap en fonction de la concentration de K pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de ZnO pure et ZnO dopé avec K.

La densité d'état totale et partiel (DOS) de ZnO dopé K est présentée dans la Figure III.16. L'énergie de Fermi est placée à zéro. Le calcul LSDA tend vers à un gap plus petit que la valeur expérimentale, pour l'instant, pour ZnO pure, le gap expérimental est 3.37 eV mais la valeur de LSDA est seulement 0.8eV. Cette défiance est due à la méthode LSDA. Pour calculer les propriétés optiques, il va être repéré par la méthode de scissor. Il apparait deux pics autour de l'énergie de Fermi et autour de 0.25eV dans spin down (spin minoritaire) dans la densité d'état DOS pour les deux concentrations de K. Ces pics se produisent a cause du dopage avec potassium et ils sont d'un caractère O-2p et K-3p avec une petite contribution de Zn-3d (regardez DOS partiel). Ces pics sont un peu séparés de la bande valence montrant localisation du spin de trous polarisés dans le site d'oxygène O qui sont les voisins de l'atome de potassium K (16 ou 20 pour la super-celle avec une ou deux K). Le même scenario du ferromagnétisme a été proposé dans la référence [19] et dans ZnO dopé K [20]. ZnO dopé K peut être caractérisé comme un semi-conducteur demi-métallique depuis la seule bande énergétique autour de l'énergie de Fermi dans spin down. Néanmoins, le pic dû au dopage avec potassium autour de l'énergie de Fermi est aussi observé dans la DOS avec la solution non-magnétique dans la partie droite de la Figure III.16.

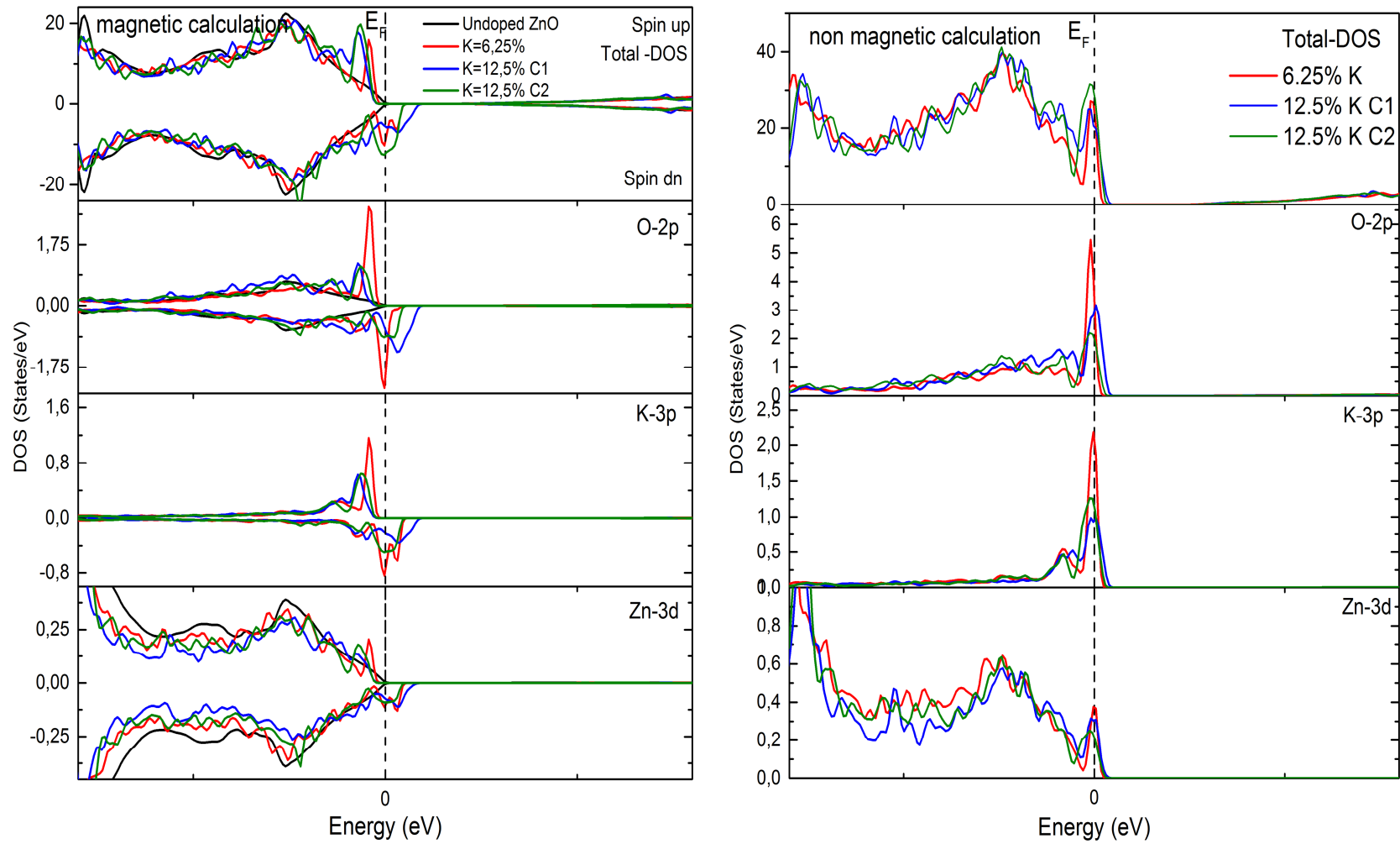


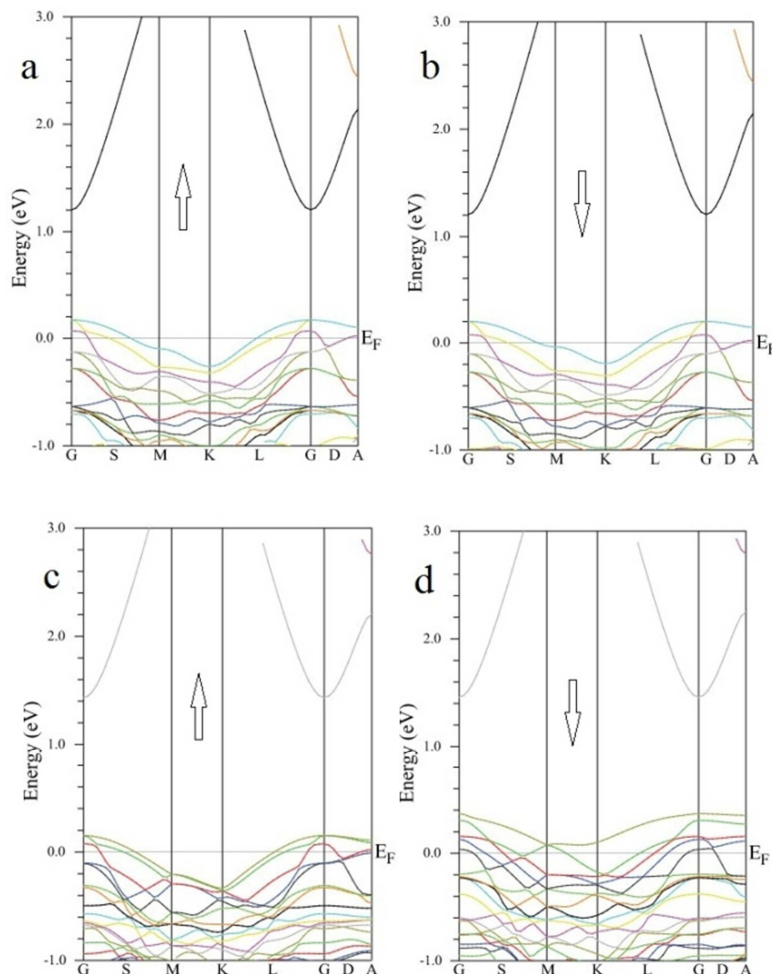
Figure III.17. La densité totale et partiel de ZnO dopé k avec la solution magnétique et non-magnétique.

3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na)

III.3.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%)

III.3.3.1. La structure de bande

Le calcul théorique de la bande de structure en fonction de la concentration de Na est dans la Figure III.18. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sur le point Gamma, ce qui signifie qu'on a un gap direct. Par la suite, les valeurs de l'énergie de la bande interdite sont trouvés comme suit: (1.0, 1.0) eV pour spin up et spin down pour la première concentration 6.25% Na, (1.3, 1.1) eV pour spin up et spin down pour la deuxième concentration 12.5% Na, tans dis que la valeur de l'énergie du gap pour la solution non-magnétique est 1.0eV et 1.2eV pour les deux concentrations de Na 6.25% et 12.5% respectivement. Ces différences d'énergies sont large à comparer avec le ZnO pure (0.86eV), on peut expliquer que la transition de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction a besoin plus d'énergie dans ZnO dopé Na.



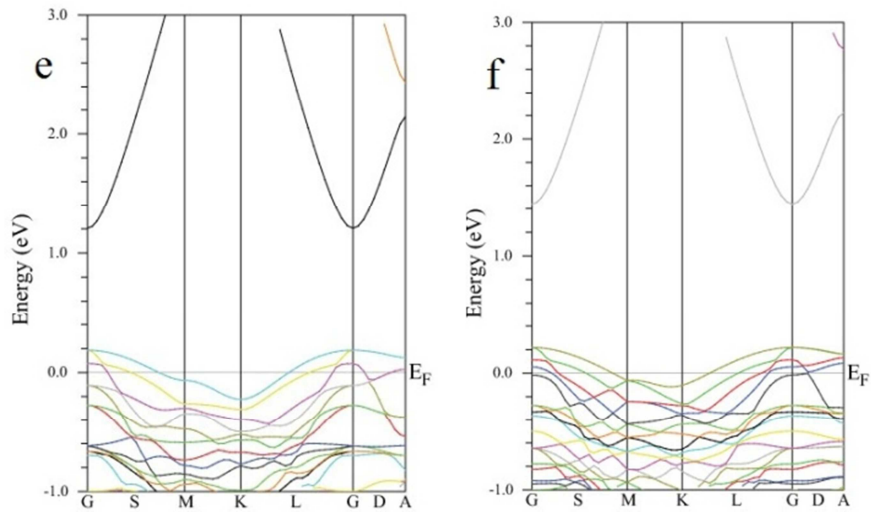


Figure III.18. La structure de bande de ZnO:Na pour les concentration de 6.25% Na et 12.5% Na pour la solution magnétique (a,b),(c,d) et la solution non-magnétique (e),(f) respectivement.

III.3.3.2. La densité d'état

La densité d'état totale et partielle T-DOS et P-DOS de ZnO dopé Na sont présentés dans la Figure III.19. On trouve toujours la région plus haute de l'énergie dominée par les électrons de O2-p et Na-2p, cependant, les électrons de O2-p contribue plus dans l'intervalle énergétique entre -4eV et 0eV. Par ailleurs, on voit que le maximum de la bande de valence (MBV) a décalé vers les énergies plus hautes autour de 0.2eV, ce décalage tend vers évidemment au changement dans les propriétés optoélectroniques de ZnO. Ensuite, il est noté que l'énergie du gap n'est pas évidente dans la concentration de Na supérieur à 12.5%, donc on limite notre sous-estimation du gap à la seconde concentration.

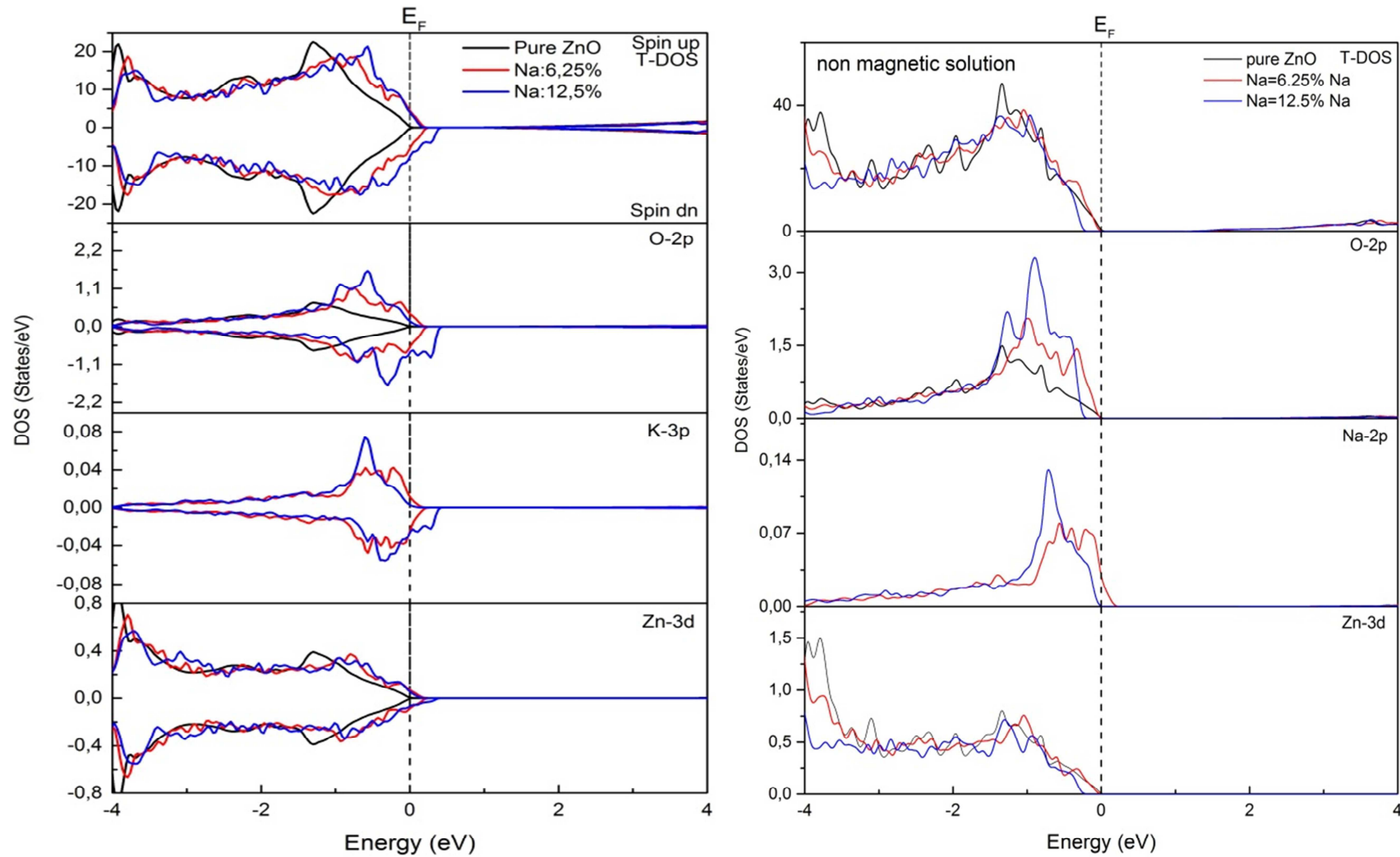


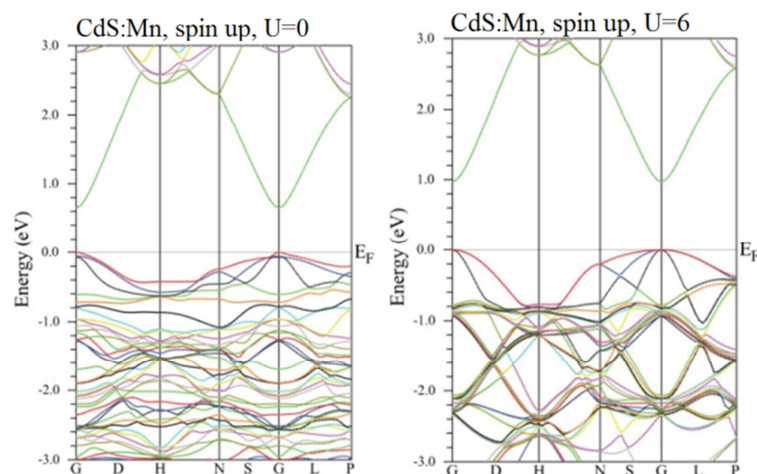
Figure III.19. T-DOS et P-DOS de ZnO dopé Na pour les différentes concentrations de Na

4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr)

III.3.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.3.4.1. La structure de bande

La structure de bande des composés ferromagnétiques CdS:Mn et CdS:Mn,Cr sont montrés dans la Figure III.20. On peut voir que CdS:Mn a un comportement semi-conducteur, il a un gap dans le spin down 0.66eV et 1.33 dans le spin up respectivement. Pour le calcul avec LSDA+U, la densité d'état du spin up présente un large gap en comparaison avec le calcul LSDA (0.97eV). Dans le spin down, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont décalés vers les énergies plus hautes, tandis que le maximum de la bande de conduction est rapproché au niveau de Fermi et le gap a diminué à 1.26eV. Dans le cas de CdS:Mn,Cr avec le calcul LSDA, le système présente un caractère demi-métallique avec un caractère métallique dans le spin up et un caractère semi-conducteur dans le spin down, ce qui ramène à une haute polarisation de spin. L'énergie du gap des spins minoritaires est 1.36eV. Quand le terme de correction Hubbard a été ajouté, la densité d'état autour de l'énergie de Fermi a été disparue peut-être à cause de l'interaction de Coulomb entre les niveaux de d de Mn et Cr, cependant, une énergie de gap de 0.87eV a été trouvée. Dans les spins minoritaire pour le calcul avec LSDA+U, les bandes ont un comportement similaire come pour CdS:Mn, mais le gap a un peu diminué à une valeur de 1.30eV.



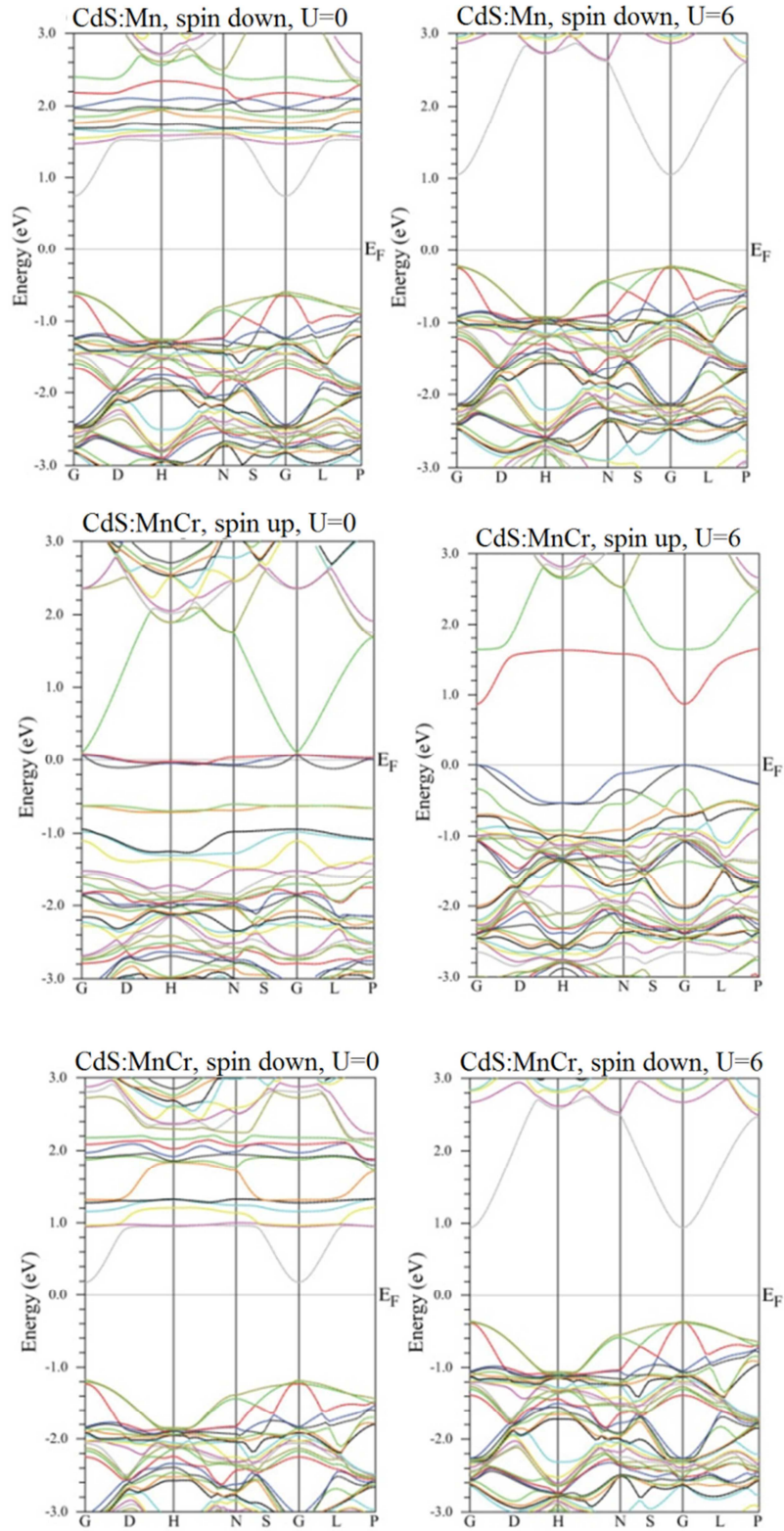


Figure III.20. La structure de bande de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr avec et sans le paramètre de correction Hubbard (U).

III.3.4.2. La densité d'état

La densité d'état totale et partiel pour la configuration ferromagnétique de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr est illustrée dans la Figure III.21. Dans le cas de CdS:Mn (panneau gauche), la contribution électronique de spin up, entre -4eV et 0eV est provoquée par les niveaux *d*-Mn. Le maximum de la bande de valence est décalé vers l'énergie plus haute et le pic de *d*-Mn est décalé vers l'énergie plus basses autour de -5eV, à cause du terme de correction Hubbard. Par ailleurs dans le cas de CdS:Mn,Cr, la DOS totale montre un pic localisé autour de l'énergie de Fermi pour le niveau *d* de l'atome Cr, ce qui disparaît quand le terme *U* est ajouté. Les niveaux *d* du Cd et *p* du S ne montrent pas une contribution importante dans la densité d'état totale.

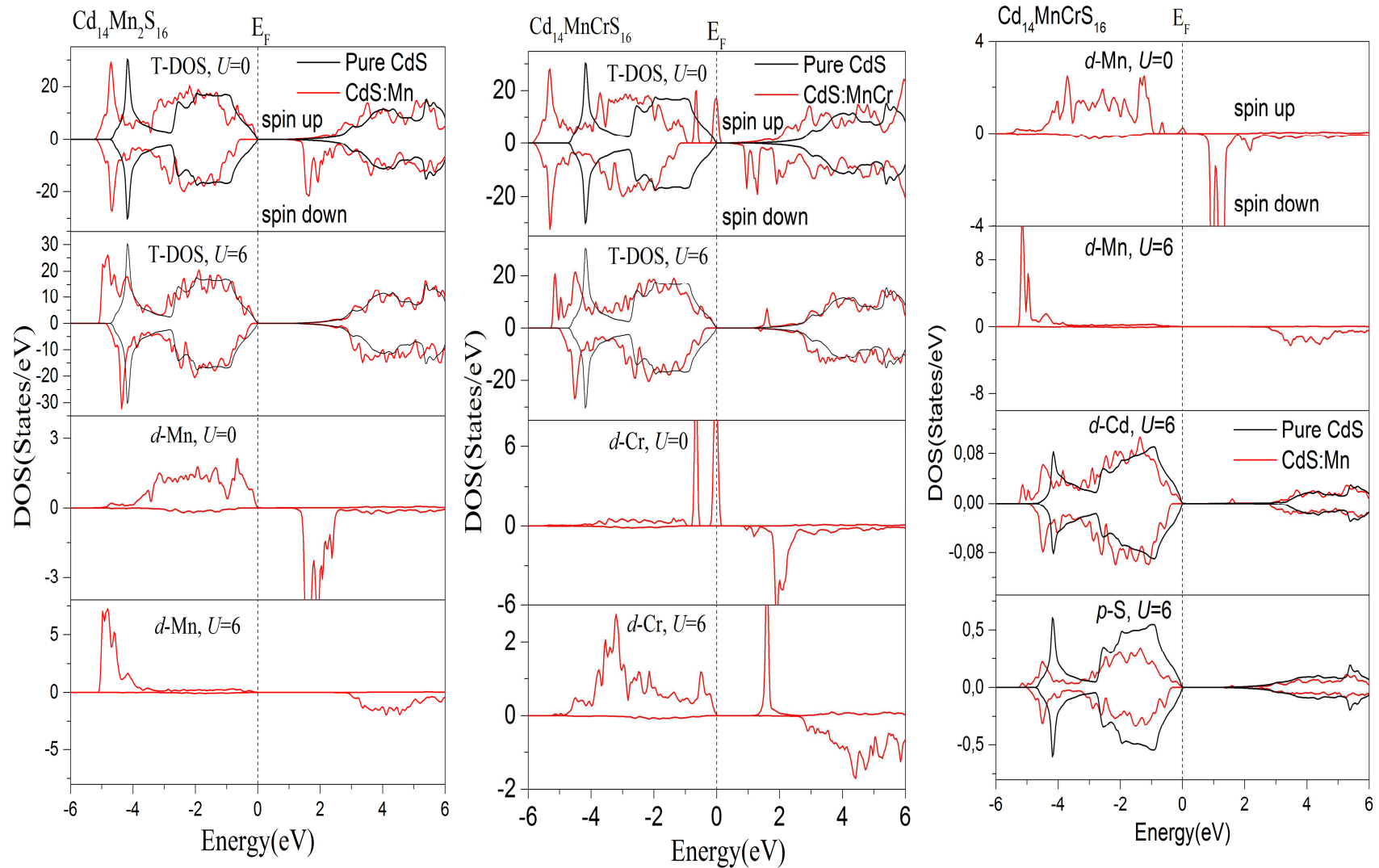


Figure III.21. La densité d'état totale et partiel de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr

III.3.4.3. Le moment magnétique total et partiel

Les moments magnétiques de la configuration antiferromagnétique et ferromagnétique pour les deux composés pure et dopé sont provoqués toujours par les métaux de transitions et sont montrés dans le tableau III.5. Pour la configuration antiferromagnétique, le moment magnétique total de CdS:Mn est complètement compensé due à la similarité des atomes voisins. Dans le cas de CdS:Mn,Cr, le moment magnétique total est égal à $1 \mu_B$ parce que les deux élément de dopage ont un rayon atomique différent. Pour la configuration ferromagnétique, l'investigation théorique du composés co-dopé démontre que le moment magnétique partiel de Cr est plus petit que celui de Mn, comme il est peut être expliqué par la minorité des électrons de d de la configuration électronique.

Tableau III.5. La différence d'énergie entre la configuration antiferromagnétique et ferromagnétique de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr, le moment magnétique total et partiel pour $U=0\text{eV}$ et $U=6\text{eV}$.

Système	ΔE (meV)	Antiferromagnetic				Ferromagnetic			
		U	μ_{tot} ($\mu_{\beta/\text{f.u.}}$)	Mn ($\mu_{\beta/\text{atom}}$)	Cr ($\mu_{\beta/\text{atom}}$)	U	μ_{tot} ($\mu_{\beta/\text{f.u.}}$)	Mn ($\mu_{\beta/\text{atom}}$)	Cr ($\mu_{\beta/\text{atom}}$)
CdS:Mn	-69.65	0	0.000	4.15	-	0	5.0	4.18	-
		0	-	-4.15	-	0	-	-	-
	-12.48	6	0.000	4.49	-	6	5.0	4.50	-
		6	-	-4.49	-	6	-	-	-
CdS:MnCr	-34.21	0	1.000	4.18	-3.37	0	4.5	4.20	3.44
	-11.04	6	0.996	4.54	-3.59	6	4.5	4.55	3.60

III.3.4.4. Le couplage d'échange et l'énergie du gap

L'énergie du gap pour les deux directions de spin est dans le tableau III.6. Le gap augmente après le remplacement de l'impureté de Mn par Cr pour spin down. Dans le matériau CdS:Mn,

le gap de spin up est petit que celui dans le spin down, cette tendance est similaire à un autre travail théorique [21].

On a calculé l'interaction $p-d$ et $s-d$ du composé CdS:Mn,Cr ainsi les valeurs de $N\beta$ et $N\alpha$ qui sont présentés dans le tableau III.6. Le signe opposé de $N\beta$ et $N\alpha$ explique que le moment magnétique effectif des états s et p de S sont avec un signe différent. Cependant, l'interaction super-échange est due à l'hybridation $p-d$ entre $3d$ -Mn ou $3d$ -Cr et $2p$ -S, en outre, $N\beta$ définit le type de cette interaction. Sa valeur négative donne le couplage antiferromagnétique dans le composé dopé et co-dopé.

Tableau III.6. La différence d'énergie entre la bande de valence et de la conduction ΔE , le couplage super échange $sp-d$ $N\beta$ et $N\alpha$ et l'énergie du gap magnétique E_g pour $U=0$ and $U=6eV$.

	CdS:Mn		CdS:MnOthers ^a		CdS:MnCr	
	$U=0eV$	$U=6eV$	$U=0$	$U=10$	$U=0eV$	$U=6eV$
$\Delta E_v(eV)$	-0.591	-0.218	-1.190	-0.420	-0.233	-0.361
$\Delta E_c(eV)$	0.087	0.077			0.075	0.069
$N\beta(eV)$	-0.946	-0.384			-0.828	-0.642
$N\alpha(eV)$	0.139	0.123			0.268	0.123
E_g up (eV)	0.654	0.973		0.51	1.055	0.870
E_g dn (eV)	1.332	1.268		0.86	1.368	1.301

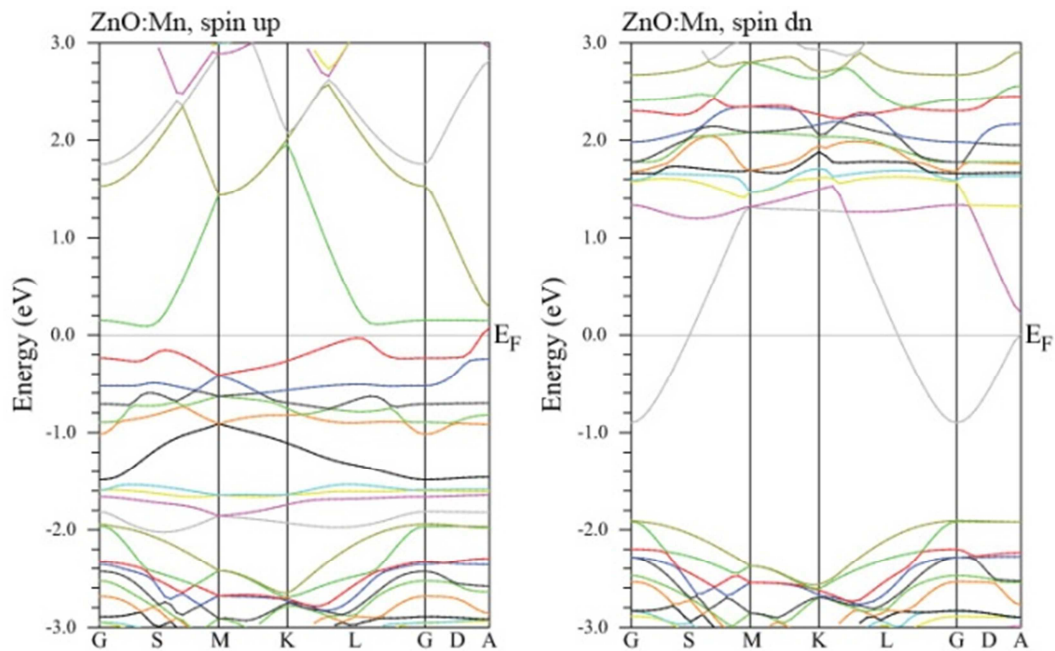
5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr)

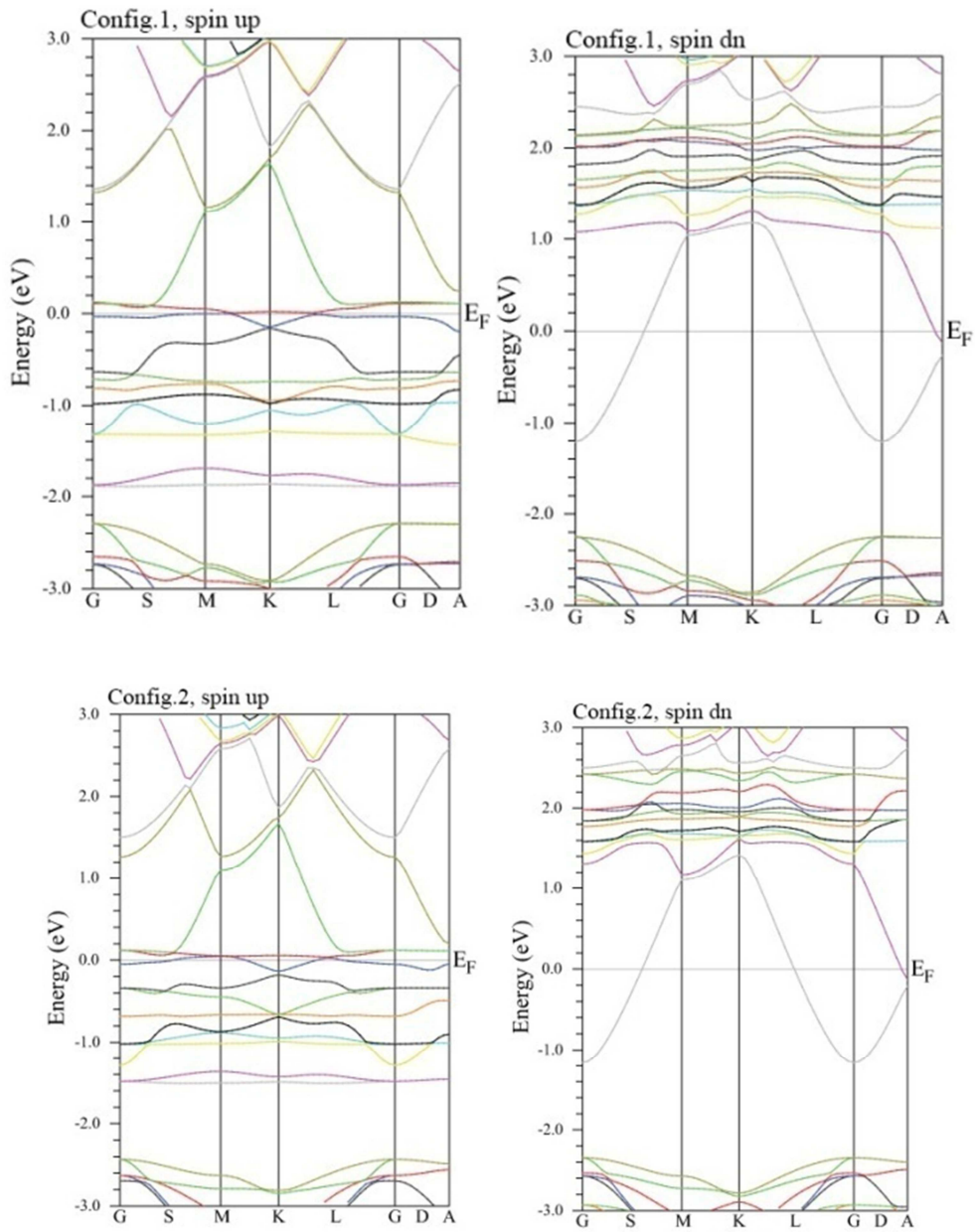
III.3.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.3.5.1. La structure de bande

On présente la structure de bande de ZnO dopé Mn et co-dopé Mn,Cr pour les deux directions de spin dans la Figure III.22. Pour ZnO dopé Mn, il est évident que le minimum de la bande

de conduction et le maximum de la bande de valence sont chevauchés dans le spin up, tandis que le minimum de la bande de conduction franchi le niveau de Fermi dans spin down. Donc on a pas un gap dans les deux direction de spin et le matériau a un caractère métallique, c'est due à l'impureté de Mn qui signifie qu'il y a un fort couplage entre les éléments magnétique et les charges au niveau de Fermi. Pour ZnO:Mn,Cr, la bande de valence et la bande de conduction sont chevauchés dans spin up pour toutes les trois configuration, tandis que pour le spin down, la valeur du maximum de la bande de valence est -2.25eV , -2.30eV et -2.18eV respectivement pour configuration1, configuration2 et configuration3 de la plus petite distance entre Mn et Cr à la plus grande, cependant, le même caractère métallique est évident pour ZnO:Mn,Cr pour les trois configurations.





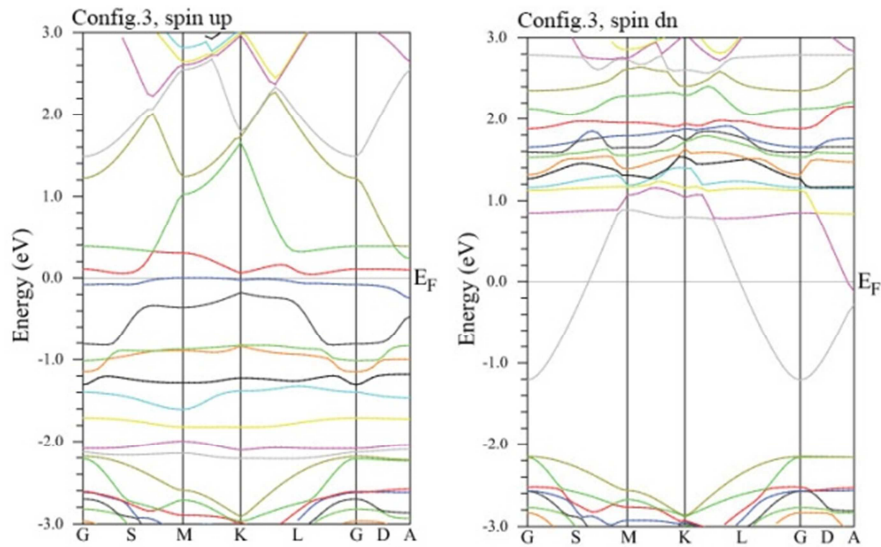


Figure III.22. La structure de bande des différente configuration de ZnO:Mn,Cr

III.3.5.2. La densité d'état

Par ailleurs, La densité d'état totale et partiel de ZnO:Mn et ZnO :(Mn,Cr) sont dans la Figure III.23. Pour ZnO:Mn dans spin up, la densité d'état dans la gamme d'énergie entre 0eV et 3eV est dominée par les états 3d de l'élément Mn, Alors qu'il n'y a pas un gap pour les deux directions de spin, et le matériau montre un caractère métallique (voir la Figure III.23 à gauche). Pour ZnO:Mn,Cr, la densité totale montre aussi un caractère métallique pour les trois configurations, on peut voir que dans la gamme d'énergie entre -3eV et 0eV ainsi entre 0eV et 3eV la densité d'état est dominée par les états 3d du Cr, tandis qu'on peut voir aussi un pic localisé autour de l'énergie de Fermi qui vient toujours du niveau 3d de l'impureté Cr, ce pic est plus intense dans la première configuration que dans les autres (voir la Figure III.23 à droite).

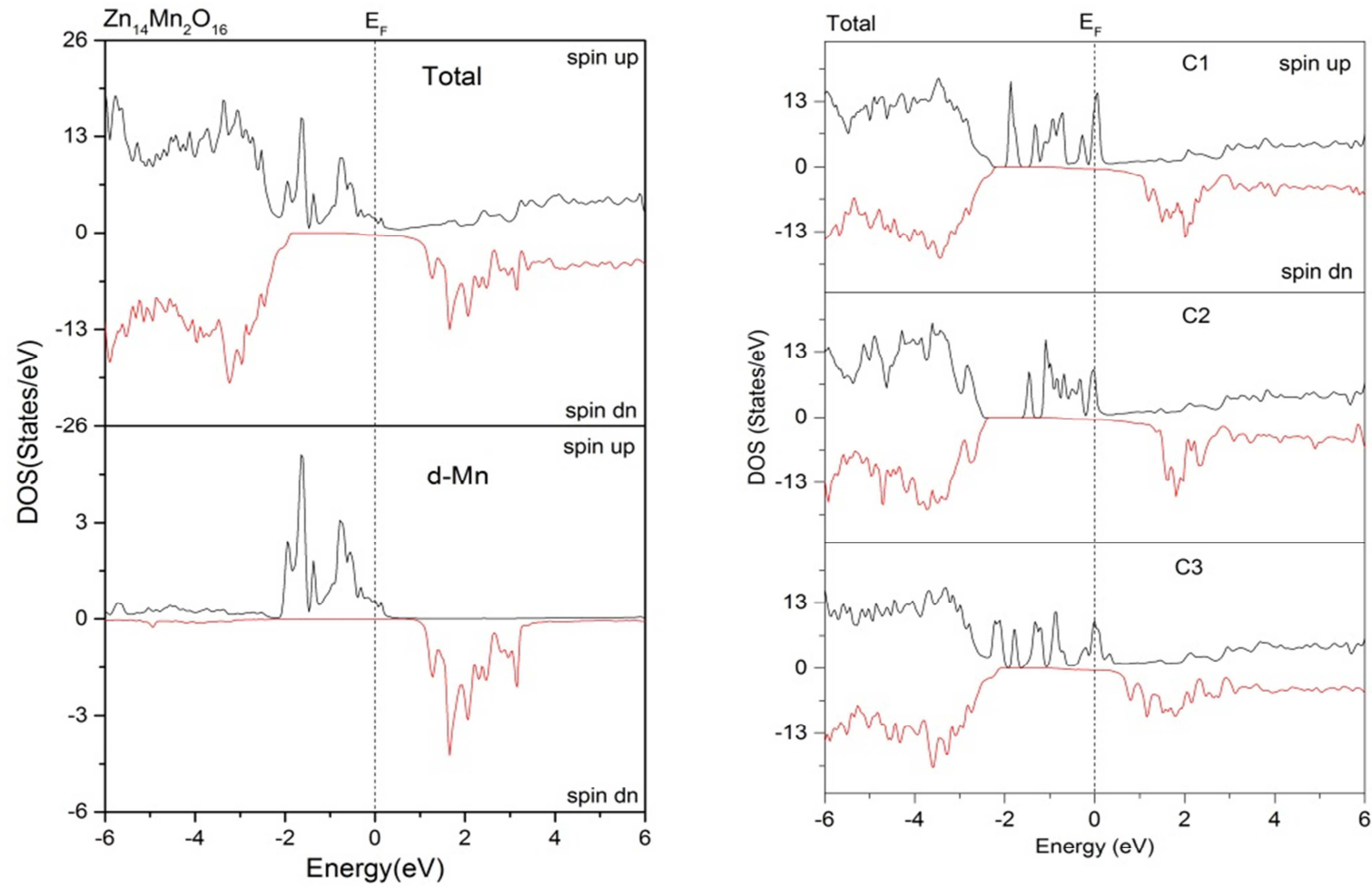


Figure III.23. La densité d'état totale de ZnO:Mn,Cr calculé avec LSDA

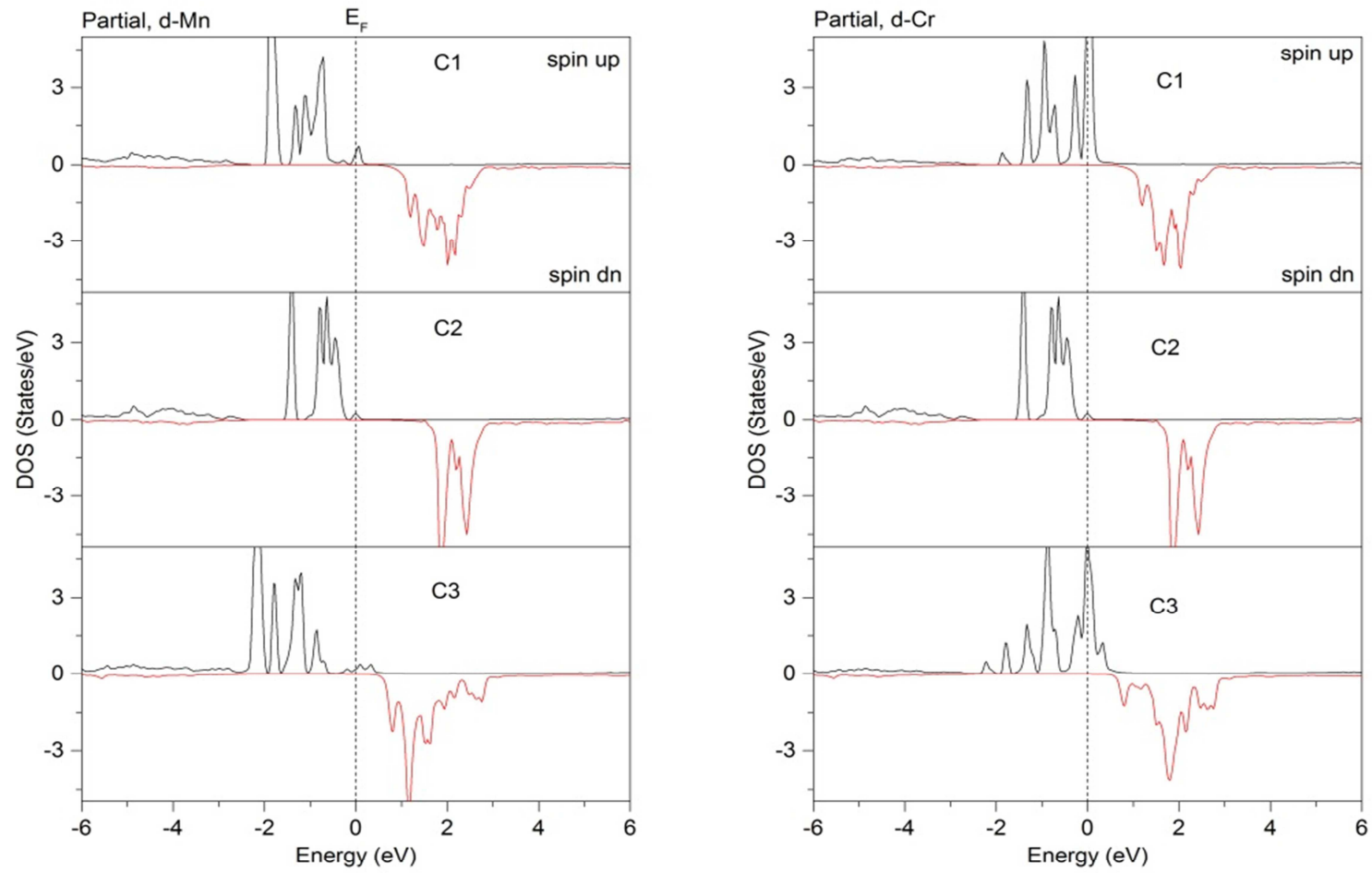


Figure III.23. La densité d'état partielle de ZnO:Mn,Cr calculé avec LSDA

III.3.5.3. La phase magnétique et énergie du gap

On présente dans le tableau III.7 la différence d'énergie entre la solution ferromagnétique et antiferromagnétique ainsi que le couplage d'interaction entre les dopants Mn et Cr. On peut voir que ZnO:Mn a un comportement antiferromagnétique d'après la valeur négative de la différence d'énergie, tandis que ZnO:Mn,Cr a un comportement antiferromagnétique pour la configuration 1 et 3, mais le matériau change le couplage d'interaction et devient ferromagnétique pour la configuration 2, ce qui signifie que le système est dans le plan (001) pour la phase ferromagnétique et le plan ($1\bar{2}0$) pour la phase antiferromagnétique. Par ailleurs, on peut voir aussi que le couplage antiferromagnétique augmente par l'augmentation de la distance entre les deux impuretés Mn et Cr suivant le plan ($1\bar{2}0$) (configuration 1 et 3). De plus, le moment magnétique total décroît avec la substitution d'un seul atome de Mn avec celui de Cr et c'est dû à la petite valeur du moment magnétique de l'impureté Cr ($2.8\mu_B$) en comparant avec celle de Mn ($3.8\mu_B$). Par la suite, le moment magnétique local est à peu près le même pour les trois configurations de ZnO:Mn,Cr, et le moment magnétique total de l'élément Mn diminue quand la distance augmente entre les deux impuretés Mn et Cr suivant le plan ($1\bar{2}0$).

Tableau III.7. La distance entre les deux impuretés Mn et Cr (d_{Mn-Cr}), La différence d'énergie ΔE , le couplage d'échange J_{dd} , la stabilité ferromagnétique (couplage), le moment magnétique total et local de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr

	ZnO:MnCr			
	ZnO:Mn	Config.1	Config.2	Config.3
Plan	-	($1\bar{2}0$)	001	($1\bar{2}0$)
$d_{Mn-Cr}(\text{Å})$	-	3.136	3.177	5.206
$\Delta E(\text{meV})$	-250.118	-39.102	7.836	-152.126
$J_{dd}(\text{meV})$	-8.337	-1.743	0.347	-6.770
Couplage	AFM	AFM	FM	AFM
Mn(μ_B)	3.975	3.821	3.853	3.533
Cr(μ_B)	-	2.801	2.780	2.834

Zn(μ_β)	0.024	0.001	0.001	0.019
O(μ_β)	0.113	0.020	0.076	0.084
$\mu_{\text{int}}(\mu_\beta)$	1.138	1.427	1.437	1.424
$\mu_{\text{tot}}(\mu_\beta)$	9.777	8.526	8.550	8.533

6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)

III.3.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%)

III.3.6.1. Le couplage d'échange J_{dd}

D'abord, on calcul la constante d'échange J_{dd} entre les deux ions Mn en dépendance du terme de correction U pour comparer la méthode FP-LAPW avec la méthode FPLO. Le Hamiltonien de Heisenberg pour le spin pair localisé est défini comme suit [17]:

$$H = -2J_{dd}S_iS_j \quad \text{III.4}$$

et ramène à l'équation de la différence d'énergie entre le ferromagnétique et antiferromagnétique E_{FM} et E_{AFM} [18]:

$$\Delta E = \frac{E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}}{2} = -\frac{J_{dd}}{2}S_T(S_T + 1) \quad \text{III.5}$$

Ou $S_T=5$ est le moment magnétique total de deux spins localisés. L'énergie de différence entre FM et AFM montre le signe négatif (tableau III.8), ce qui signifie que les deux spins voisins arrangent eux même de façon antiferromagnétique. La différente valeur de U donne une large variation dans la constante d'échange J_{dd} .

Par ailleurs, on remarque une grande coïncidence entre les deux méthodes FPLO et FP-LAPW ce qui justifie nos calculs. La valeur expérimentale de J_{dd} pour ZnS:Mn est plus connue grâce à l'étape de mesurément du magnétisme [23] ou la diffusion de neutron [24] pour la valeur de -1.41meV ou -1.39meV, respectivement. La valeur calculée pour $U=0$ surestime J_{dd} considérablement par un facteur de 4. Mais pour $U=6\text{eV}$ on trouve un bon agrément entre

la théorie et l'expérimental. Par conséquent, pour la valeur de cette valeur de U , le code FPLO et FP-LAPW ramène exactement au même résultat.

Tableau III.8. Le paramètre Hubbard U , la différence d'énergie ΔE entre FM et AFM, la constante d'échange J_{dd} comparé au travail précédent de T. Chanier *et al* [22].

Bulk	U (eV)	$2 \Delta E$ (meV)	J_{dd} (meV)	Autre travail ¹
	0	-195.02	-6.500	-5.41
Zn ₁₄ Mn ₂ S ₁₆	4	-69.77	-2.325	-2.21
	6	-41.75	-1.391	-1.39

¹[22]

III.3.6.2. Le couplage d'échange J_{pd}

En général, les valeurs de $N\alpha$ et $N\beta$ calculés avec FP-LAPW sont en accord avec les valeurs calculées avec FPLO. La différence pour $N\alpha$ est un peu large que pour $N\beta$ mais dans tous les cas l'introduction du paramètre U prouve l'accord entre FP-LAPW et FPLO ainsi qu'avec les valeurs expérimentales qui sont bien expliqués dans la référence [22]. Par conséquence, on utilise le paramètre $U=6\text{eV}$ pour calculer les propriétés optiques de ZnS dopé Mn.

Le tableau III.9 montre la constante d'échange $N\alpha$ et $N\beta$ du moment de Mn avec le spin de la bande de conduction (électrons) ou la bande de valence (trous), respectivement. Ces paramètres sont calculés à l'aide de la différence d'énergie de spin ΔE_c et ΔE_v . On peut remarquer que les valeurs de $N\alpha$ sont positives mais $N\beta$ sont négatives, ce qui indique que la bande de valence et la bande de conduction ont un comportement différent durant le processus d'échange.

Tableau III.9 La constante d'échange $sp-d$ noté $N\alpha$ et $N\beta$ comparé au travail précédent [22].

Bulk	U (eV)	$N\alpha$ (eV)	Autre travail ¹	$N\beta$ (eV)	Autre travail ¹
	0	0.606	0.180	-4.210	-2.798
Zn ₁₅ MnS ₁₆	4	0.241	0.126	-2.029	-1.776

	6	0.225	0.106	-1.557	-1.388
--	---	-------	-------	--------	--------

[†][22]

III.3.6.3. L'énergie du gap

Pour comprendre l'effet de la concentration de Mn sur l'énergie du gap de ZnS dopé Mn, on a calculé la structure de bande avec $U=6\text{eV}$ qui est présentés dans la Figure III.24 et III.25. Pour le spin down, on peut voir que ZnS:Mn est un semi-conducteur avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point Γ dans la zone de Brillouin (BZ). Les valeurs de l'énergie du gap sont présentées dans le tableau III.10. On a comparé le gap de la structure de bande (Figure III.24 et III.25) avec la valeur du gap estimée du coefficient d'absorption (il est expliqué en détail dans la section optique). La différence entre les valeurs est très petite, ce qui vérifie l'estimation des valeurs optiques qui sont en commun avec l'étude expérimentale. Le gap diminue avec l'augmentation de la concentration de Mn pour le spin up mais augmente pour le spin down et la solution magnétique. On peut observer des nouvelles transitions inter-bandes due au dopage Mn qui n'était pas présent pour ZnS pure et qui sont indiqué par les flèches dans la Figure III.24 et III.25. Ces transitions sont présentées dans le tableau III.11 en détail. Toutes les énergies de transitions dans le tableau III.11 sont sous-estimées par 1.5eV ainsi que l'énergie du gap (tableau III.10). Cette défaillance est reliée à l'approximation de la DFT, qui est connue par la sous-estimation de l'énergie du gap. Ces transitions électroniques sont reliées aux transitions optiques, et ça va être bien expliqué dans la section optique.

Tableau III.10. Le gap déduit de la bande de structure E_G et le gap optique E_{GO} calculé avec $U=6\text{eV}$ pour la solution (E_G Nm) et pour la solution magnétique pour les deux directions de spin. Le décalage de scissor est pris égal à zéro.

Concentration %	E_G Nm (eV)	E_{GO} up (eV)	E_G up (eV)	E_{GO} down (eV)	E_G down (eV)
0.00	2.111	2.115	2.113	2.130	2.110
6.25	2.319	1.933	1.946	2.215	2.225

12.5	2.585	1.897	1.829	2.368	2.362
------	-------	-------	-------	-------	-------

III.3.6.4. Les points critiques PCs et les transitions inter-bandes

On présente dans le tableau III.11. les points critiques des transition inter-bandes de ZnS :Mn. La concentration de Mn influe sur les transitions inter-bandes de zinc sylvphide comme il est remarqué dans le tableau ci-dessous, les positions des transitions optiques changent avec l'augmenter la concentration de manganèse (Mn).

Tableau III.11. Les points critiques pour les transitions optiques E_{ij} , et leurs orbitales atomiques fondamentales reliés avec les transitions optiques de ZnS dopé Mn, ou E_{11} est l'énergie de transition de la première concentration de Mn (6.25%) et la première bande. E_{21} est l'énergie de transition de la seconde concentration de Mn (12.5%) et la première bande.

Mn%	E_{ij} (eV)	PC energie (eV)	Les orbitales atomiques fondamentales de la densité d'état		
6.25	E_{11}	3.85	$3p-S+3d-Zn$	\rightarrow	$4s-Zn+3p-Mn$
	E_{12}	4.11	$3p-S+3d-Zn$	\rightarrow	$4s-Zn+3d-Mn$
	E_{13}	4.44	$3p-S+3d-Zn$	\rightarrow	$4s-Zn+3p-Mn$
	E_{14}	5.45	$3p-S+3d-Mn$	\rightarrow	$4s-Zn+3d-Mn$
	E_{15}	6.41	$3p-S+3d-Zn$	\rightarrow	$4s-Zn+3d-Mn$
12.5	E_{21}	3.97	$3p-S+3d-Zn+3d-Mn$	\rightarrow	$4s-Zn+3d-Mn$
	E_{22}	5.33	$3p-S+3d-Zn+3d-Mn$	\rightarrow	$3d-Mn$
	E_{23}	5.90	$3p-S+3d-Zn+3d-Mn$	\rightarrow	$3d-Mn$
	E_{24}	7.28	$3p-S+3d-Zn+3d-Mn$	\rightarrow	$3d-Mn+3p-S$
	E_{25}	8.49	$3d-Zn+3d-Mn$	\rightarrow	$3d-Mn+3p-S$

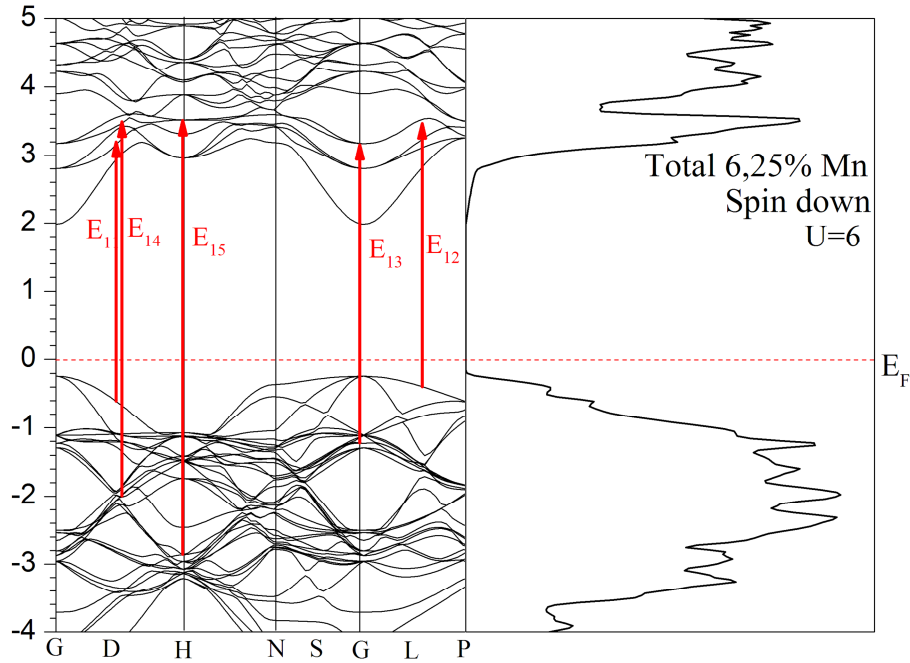


Figure III.24. La densité d'état et la bande de structure pour la concentration 6.25% de Mn obtenue avec la méthode LSDA+ U ($U=6\text{eV}$)

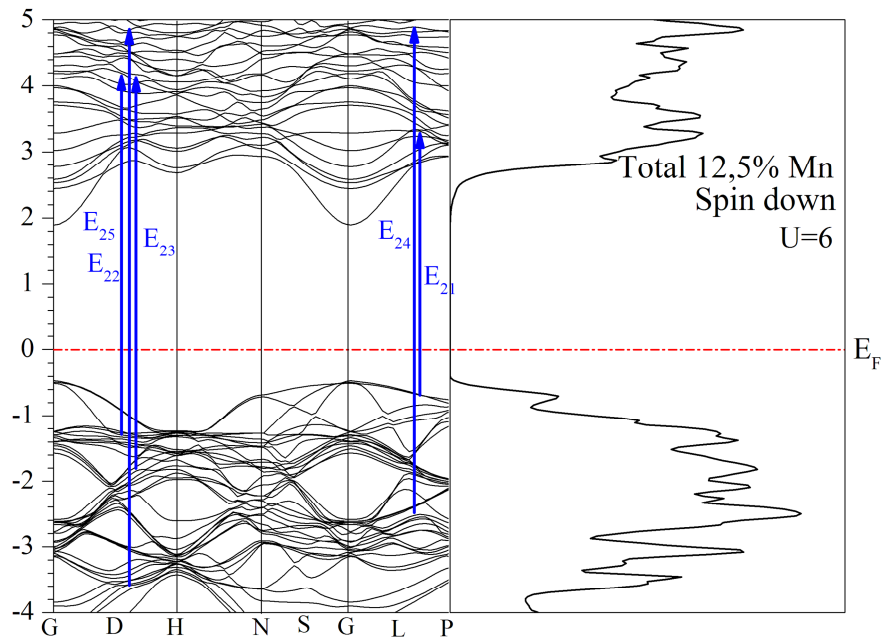


Figure III.25. La densité d'état et la structure de bande pour la concentration 12.5% de Mn obtenue avec la méthode LSDA+ U ($U=6\text{eV}$)

Le moment magnétique total et local de ZnS dopé Mn sont présentée dans le tableau III.12. On peut voir que le moment magnétique vient toujours de l'élément Mn, tandis que le moment magnétique de Mn augmente par l'augmentation de la concentration de Mn. De plus, le moment magnétique induit par les atomes voisins S est plus large que celui de Zn, et c'est dû

au fort couplage d'interaction $p-d$ entre les états $3d$ -Mn et $2p$ -S. Par contre, l'addition de l'interaction de Coulomb améliore le moment magnétique local induit par le dopant Mn.

Tableau III.12. Le moment magnétique total et local de ZnS dopé Mn

Bulk	U	Mn(μ_B)	Zn(μ_B)	S(μ_B)	$\mu_{\text{int}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{tot}}(\mu_B)$
Zn ₁₅ MnS ₁₆	0	3.968	0.009	0.046	0.664	5.000
	4	4.286	0.006	0.022	0.504	5.003
	6	4.396	0.005	0.014	0.448	5.003
Zn ₁₄ Mn ₂ S ₁₆	0	3.995	0.018	0.089	1.318	10.002
	4	4.299	0.012	0.044	1.013	10.003
	6	4.405	0.010	0.028	0.912	10.000

III.4. LES PROPRIETES OPTIQUES

1) Travail sur le ZnS dopé Métaux de transitions (MT :Ti, Co, Ni)

III.4.1. ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)

III.4.1.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption

Les paramètres optiques sont importants pour la performance des nouveaux dispositifs, en particulier pour les applications optoélectroniques, l'énergie renouvelable et les cellules solaires. Les métaux de transitions sont parmi les dopants effectifs pour tuner les propriétés optique et magnétique. Cependant, on calcul la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de ZnS dopé métaux de transitions. On utilise la fonction diélectrique pour expliquer la réponse linéaire de ces paramètres optiques pour les radiations électromagnétiques, qui sont définies comme suit $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La partie réelle de la fonction diélectrique est reporté dans la Figure III.26(a), dans spin up, ils sont deux pics localisés pour le ZnS pure à 4.19eV et 5.60eV, ces pics sont provoqués par les transitions entre S- $3p$ de la bande de valence et Zn- $4s$ de la bande de conduction. Tandis que, le pic localisé pour le ZnS pure à 5.87eV est disparus après le dopage avec les métaux de transitions. De plus, il est très claire que ZnS:Co et ZnS:Ni ont un comportement similaire, à cause du nombre atomique plus proche deux métaux de transitions Co et Ni, suivant aussi la configuration électronique des deux éléments $3d^7 4s^2$ pour Co et $3d^8 4s^2$ pour Ni. Pour ZnS:Ti,

le pic à 4.19eV pour ZnS pure a été subdivisé en deux pics, peut être due au dopant Ti. La différence de la polarisation de spin des métaux de transition dans la gamme d'énergie entre 0eV et 6eV permet une bonne conception des dispositifs magnéto-optiques. Le spin down de la partie réelle de la fonction diélectrique est représentée dans la Figure III.26(b), on peut voir que le matériau est de type n. De plus, un pic localisé est à 0eV pour les composés ZnS:Co et ZnS:Ni due au dopants TM. De plus, les courbes de $\epsilon_1(\omega)$ sont négatives dans les deux directions de spin entre 7.43eV et 13.16eV. Par contre, il est négatif pour ZnS pure et positif pour ZnS dopé TM entre la gamme d'énergie 6.14eV et 6.64eV. La valeur positive de la fonction diélectrique explique que les photons propagent à travers le composé et quand la fonction diélectrique est négative, l'onde électromagnétique est amortie. Par la suite, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est reporté dans la Figure III.27. Dans le spin up, le pic fondamental est à 6eV et diminue par le dopage avec les métaux de transitions. Par ailleurs, on peut voir trois pics localisés pour ZnS:Ti, ces valeurs sont 0.71eV, 2.62eV, and 3.87eV. Dans le spin down, la partie imaginaire de la fonction diélectrique a un comportement différent à celle dans le spin up. Un pic est localisé à 0eV pour ZnS:Ni, tandis que, quelques transition d'inter-bandes sont dans la gamme d'énergie entre 0eV et 3eV qui sont expliqué par les transitions électroniques trouvés précédemment dans la densité d'état. Ensuite, il est noté que l'indice de réfraction est relié à la partie réelle de la fonction diélectrique.

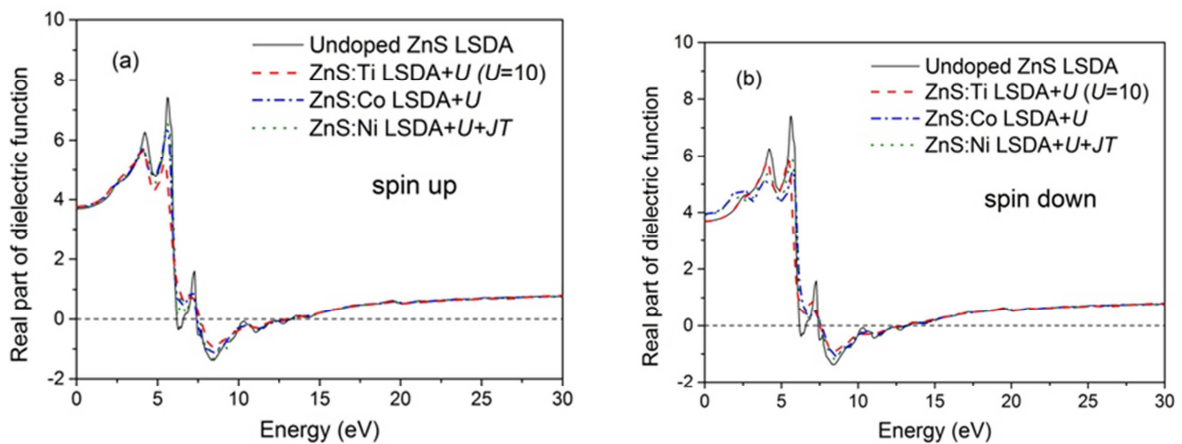


Figure III.26. La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnS dopé TM

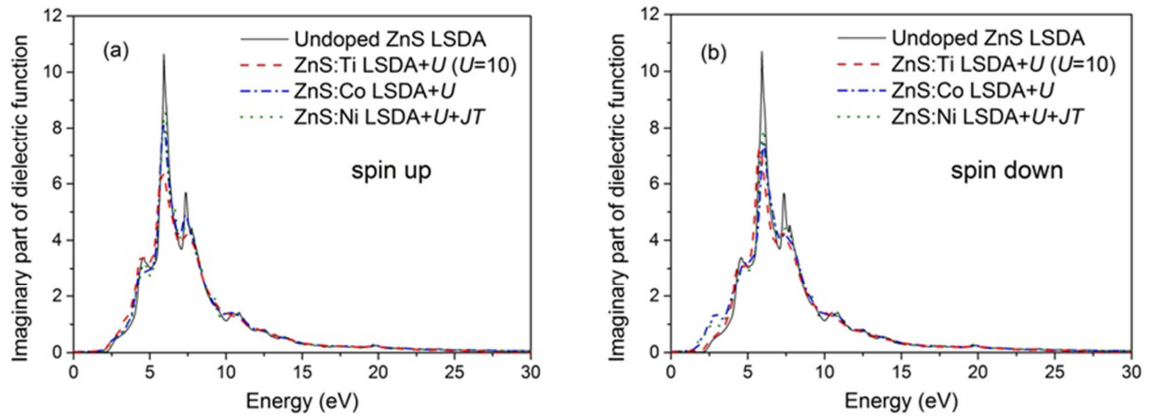


Figure III.27. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnS dopé TM

Par ailleurs, le coefficient d'absorption de ZnS dopé métaux de transitions est représenté dans la Figure III.28. On peut voir que les pics d'absorption fondamentales à 8.24eV, cependant, le coefficient d'absorption diminue de ZnS pure à ZnS:Co, ZnS:Ni, ZnS:Ti respectivement, due à des impuretés TM. De plus, le pic d'absorption à 0.68eV et 2.80eV indiquent la transition optique à travers le composé. Le coefficient d'absorption se comporte de même manière que dans le spin down, les valeurs des pics d'absorption fondamentales de ZnS:TM sont $129.68 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $123.36 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$, $120.73 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ pour ZnS pure, ZnS:Co, ZnS:Ni, and ZnS:Ti respectivement. Ces transitions d'inter-bandes permettent à dire que le composé est considéré comme un bon candidat pour les dispositifs optoélectroniques.

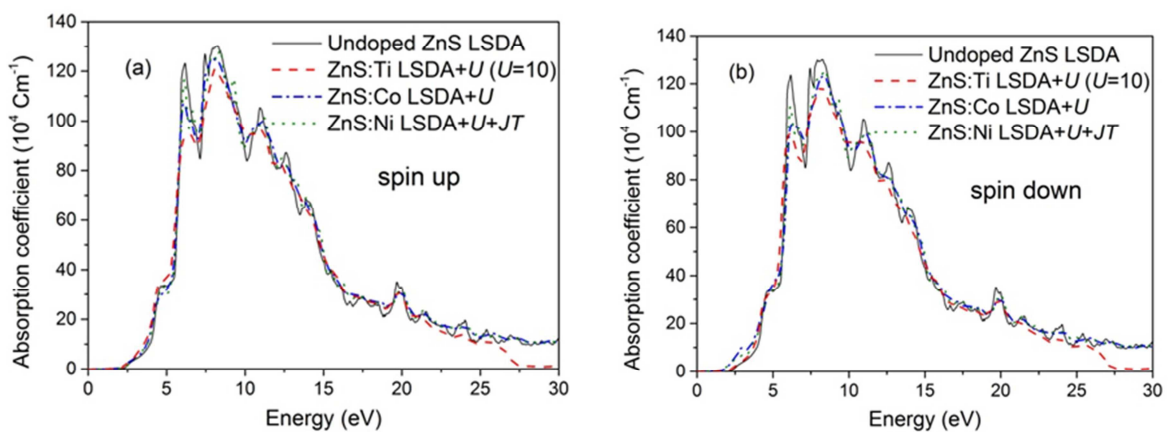


Figure III.28. Le coefficient d'absorption de ZnS dopé TM

2) Travail sur le ZnO dopé potassium (K)

III.4.2. ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)

III.4.2.1 La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption

Les propriétés optiques sont calculés avec le correspondant module du code WIEN2K. On applique la méthode de scissor pour corriger l'erreur du gap calculée avec LSDA. Le décalage de scissor pour ZnO pure (2.5eV) est déterminé par la différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique du gap de ZnO pure, tandis que le décalage de scissor pour 6.25%, 12.5% C1 (configuration1) et C2 (configuration2) de ZnO dopé K sont (2.78, 2.86 et 2.84 eV) qui sont déterminés par la méthode qui va être expliquée en bas. Tout d'abord, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculé et sa partie réelle est obtenue par la relation de Kramers-Kroning. L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (K) sont reliés à la partie réelle ϵ_r et la partie imaginaire ϵ_i de la fonction diélectrique par les relations $\epsilon_r = n^2 - k^2$ et $\epsilon_i = 2nk$ [25,26]. Finalement, on compare la partie réelle de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction avec les courbes expérimentales. Comme le résultat expérimental est obtenu pour la solution non-magnétique, on compare ces résultats avec nos solutions non-magnétiques. On a calculé l'optique pour la solution magnétique qui montre la même explication que pour la solution non-magnétique. Dans le cas de spin polarisé, on obtient des différentes fonctions optiques pour le spin up et spin down. Les valeurs pour la solution non-magnétique peuvent être obtenues par l'addition des deux procédures le spin up et le spin down. Le tracé de la partie réelle ϵ_r et la partie imaginaire ϵ_i de la fonction diélectrique sont montrés dans la Figure III.29(a) et III.29(b), respectivement. Comme on peut voir, le dopage avec le potassium K ramène à des pics additionnels dans la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Cependant, la région du domaine de visible, la partie réelle de la fonction diélectrique est amélioré considérablement en comparaison avec ZnO pure. Cette tendance coïncide avec l'expérimental [18]. Le tracé de ϵ_r (Figure III.29(a)) est similaire au tracé de l'indice de réfraction (Figure III.29(a)). A 390nm par exemple, la partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_r a les valeurs 3.36, 5.20, 6.80, 6.81 et 10.86 pour ZnO pure, 6.25% K, experiment [18], 12.5% K C1 and 12.5% K C2, respectivement. Donc on a une augmentation de ϵ_r proportionnellement à la concentration de K. Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique, dans la Figure III.29(b), les valeurs de ϵ_i à la longueur d'onde 390 nm sont 0.13, 2.52, 4.82 et 10.77 pour ZnO pure, 6.25% K, 12.5% K C1 et 12.5% K C2 respectivement. Donc on a aussi une augmentation de ϵ_i proportionnelle à la concentration de K.

L'indice de réfraction (n) ou la constante optique est la propriété physique qui caractérise un dispositif optique et un semi-conducteur. ZnO dopé avec potassium (K) a une importante influence sur ce paramètre comme il va être mieux expliqué en bas. Le tracé de l'indice de réfraction de ZnO pure et ZnO:K est montré dans la Figure III.30(a). On peut voir que l'indice de réfraction diminue en fonction de la longueur d'onde et pour une certaine longueur d'onde il augmente avec la concentration de K. Donc, pour 390 nm, la valeur de l'indice de réfraction est $n=1.83$, 2.27 , 2.59 , 2.69 et 3.46 pour ZnO pure, 6.25% K, 12.5% K C1, expérimental et 12.5% K-doping C2 respectivement.

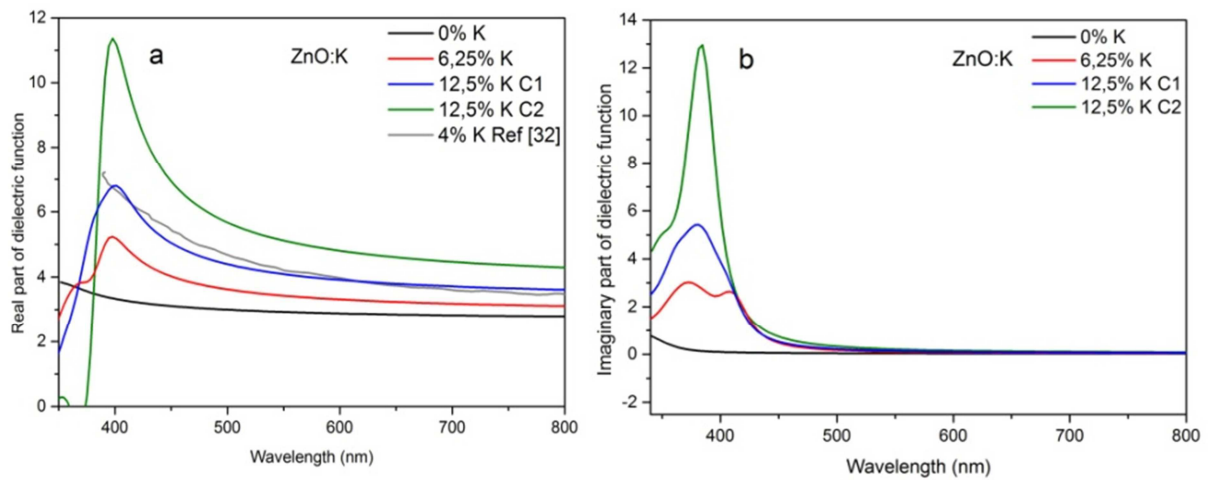


Fig. III.29. La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique (a) et (b), respectivement, en fonction de la longueur d'onde pour les différentes concentrations de K.

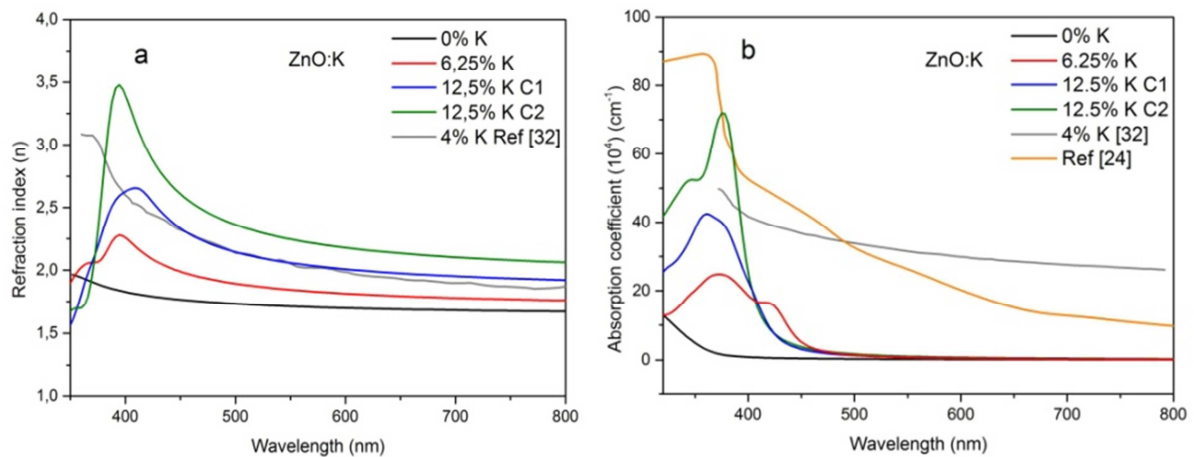


Fig. III.30. L'indice de réfraction (a) et le coefficient d'absorption (b) en fonction de la longueur d'onde pour les différentes concentrations de K

Le tracé du coefficient d'absorption pour ZnO et ZnO dopé K est montré dans la Figure III.30(b). La variation du coefficient d'absorption dans la longueur d'onde 400-800nm est approuvé par le travail expérimental [27, 18, 28]. La différence qui reste entre la courbe expérimentale et la courbe théorique peut être expliqué par d'autres défauts dans la solution

expérimentale. Spécialement un pic remarquable est localisé à 380 ... 390 nm dans les deux travaux expérimentaux qui sont indépendants. Comme un pic est absent pour ZnO pur et apparaît due au dopage avec K, pour les deux travaux, expérimental et théorique. Le spectre expérimental de ZnO dopé K montrait un gap de 3.86eV [18], tandis que le gap du calcul *ab-initio* a été trouvé précédemment de la structure de bande (regardez dans le tableau 1). Cependant, il y a un décalage entre la mesure expérimentale et la mesure théorique ($\Delta_{\text{scissor}} = E_{\text{exp}} - E_{\text{cal}}$) de 2.78, 2.86 et 2.84 eV pour 6.25%, 12.5% C1 et C2 de ZnO dopé K. De plus, il est remarquable que le coefficient d'absorption augmente proportionnellement à la concentration de K à 390 nm. Les calculs sont à la puissance de 10^4 cm^{-1} (α) = 1.26, 23.18, 38.34 et 60.39 pour ZnO pur, 6.25% K, 12.5% K pour les deux configurations C1 et C2, ou l'énergie du gap de la configuration 2 est meilleure pour comparer avec le travail expérimental [18]. Les deux dernières valeurs sont bien en accord avec les valeurs expérimentales 44.61 [18], et 58.58 [24]. Le pic de position à 380 nm correspond à 3.26eV. Ce pic d'absorption est expliqué par le pic correspondant dans la densité d'état (DOS) entre le niveau de Fermi et 0.25eV plus la valeur de décalage de scissor. Ce pic d'absorption à 380 nm ... 390 nm est provoqué due à la présence de K dans ZnO et il peut être comme une caractéristique d'absorption approuvée pour les photos capteurs et les cellules photovoltaïques. Il y a une différence remarquable dans le coefficient d'absorption théorique entre deux configurations C1 et C2 en avoir la même concentration. Une similaire différence est visible pour l'indice de réfraction et pour la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Ces différences peuvent expliquer par la différence trouvée dans la densité d'état (Figure III.17) ou la configuration C2 montre un pic au niveau de Fermi plus haut que la configuration C1. Bien sûr, dans l'expérimental on observe un mixte de différentes configurations.

3) Travail sur le ZnO dopé sodium (Na)

III.4.3. ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%)

III.4.3.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption

La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont montrés dans la Figure III.31, la partie réelle de fonction diélectrique diminue en fonction de la longueur d'onde (380-700nm), les valeurs principales des pics sont localisés dans la région ultraviolet UV (395nm) et ces valeurs sont $\epsilon_r = 13.82, 14.73, 18.58$ pour 6.25% Na, travail expérimental [29] et 12.5% Na respectivement. Ces valeurs sont larges comparés au ZnO pur ($\epsilon_r = 4.03\%$). Par contre la partie imaginaire augmente toujours dans la région UV et ces valeurs sont $\epsilon_i = 6.96, 8.93,$

14.22 pour le travail expérimental [29], 6.25% Na et 12.5% Na respectivement, l'augmentation des valeurs de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est due à l'augmentation de la concentration de Na. Il est noté que ϵ_r dépend toujours de l'indice de réfraction due à la petite valeur du coefficient d'extinction, et ϵ_i dépend des valeurs du coefficient d'absorption.

On peut voir que le spectre de l'indice de réfraction théorique est en bon accord avec le spectre expérimental dans sa courbe et dans le décalage par l'augmentation de la concentration de Na (Figure III.32(a)), de plus, l'indice de réfraction diminue en fonction de la longueur d'onde avec l'augmentation de la concentration de Na, ce qui est en accord avec le travail expérimental, par exemple à la longueur d'onde (395nm) les valeurs de l'indice de réfraction sont $n= 3.81, 3.85, 4.56$ pour 6.25% Na, 12.5% Na, et travail expérimental [29], ces valeurs de l'indice de réfraction sont larges comparés à la valeur de ZnO pure ($n=2.01$), et c'est due au nombre des trous par l'augmentation de la concentration de Na comme il est trouvé dans le travail expérimental [29]. Par ailleurs, la Figure III.32(b) montre le tracé du coefficient d'absorption, cependant, la valeur principale du coefficient d'absorption est localisé dans la région UV autour de 380nm et augmente avec l'augmentation de la concentration de Na. Par exemple les valeurs du coefficient d'absorption dans la longueur d'onde 400nm sont $\alpha= 5.69, 34.62, 50.81 \text{ Cm}^{-1}$ pour ZnO pure, 6.25% Na et 12.5% Na respectivement. On peut voir que le spectre du coefficient d'absorption est décalé vers les énergies plus basses par l'augmentation de la concentration de Na due au nombre de trous crée par l'impureté Na.

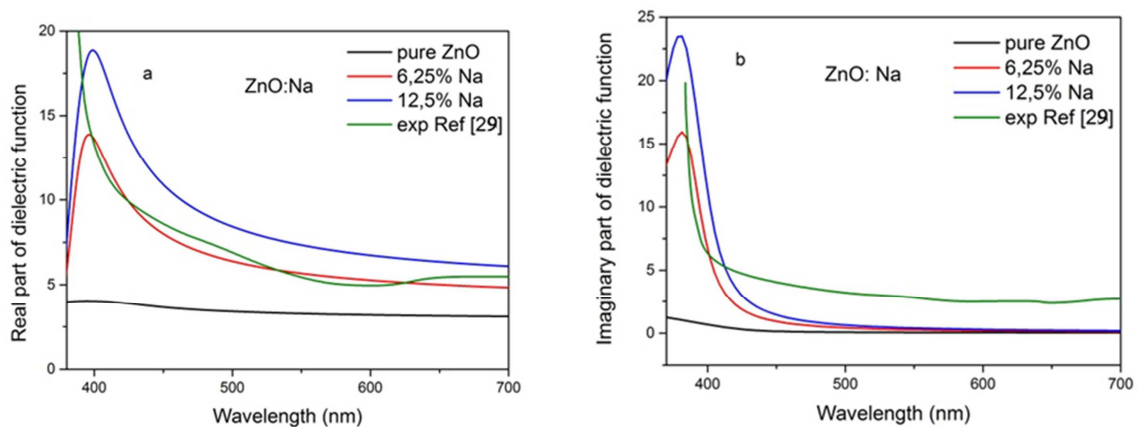


Figure III.31. La partie réelle et partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO dopé Na

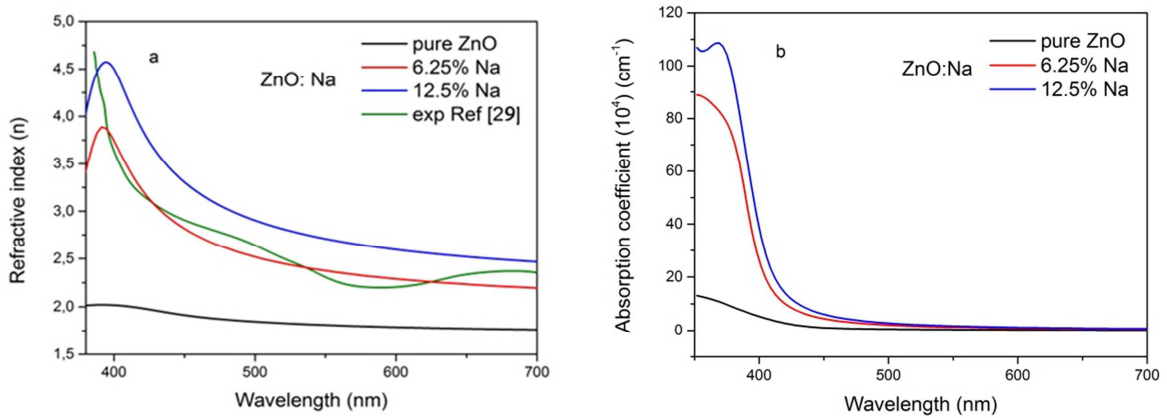


Figure III.32. L'indice de réfraction et coefficient d'absorption de ZnO dopé Na

4) Travail sur le CdS dopé co-dopé (Mn, Cr)

III.4.4. CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.4.4.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le gap optique

Le tracé de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption pour chaque composé CdS pure, CdS:Mn et CdS:Mn,Cr pour le spin up et spin down sont présentés dans la Figure III.35 et III.36. Les courbes de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que pour l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de CdS pure sont les mêmes pour les deux directions de spin. Cependant, les deux composés CdS:Mn et CdS:Mn,Cr présentent un spectre similaire de $\text{Re}(\epsilon)$ et $\text{Im}(\epsilon)$ comme le CdS pure dans la gamme d'énergie entre 10 eV et 30eV (Figure III.33 et III.34). Cependant, autour de 8eV ou le spectre de la fonction diélectrique change, la différence est observée pour le matériau dopé et non dopé. En particulier dans le spin down, le dopage avec les métaux de transition Mn ou Cr, le coefficient d'absorption diminue. De plus, on est intéressé dans la gamme d'énergie du spectre dans le but de trouver des pics en accord avec le gap directe de la position G illustré dans la structure de bande. A l'énergies plus basses, on peut voir que le composé CdS:Mn,Cr, le calcul LSDA montre des différents résultats dans le spin down que dans le spin up, due au caractère métallique provoqué par les niveaux d de l'élément Cr. Ensuite, le spin down montre un phénomène important dans la gamme d'énergie entre 2.5eV et 7eV. Il montre la possibilité de tuner les transitions optiques par le dopage avec l'élément Mn ou Cr. L'intérêt est comment l'impureté Mn ou Cr, modifie les propriétés optiques de CdS. Dans cet aspect, l'effet est consisté dans l'augmentation de ϵ_1 and ϵ_2 pour le spin up à la plus basse énergie pour

CdS:Mn,Cr. Concernant le spin down, le CdS pure et CdS dopé exhibent dans ϵ_1 un pic important à 2.5eV, ce qui implique que ces matériaux présentent une augmentation dans l'indice de réfraction en comparant avec CdS pure. Cependant, ces propriétés sont améliorées plus dans la gamme d'énergie entre 4.8 et 5.5eV. Deux pics sont localisés autour de 5eV, le pic de CdS:Mn est plus intense que de celui de CdS:Mn,Cr et cette réduction d'intensité est causé par l'impureté de Cr. Un pic additionnel est évident à 3.6eV dans le cas de CdS pure. Ce pic décale aux énergies plus basses par le dopage avec l'impureté Mn ou Mn et Cr, c'est due à la présence des électrons d comme c'est déjà trouvé dans la structure de bande. On a noté que le pic d'intensité à 5.2eV diminue de CdS pure au CdS dopé, ce qui est relié à l'hybridation des niveaux 3d des impuretés Mn et Cr.

Suivant la Figure III.34, l'impureté de Cr ajoutée dans le composé CdS:Mn change le magnétisme et les pics d'inter-bandes optiques. Le pic avec la plus haute intensité dans le spin up est localisé à 5.7eV, ce qui présente un avantage pour les applications optiques. De plus, le pic à 6.7eV a disparu avec le dopage par Cr dans le composé CdS:Mn. Dans spin down, dans la partie droite de la Figure III.34, on peut voir des transitions inter-bandes localisés entre 2.6eV et 7.6eV. Le phénomène le plus important est l'apparence d'un pic intense à 5eV par le co-dopage avec l'impureté de Cr et ensuite, ce composé peut être comme un bon matériau pour les dispositifs basés sur les applications magnéto-optiques. De plus, dans le spin up, à les énergies basses, CdS:Mn,Cr présente une diminution de l'intensité, cependant, la présence de l'impureté Cr améliore l'efficacité de ce matériau dans les applications magnéto-optiques. Cela peut être supporté par la position du pic d'absorption qui a une bonne valeur en accord avec l'énergie du gap dans le spin up et par la spin-polarisation autour de niveau de Fermi.

Il est noté que l'indice de réfraction est toujours relié à la partie réelle de la fonction diélectrique et explique comment les radiations propagent à travers le solide. L'indice de réfraction est évalué par l'équation suivante:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_1(\omega)^2) + (\epsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.6}$$

Qui est présenté en fonction de l'énergie dans la Figure III.35. Dans le spin up, on peut voir que les pics de transition autour de 3.6eV de CdS pure diminue dans l'intensité par le dopage avec les impuretés de Mn ou Mn,Cr. Le pic de transition autour de 5.4eV est décalé vers les énergies plus basses pour CdS:Mn et reste à l'énergie de transition pour CdS:Mn,Cr. Dans le

spin down, le pic de transition autour de 5.4eV diminue dans l'intensité par le dopage avec l'impureté Mn ou Mn,Cr. Le pic de transition autour de 3.6eV est décalé vers les énergies plus basses pour CdS:Mn et reste à la même valeur d'énergie pour CdS:Mn,Cr. Ces résultats confirment que ce genre de matériau doit être un matériau important pour les applications magnéto-optiques.

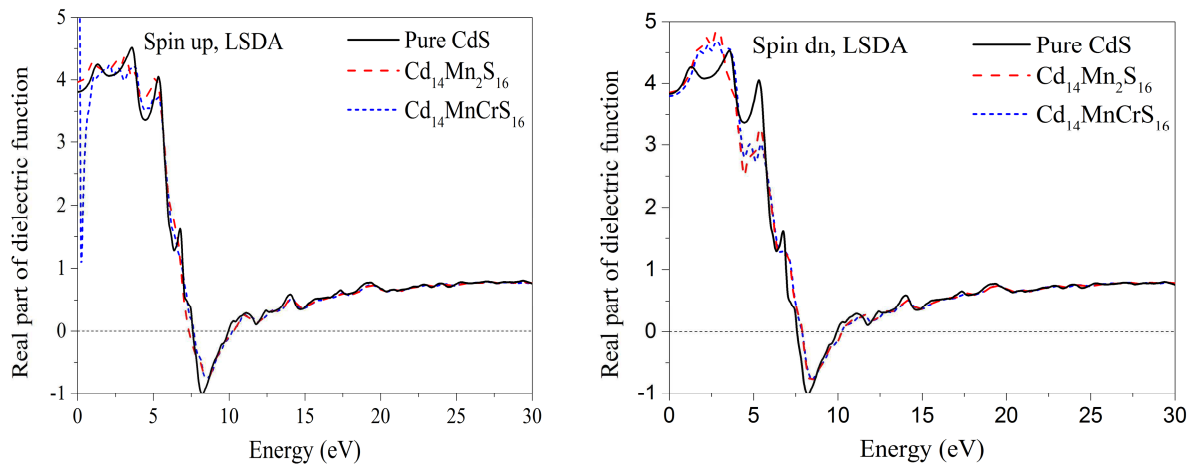


Figure III.33. La partie réelle de la fonction diélectrique de CdS pure (trait noir continu), CdS dopé Mn (trait rouge discontinu) et CdS dopé Mn, Cr (trait bleu pointillé).

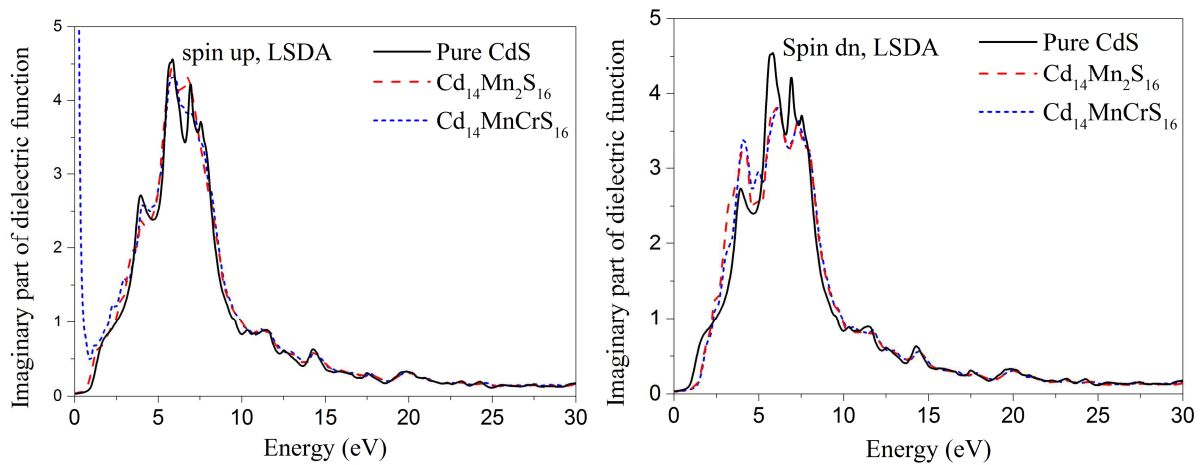


Figure III.34. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdS pure (trait noir continu), CdS dopé Mn (trait rouge discontinu) et CdS dopé Mn, Cr (trait bleu pointillé).

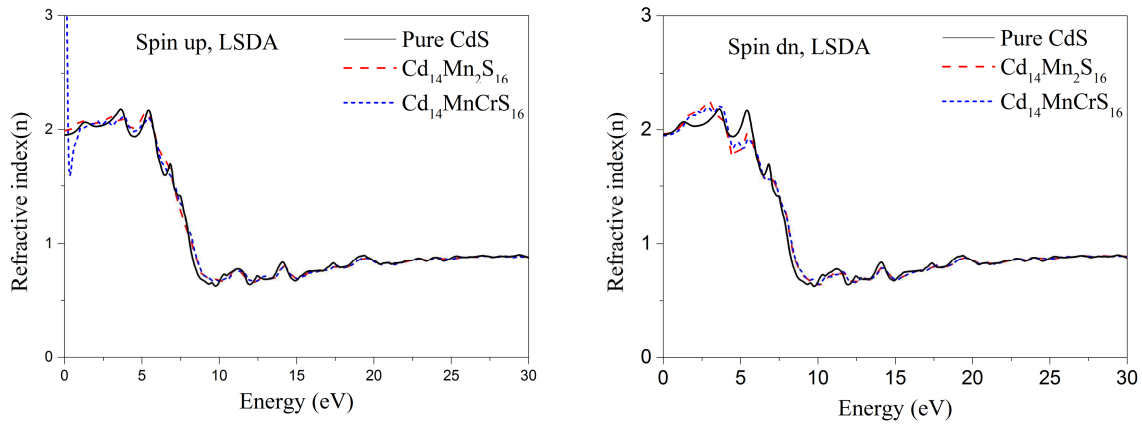


Figure III.35. L'indice de réfraction de CdS pure (trait noir continu), CdS dopé Mn (trait rouge discontinu) et CdS dopé Mn, Cr (trait bleu pointillé).

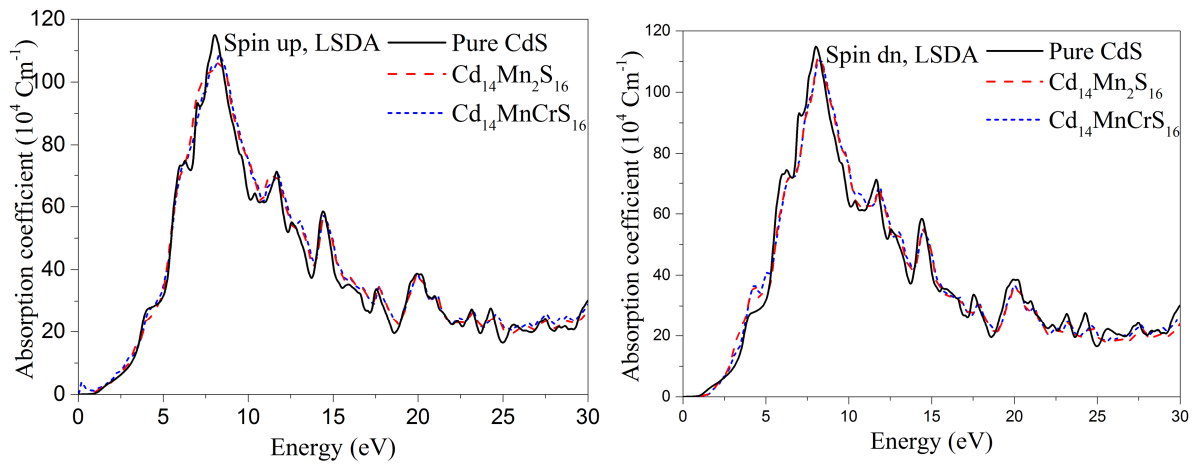


Figure III.36. Le coefficient d'absorption de CdS pure (trait noir continu), CdS dopé Mn (trait rouge discontinu) et CdS dopé Mn, Cr (trait bleu pointillé).

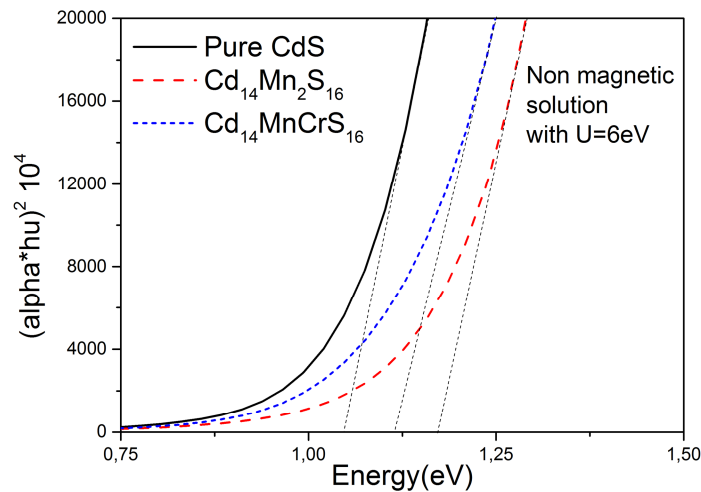


Figure III.37. La solution non-magnétique de $(\alpha hu)^2$ en fonction de l'énergie pour CdS pure (trait noir continu), CdS dopé Mn (trait rouge discontinu) et CdS dopé Mn, Cr (trait bleu pointillé).

Le coefficient d'absorption de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr sont montrés dans la Figure III.36 ou il est estimé par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad \text{III.7}$$

On voit bien une forte absorption de CdS pure, CdS:Mn et CdS:Mn,Cr est localisé autour de 8eV. Il est noté que le coefficient d'absorption est relié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Cependant, il est évident que ce coefficient d'absorption ne dépend pas de spin down et le spin up de la polarisation entre la gamme d'énergie 5eV et 30eV, en exception le pic additionnel autour de 0.2eV pour spin up, ce qui apparait après l'ajout de l'impureté Cr. Pour comprendre l'effet des impuretés Mn et Mn,Cr sur le gap optique de CdS, on a calculé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (Figure III.37). Le gap optique augmente par le dopage avec l'élément Mn ce qui est en accord avec le résultat de Z.K. Heiba et al [30] qui ont reporté que le gap optique de CdS:Mn trouvé plus grand que le gap de CdS pure.

5) Travail sur le ZnO dopé co-dopé (Mn, Cr)

III.4.5. ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)

III.4.5.1. La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption

La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr sont représentées dans la Figure III.38 et III.39. Pour le spin up, un pic localisé est repéré proche à 0eV pour les trois systèmes. De plus, les courbes de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr sont presque similaires, ce qui signifie qu'ils ont la même polarisation (Figure III.38(a)). Pour le spin down, on peut voir que le pic autour de 2.3eV de ZnO:Mn est décalé vers les énergies plus hautes après le dopage avec l'impureté de Cr, parce que le matériau est de type n. En addition, le pic de transition autour de 3.5eV et 15.8eV ont une forte intensité, ce qui correspond à la configuration dans la direction du plan (001) (Figure III.38(b)). Ces pics de transition viennent toujours de l'hybridation entre le niveau 3d de Mn, Cr et le niveau 2p de l'atome O.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdS:Mn et CdS:Mn,Cr sont représentés dans la Figure III.39. Pour le spin up, on peut voir que le pic localisé autour de 0.5eV. Pour le spin down, on peut voir aussi la différence entre ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr dans la gamme d'énergie entre 1eV et 7.5eV. Par ailleurs, des pics de transition apparaissent autour de 5eV pour la polarisation dans la direction de plan $(1\bar{2}0)$, on peut voir dans ce même plan de polarisation, une transition optique autour de 16.5eV due à des impuretés de Mn et Cr. Ces résultats permettent une bonne conception des dispositifs magnéto-optique.

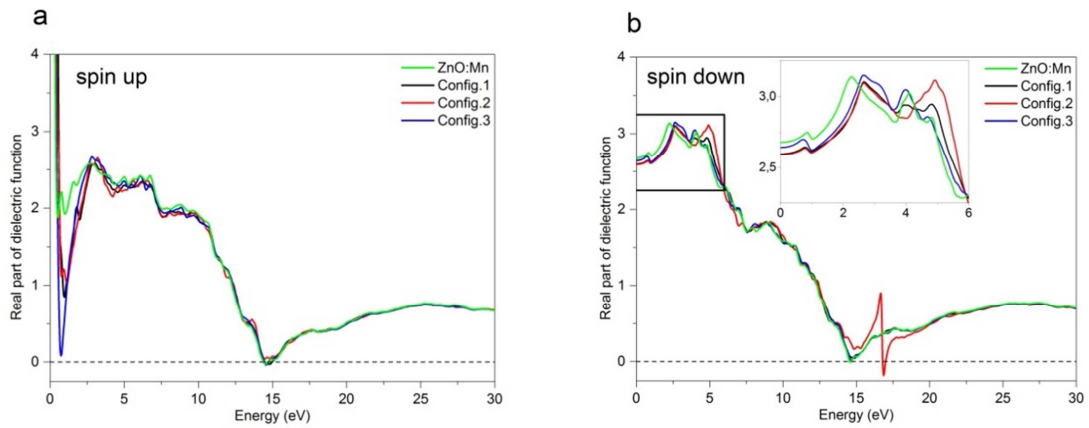


Figure III.38. La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr

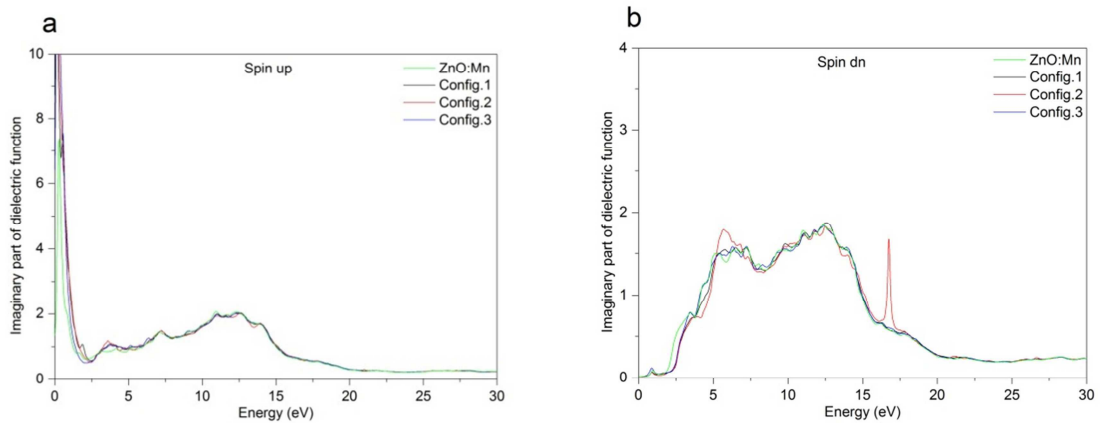


Figure III.39. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr

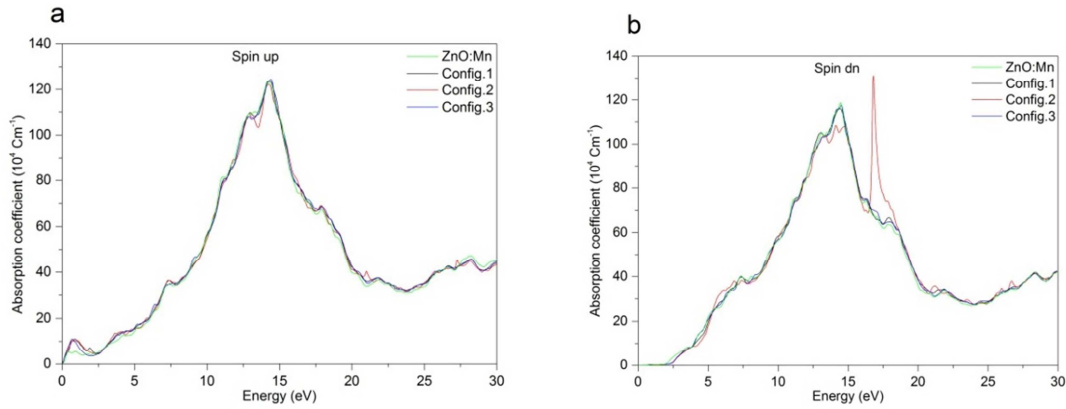


Figure III.40. Le coefficient d'absorption de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr

De plus, on présente le coefficient d'absorption de ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr dans la Figure III.40. Il est noté que le coefficient d'absorption est relié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique. En effet, on peut voir que le pic d'absorption autour de 0.8eV pour le spin up qui augmente par le dopage avec Cr dans ZnO:Mn, et c'est due à l'impureté de Cr. On peut voir aussi le pic fondamental d'absorption autour de 12.5eV presque pour tous les trois systèmes (Figure III.40(a)). Par la suite, pour le spin down, le pic fondamental d'absorption diminue dans la polarisation du plan dans la direction (001), tandis qu'il y a une disparition d'un pic autour de 17eV dans la direction du plan ($1\bar{2}0$) (Figure III.40b). Ces propriétés importantes rendent les composés ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr comme des candidats favorables pour les applications optoélectroniques.

6) Travail sur le ZnS dopé manganèse (Mn)

III.4.6. ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%)

III.4.6.1. La fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de ZnS:Mn

La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont présentées dans la Figure III.41 et III.42 respectivement. Pour le spin up, l'effet de Mn sur la partie réelle de la fonction diélectrique de ZnS est clair dans la gamme d'énergie entre 3eV et 5eV, cependant, le pic de ZnS pure autour de 4.2eV diminue un peu dans l'intensité et il est décalé vers les énergies plus basses par le dopage avec l'impureté Mn. Pour le spin down, l'effet de Mn sur

ZnS est visible dans la gamme d'énergie entre 4eV et 7.6eV, cependant, le pic de transition autour de 7.3eV de ZnS pure a disparu par le dopage avec l'impureté Mn. De plus, le pic de transition autour de 5.7eV de ZnS pure est décalé vers les énergies plus basses. Ces différents pics de transition dépendent sur la polarisation de spin. Dans le cas de la partie imaginaire (Figure III.42), l'énergie des points critiques calculés sont indiqués par des flèches verticales, ils sont relises aux transitions électroniques trouvés précédemment dans la structure de bande (Figure III.24 et III.25). Comme on peut voir dans la Figure III.42, le spectre de la fonction diélectrique de ZnS:Mn est formé par les inter-bandes entre la bande de la valence et la bande de conduction trouvées entre Γ -H and Γ -P. Par ailleurs, on présente l'indice de réfraction de ZnS:Mn dans la Figure III.43. On peut voir qu'il n'y a presque pas de changement dans l'indice de réfraction dans le spin up après le dopage avec l'élément Mn. Pour le spin up, le pic fondamental à 5.6eV présente le même indice de réfraction de $n=2.9$ pour ZnS pure et ZnS dopé. Ça signifie qu'il n'y a presque pas d'effet de Mn sur cette énergie de transition. Pour le spin down, le pic principale de l'indice de réfraction est localisé à $n=2.9, 2.7, 2.5$ reliés à l'énergie 5.7eV, 5.4eV, 5eV pour ZnS pure, 6.25% Mn et 12.5% Mn, respectivement. Donc, l'indice de réfraction diminue et il est décalé vers les énergies plus basses par le dopage avec l'impureté de Mn.

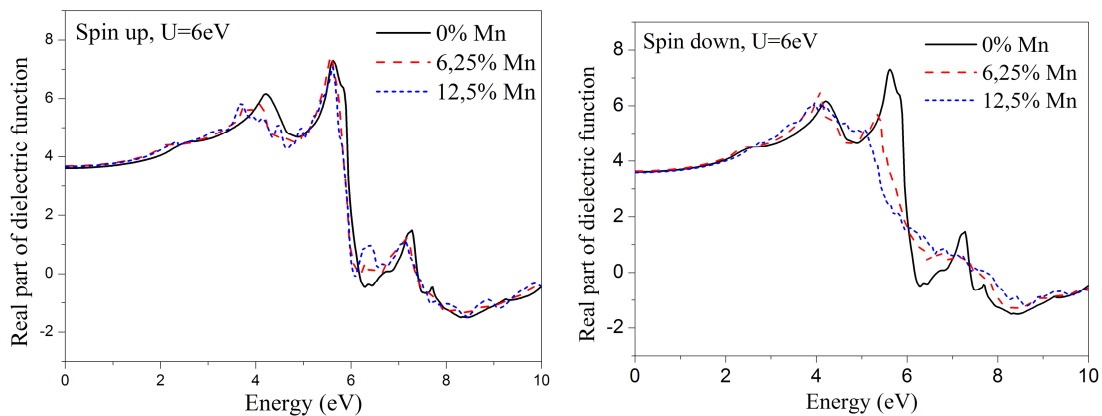


Figure III.41. La partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de ZnS:Mn

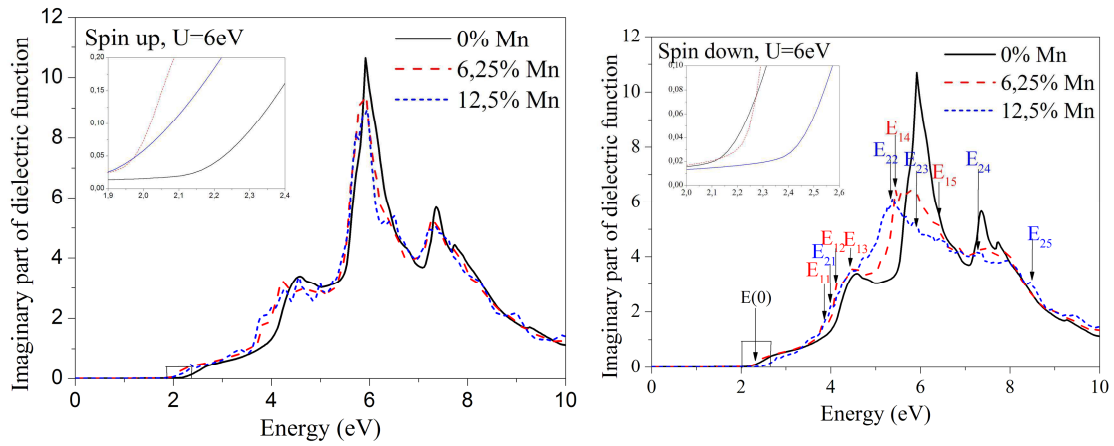


Figure III.42. La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de ZnS:Mn.

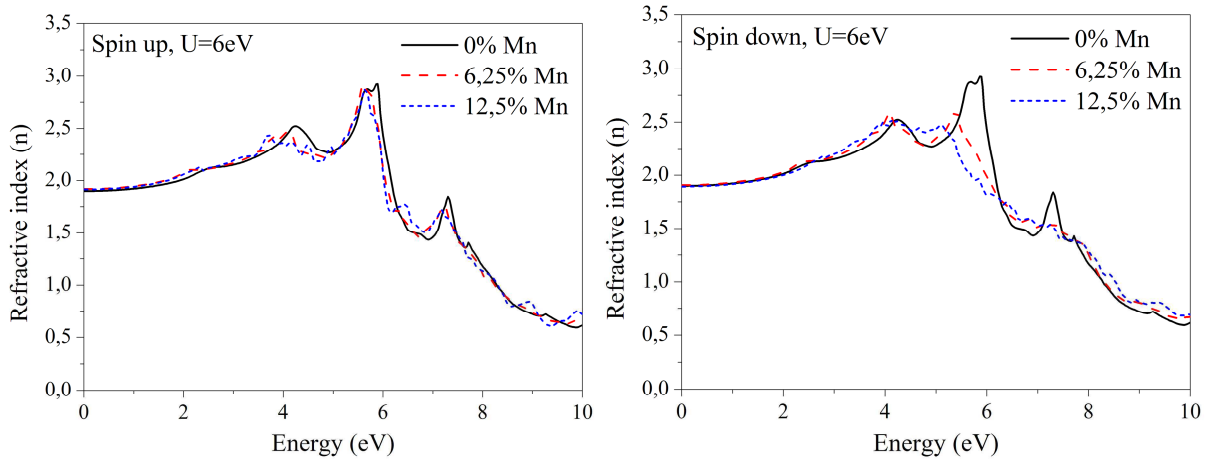


Figure III.43. L'indice de réfraction en fonction de l'énergie de ZnS:Mn

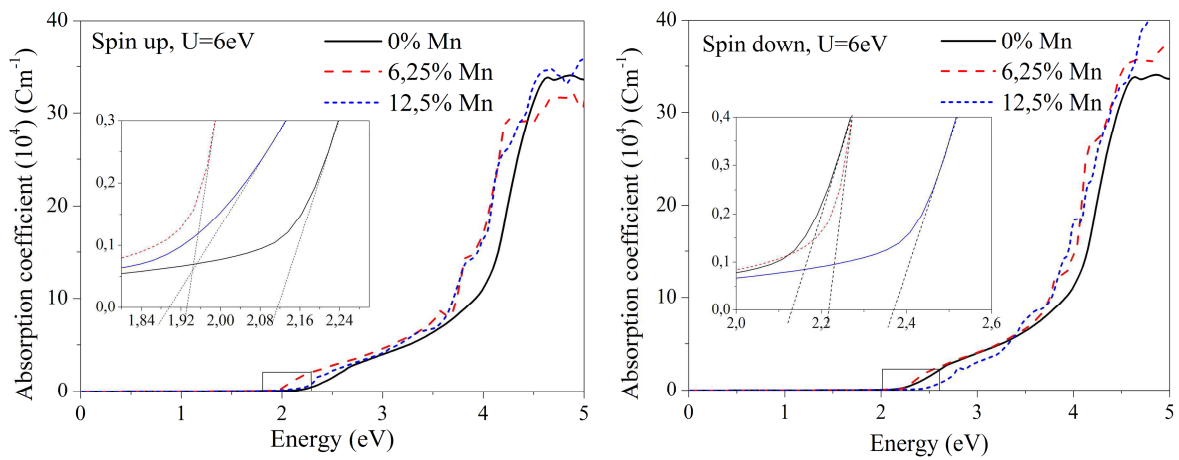


Figure III.44. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de ZnS:Mn.

Le coefficient d'absorption de ZnS:Mn pour les deux directions de spin est montré dans la Figure III. 44. Le coefficient d'absorption est décalé vers l'énergie plus basse pour le spin up mais vers l'énergie plus haute pour le spin down et le cas non-magnétique. La dernière tendance est en accord avec le travail expérimental [31] où il est clairement montré que le gap optique augmente avec la concentration de Mn.

III.5. Conclusion

Dans ce troisième chapitre nous avons présenté nos travaux théoriques sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de quelques matériaux semi-conducteurs II-VI en utilisant la méthode FP-LAPW basé sur la théorie de la densité fonctionnelle implémentée dans le code wien2k. On a utilisé le défaut dans les semi-conducteurs afin d'avoir d'autres nouvelles propriétés. Par exemple on a obtenu le magnétisme dans le composé zinc oxyde dopé potassium avec le Zn et le K qui sont non-magnétiques. Un autre exemple, le zinc sulfure dopé manganèse, on a étudié les inter-bandes dans ces matériaux en fonction de la concentration de Mn. Tous ces matériaux dopés avec des différents éléments magnétiques ont montré les matériaux appelés DMS. Notre étude des matériaux semi-conducteurs dopés avec des éléments magnétiques ou non-magnétiques ont montré une bonne amélioration des propriétés électroniques et optiques pour des applications photovoltaïques et des applications magnéto-optiques.

Bibliographie

- [1] M Saeed Akhtar, Saira Riaz, Shahzad Naseem, *Materials Today: Proceedings* **2**, 5528 (2015).
- [2] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Solid State Communications*, 183, 31 (2014).
- [3] Y. Wang, J. Piao, G. Xing, Y. Lu, Z. Ao, N. Bao, J. Ding, S. Liand, J. Yi, *journal of materials chemistry C*, 3, 11953 (2015).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (2009) WIEN2k, (Technische Universität Wien) "<http://www.wien2k.at>".
- [5] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 3214 (2010).
- [6] Su-Huai Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger, *Journal of applied physics*, 87,3 (2000).

-
- [7] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* 78, 865 (2006).
- [8] Electronic structures and magnetic properties in Ti-doped ZnS, *Solid State Communications* 205, 9 (2015).
- [9] M.S. Akhtar, S. Riaz, S. Naseem, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 5684 – 5690.
- [10] H.Q. Xie, L.J. Tang, J.L. Tang, P. Peng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 377 (2015) 239–242.
- [11] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D, *Nature* 402 (1999) 790–792.
- [12] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, *Nature* 402 (1999) 787–790.
- [13] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001).
- [14] C. Echeverria-Arrondo, J. Perez-Conde, A. Ayuela, *Phys. Rev. B* 82, 205419 (2010).
- [15] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, L457 (2004).
- [16] Electronic structures and magnetic properties in Ti-doped ZnS, *Solid State Communications* 205, 9 (2015).
- [17] K. Osuch, E.B. Lombardi, W. Gebicki, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 075202.
- [18] G. Shanmuganathan, I. B. ShameemBanu, S. Krishnan, B. Ranganathan, *Journal of Alloys and Compounds*, 562,187193 (2013).
- [19] T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn, and M. Lannoo, *Physical Review Letters*, 100, 026405 (2008).
- [20] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Solid State Communications*, 183, 31 (2014).
- [21] Azeem Nabi, *Computational Materials Science* 112, 210 (2016).
- [22] T. Chanier, F. Viro, and R. Hayn, *Physical Review B* 79, 205204 (2009).
- [23] Y. Shapira and V. Bindilatti, *Journal of Applied Physics* 92, 8 (2002).
- [24] T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne, and J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* 61, 3587 (1987).
- [25] C. D. Lokhande, A. M. More, J. L. Gunjekar, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 570 (2009).
- [26] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk, V. Ka-pustianyk, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 819 (2009).
- [27] M. K. Gupta, N. Sinha, and B. Kumar, *Journal of Applied Physics*, 109, 083532 (2011).
- [28] Q. H. Li, D. Zhu, W. J. Liu, Y. Liu, X. C. Ma, *Applied Surface Science*, 254, 2922 (2008).
- [29] L.W. Wang, F.Wu , D.X. Tian, W.J. Li, L. Fang, C.Y. Kong, M. Zhou *Journal of Alloys and Compounds*, 623 (2015) 367–373.
- [30] Z.K. Heiba, M. Bakr Mohamed, N.G. Imam, *Journal of Alloys and Compounds* 618, 280 (2015).
- [31] R.K. Chandrakar, R.N. Baghel, V.K. Chandra, B.P. Chandra *Superlattices and Microstructures* 86, 256 (2015).

Conclusion générale

Nous avons étudié des nouveaux composés semi-conducteurs pour des applications optoélectroniques. Cependant, nous avons utilisé la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité implémenté dans le code Wine2K. Nous avons utilisé l'approximation de densité locale (LDA) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de quelques semi-conducteurs (ZnO, ZnS etc ...). Afin de contrôler les dispositifs optoélectroniques, on avait besoin d'améliorer les propriétés semi-conductrices et augmenter leurs performances. Pour cette raison, nous avons utilisé des défauts dans le système appelé le dopage. Nous avons dopé ZnS avec les métaux de transition qui sont des éléments magnétique afin d'obtenir les semi-conducteurs magnétiques dilué (DMS) qui sont très utiles pour les applications magnéto-optiques, par conséquent, on a obtenu de nouveaux phénomènes très importants. Parmi les nouvelles propriétés trouvées, le ferromagnétisme et le comportement métallique ou semi-conducteurs ou isolant des composés. Nos résultats ont été comparé aux d'autres travaux expérimentaux et théoriques qui étaient en bon accord.

En conclusion, l'objectif de notre étude est de trouver des nouveaux composés semi-conducteurs pour des optoélectroniques par exemple, les dispositifs photovoltaïques, les cellules solaire, les diodes électroluminescentes LEDs, les photodiodes, les capteurs etc ... Cependant, nous avons utilisé quelques semi-conducteurs dans ce domaine qui sont les suivants :

- **ZnS:TM (TM:Ti, Co, Ni)**

Nous avons calculé les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de ZnS dopé avec les métaux de transition. La structure de bande et la densité d'états calculée sont montrés le comportement métallique de ZnS dopé Ti, ce phénomène a été confirmé par les autres travaux théoriques. Tandis que ZnS dopé Ni et ZnS dopé Co montrent un comportement demi-métallique. En ajoutant la correction de Coulomb Hubbard, ZnS dopé Ti est devenu un matériau demi-métallique, mais ZnS:Co a changé à un semi-conducteur et ZnS dopé Ni est resté demi-métallique. En outre, on a aussi déterminé les propriétés magnétiques et les constantes d'échange. Les résultats montraient que ZnS dopé Ti a la phase ferromagnétique la plus stable, par contre, ZnS dopé Co et ZnS dopé Ni ont la phase antiferromagnétique la plus

stable. Par ailleurs, les propriétés optiques ont révélé une bonne qualité de ZnS dopé TM. Le pic principal du coefficient d'absorption s'est diminué à l'ajout de l'effet d'impureté. Cette étude confirme que ZnS dopé TM (TM = Ti, Co, Ni) peuvent être des matériaux prometteurs pour des applications optoélectroniques.

- **ZnO:K (K=6.25%, 12.5%)**

ZnO pure et ZnO dopé avec K dans la structure de wurtzite ont été étudiés par des calculs ab-initio en utilisant l'approximation LSDA. Nos calculs indiquent le ferromagnétisme. Nous avons montré la demi-métallicité de ZnO dopé K. En outre, le niveau de Fermi dans la densité d'états a traversé la bande de valence en indiquant le comportement de type de ZnO dopé K. Cette conductivité de type p est confirmée par l'expérience. La variation de l'énergie du gap a montré l'effet Burstein-Moss qui était trouvé aussi dans l'expérimental. Par ailleurs, ZnO pur n'a pas de pic d'absorption dans la région visible, mais le dopage K conduit à un nouveau pic d'absorption entre 380 et 390 nm, à savoir à la limite de longueur d'onde inférieure de la région visible. Ce pic d'absorption a été observé expérimentalement et nous confirmons ici par nos calculs. Ces états résultent du K-dopage, et ils sont localisés au niveau des ions d'oxygène à proximité du site d'impureté. Nous pouvons conclure que le même mécanisme détermine le comportement magnétique et le pic d'absorption à environ 380 nm. Les pics dans la même région de longueur d'onde sont également calculés pour la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction. L'indice de réfraction calculé devrait permettre des améliorations pour les dispositifs optiques. Et la bonne caractéristique d'absorption est important pour les cellules solaires et des capteurs optiques. Ainsi, nos résultats devraient permettre d'améliorer la conception de dispositifs optoélectroniques.

- **ZnO:Na (Na=6.25%, 12.5%)**

Les calculs structurales de ZnO dopé Na ont montré qu'il n'y a pas un changement dans l'énergie du gap. Ensuite la fonction diélectrique est similaire à l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, on a constaté que les principales valeurs de l'indice de réfraction sont à environ à 395nm, ces pics de transition optique augmentent avec l'augmentation de la concentration de Na. De plus, les principaux pics du coefficient d'absorption sont localisés autour de 395nm augmentent avec l'augmentation de la concentration de Na, ces résultats sont en bon accord avec le travail expérimental en terme de l'allure des courbes ainsi qu'en terme de valeurs et de tendance physique. Les résultats montrent que ce matériau ZnO dopé K peut être favorable pour les dispositifs optoélectroniques.

- **CdS:Mn et CdS:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)**

Nous avons étudié les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de Mn dopé CdS et CdS:Mn co-dopé avec Cr. Le paramètre de réseau optimisé de CdS a été trouvé en bon accord avec d'autres travaux théoriques. En outre, la structure de la bande et la densité d'états ont montré le caractère semi-conducteur pour les deux directions de spin pour CdS dopé Mn et le caractère demi-métallique pour CdS:Mn co-dopé Cr, avec une polarisation de spin élevée autour du niveau de Fermi. D'autre part, les propriétés optiques ont été étudiées et les résultats ont montré le bon coefficient d'absorption des deux matériaux. Cependant, nous avons constaté que le gap énergétique de la bande optique a augmenté par dopage avec Mn et Mn,Cr. Ce changement d'intervalle de bande optique a également été observé expérimentalement. Cependant, CdS:Mn co-dopé avec Cr est un composé demi-métallique qui pourrait être un matériau idéal pour les applications magnéto-optiques.

- **ZnO:Mn et ZnO:Mn,Cr (Mn=12.5%, Mn,Cr=12.5%)**

Nous avons présenté les propriétés optoélectroniques de ZnO dopé Mn et ZnO :Mn co-dopé Cr en utilisant les calculs de premiers principes, nous avons montré les trois configurations de ZnO:Mn,Cr avec des trois distances différentes entre les deux impuretés Mn et Cr. Les propriétés électroniques ont révélé le comportement antiferromagnétique métallique pour ZnO dopé Mn, et le comportement antiferromagnétique métallique pour configuration1 et la configuration3 vers la direction de plan $(1\bar{2}0)$. De plus, nous avons trouvé le comportement métallique ferromagnétique pour la configuration2 vers le plan (001). Ensuite, on a calculé les propriétés optiques de tous les systèmes, nous avons constaté que la configuration de 1 et 3 le long de $(1\bar{2}0)$ avait presque la même polarisation dans le coefficient d'absorption, tandis que la configuration2 le long du plan (001) montrait des pics optiques importants. Cependant, ZnO:Mn co-dopé Cr peut être candidat favorable pour les applications magnéto-optique et optoélectronique.

- **ZnS:Mn (Mn=6.25%, 12.5%)**

Notre étude donne une réponse à la question de savoir comment une augmentation de la concentration Mn influe sur les propriétés électroniques et optiques de ZnS: Mn. A cet effet, nous avons étudié par des calculs ab-initio super-cellules de ZnS avec des concentrations de Mn de 6,25% et 12,5%. Nous avons trouvé trois résultats principaux: (i) une augmentation de la constante de réseau avec une concentration croissante de Mn ainsi que (ii) une augmentation d'énergie du gap et (iii) des changements caractéristiques dans les transitions

inter-bandes dues au dopage Mn, il est aussi visible dans le domaine optique. La tendance de la variation du gap est similaire au travail expérimental. Nous avons effectué tous les calculs en ajoutant le paramètre Hubbard. Nous avons constaté que $U=6$ eV est nécessaire pour obtenir des valeurs correctes similaires ou proches à l'expérimentale. L'échange J_{dd} a été trouvé antiferromagnétique comme dans l'expérience. En analysant en détail la partie imaginaire de la fonction diélectrique, nous avons pu localiser tous les pics pertinents dans la fonction diélectrique aux transitions inter-bandes. Par ailleurs, le coefficient d'absorption est décalé vers les énergies basses et à des énergies plus élevées pour les spin-down en augmentant la concentration de Mn. Cette propriété fait de notre composé un matériau prometteur pour les dispositifs optoélectroniques.

Finalement, tous les composés semi-conducteurs dopé et co-dopé avec les différents éléments du tableau périodique présentés dans ce travail de thèse peuvent être des bons candidats pour des dispositifs optoélectroniques utilisés dans notre vie quotidienne et dans l'industrie.

Bibliographie générale

Introduction générale

- [1] R. Raju, K.V. Rao, U. Waghmare and C. Rout Honeywell Technology Solutions, Bangalore JNCASR, Bangalore, Stockholm University, Sweden, 22nd Feb. 2008
- [2] F. Matsukura, H. Ohno and T. Dietl, Hand book of Magnetic Materials, 14 (Elsevier, Amsterdam, 2002)
- [3] Special issue: Semiconductor Spintronics in J. Semicond. Sci. Technol, 17 275-403 (2002)
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 2024 (1983)
- [5] Q. Gao, Y. Dai, C. Li, L. Yang, X. Li, C. Cui. Journal of Alloys and Compounds, 684, 669e676 (2016)
- [6] D.E. Aimouch, S.Meskine, R.Hayn, A.Zaoui, A.Boukourt. PhysicaE, 84, 401–406 (2016)
- [7] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. 68 2664 (1992)
- [8] Q. Ma, X. Lv, Y. Wang, J. Chen. Optical Materials 60, 86e93, (2016)
- [9] Adachi S 1992 Physical Properties of III–V Semiconductor Compounds (New York: Wiley)

Chapitre-I Les composés semi-conducteurs et leurs alliages

- [1] J. I. Pankove, T. D. Moustakas (eds.): Gallium Nitride I, Semiconductors and Semimetals, Vol. 50 (Academic Press, San Diego 1998) S. Nakamura, G. Fasol: The Blue Laser Diode. GaN Based Light Emitters and Lasers (Springer, Berlin, Heidelberg 1997)
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London 1998)
- [3] Q. Ma, X. Lv, Y. Wang, J. Chen. Optical Materials 60, 86e93, (2016)
- [4] C. Chappert, A. Fert and F. N. van Dau, “The emergence of spin electronics in data storage”, Nature Mat. 6 (2007) 813-823, and references therein
- [5] T. Bland, K. Lee and S. Steinmuller, “The spintronics challenge”, Physics World 21 (2008) 24-28, and references therein
- [6] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, “Challenges for semiconductor spintronics”, Nature Phys. 3 (2007) 153-159, and references therein
- [7] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, “Spintronics: a spin-based electronics vision for the future”, Science 294 (2001) 1488-1495.
- [8] “125 big questions that face scientific inquiry over the next quarter-century”, commemorative issue celebrating the 125th anniversary of the Science Magazine, Science 309 (2005) 82.

- [9] S. A. Chambers, T. C. Droubay, C. M. Wang, K. M. Rosso, S. M. Heald, D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved and D. R. Gamelin, "Ferromagnetism in oxide semiconductors", *Materials Today* 9 (2006) 28.
- [10] R. Janisch, P. Gopal and N. A. Spalding, "Transition metal-doped TiO₂ and ZnO – present status of the field", *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) R657, and references therein.
- [11] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [12] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, "Carrierinduced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}Mn_xTe", *Phys. Rev. B* 63 (2001) 085201.
- [13] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmaller, L. L. Chang and L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 1849.
- [14] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang, "Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2664.
- [15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 363.
- [16] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera and A. H. MacDonald, "Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors", *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 809.
- [17] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Champion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher and C. T. Foxon, "High-Curie-temperature Ga_{1-x}Mn_xAs obtained by resistance-monitored annealing", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4991.
- [18] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura and H. Ohno, "Effect of low-temperature annealing on (Ga,Mn)As trilayer structures", *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3020.
- [19] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma and M. Kawasaki, "An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO", *J. Appl. Phys.* 75 (1999) 3366.
- [20] Y. J. Matsumoto, M. Murakami, T. J. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Y. Koshihara and H. Koinuma, "Roomtemperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide", *Science* 291 (2001) 854-856.
- [21] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, X.-J. Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, S.-Y. Koshihara and H. Koinuma, "Ferromagnetism in Codoped TiO₂ rutile thin films grown by laser molecular beam epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1204.
- [22] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, "Magnetic and electric properties of transitionmetal-doped ZnO films", *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [23] S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban, S. E. Lofland, S. R. Shinde, S. N. Kale, V. N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J. R. Simpson, N. D. Browning, S. Das Sarma, H. D. Drew, R. L. Greene and T. Venkatesan, "High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO₂- δ ", *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 077205.
- [24] S. N. Kale, S. B. Ogale, and S. R. Shinde, M. Sahasrabudde, V. N. Kulkarni, R. L. Greene and T. Venkatesan, "Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin films without and with Al, V, or Zn codopants", *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2100.

- [25] J. Philip, N. Theodoropolou, G. Berera, J. S. Moodera and B. Satpati, “Hightemperature ferromagnetism in manganese-doped indium-tin oxide films”, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 777.
- [26] J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”, *Nature Mater.* 4 (2005) 173, and references therein.
- [27] Sadao Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, 2009 John Wiley & Sons
- [28] Jasprit Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*, CAMBRIDGE, University of Michigan, Ann Arbor, 2003.
- [29] Sadao Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, 2009 John Wiley & Sons.
- [30] S. Mridha, D. Basak, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 875–882.
- [31] J.W. Orton, C.T. Foxon, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 1 (and references therein).
- [32] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 965.
- [33] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675 (and references therein).
- [34] A. Gueddim, T. Eloud, N. Messikine, N. Bouarissa, *Superlattices and Microstructures* 77 (2015) 124–133
- [35] J. Wu, W. Walukiewicz, Band gaps of InN and group III nitride alloys, *Superlattices Microstruct.* 34 (2003) 63–75.
- [36] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, W. Shan, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W. Schaff, W.K. Metzger, S. Kurtz, Superior radiation resistance of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys: full-solar-spectrum photovoltaic material system, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6477–6482.
- [37] C.-A. Chang, T.-Y. Tang, P.-H. Chang, N.-C. Chen, C.-T. Liang, Magnesium doping of In-rich InGaN, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 2840–2843.
- [38] L. Sang, M. Takeguchi, W. Lee, Y. Nakayama, M. Lozac’h, T. Sekiguchi, M. Sumiya, Phase separation resulting from Mg doping in p-InGaN film grown on GaN/Sapphire template, *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 111004.
- [39] Kevin T. Chern, Noah P. Allen, Timothy A. Ciarkowski, Oleg A. Laboutin, Roger E. Welsler, Louis J. Guido, *Materials Science in Semiconductor Processing* ** (**) **_**
- [40] Yonghong Hu, Bo Cai, Ziyu Hu, Yanli Liu, Shengli Zhang, Haibo Zeng, *Current Applied Physics* 15 (2015) 423e428.
- [41] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B.G. Svensson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155104.
- [42] A. Boukourt a,b,, S. Berrah b,c, R. Hayn d, A. Zaoui, *Physica B* 405 (2010) 763–769.
- [43] Masatoshi Takizawa, Ichirou Nomura, Song-Bek Che, Akihiko Kikuchi, Kazuhiko Shimomura, Katsumi Kishino, *Journal of Crystal Growth* 227–228 (2001) 660–664.

Chapitre-II Méthode de calcul

- [1] L. De Broglie, *Ann, Phys.* 3, 22 (1925)
- [2] Dirac, *Proc. Roy. Londres*, 123, 714 (1929)

-
- [3] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951)
- [4] J. C. Slater, *The self consistent field molecules and solids*, Edited Mc Graw Hill, New York (1974)
- [5] A. Zunger, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 16, 2901 (1977)
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927)
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964)
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) ; *ibid* 62, 795 (1930)
- [10] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [11] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934)
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971)
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992)
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986)
- [19] J. P. Perdew in *'Electronic Structure of Solids'*, Akademie Verlag, Berlin, 11 (1991)
- [20] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928)
- [21] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965)
- [22] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940)
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [24] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947)
- [25] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961)
- [26] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [27] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [28] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991)
- [29] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990)
- [30] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979)
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [32] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991)
- [33] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992)
- [34] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000)
- [35] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64,

195134 (2001)

[36] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979)

[37] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University

[38] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990)

[39] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996)

[40] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995)

[41] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998)

[41] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995)

[42] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997)

[43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)

Chapitre-III Résultats et Discussions

[1] M Saeed Akhtar, Saira Riaz, Shahzad Naseem, *Materials Today: Proceedings* 2, 5528 (2015).

[2] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Solid State Communications*, 183, 31 (2014).

[3] Y. Wang, J. Piao, G. Xing, Y. Lu, Z. Ao, N. Bao, J. Ding, S. Liand, J. Yi, *journal of materials chemistry C*, 3, 11953 (2015).

[4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (2009) WIEN2k, (Technische Universität Wien) "http://www.wien2k.at" .

[5] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 3214 (2010).

[6] Su-Huai Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger, *Journal of applied physics*, 87,3 (2000).

[7] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* 78, 865 (2006).

[8] Electronic structures and magnetic properties in Ti-doped ZnS, *Solid State Communications* 205, 9 (2015).

[9] M.S. Akhtar, S. Riaz, S. Naseem, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 5684 – 5690.

[10] H.Q. Xie, L.J. Tang, J.L. Tang, P. Peng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 377 (2015) 239–242.

[11] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D, *Nature* 402 (1999) 790–792.

[12] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, *Nature* 402 (1999) 787–790.

[13] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001).

[14] C. Echeverria-Arrondo, J. Perez-Conde, A. Ayuela, *Phys. Rev. B* 82, 205419 (2010).

-
- [15] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, L457 (2004).
- [16] Electronic structures and magnetic properties in Ti-doped ZnS, *Solid State Communications* 205, 9 (2015).
- [17] K. Osuch, E.B. Lombardi, W. Gebicki, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 075202.
- [18] G. Shanmuganathan, I. B. ShameemBanu, S. Krishnan, B. Ranganathan, *Journal of Alloys and Compounds*, 562,187193 (2013).
- [19] T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn, and M. Lannoo, *Physical Review Letters*, 100, 026405 (2008).
- [20] Y. Huang, W. Zhou, P. Wu, *Solid State Communications*, 183, 31 (2014).
- [21] Azeem Nabi, *Computational Materials Science* 112, 210 (2016).
- [22] T. Chanier, F. Viro, and R. Hayn, *Physical Review B* 79, 205204 (2009).
- [23] Y. Shapira and V. Bindilatti, *Journal of Applied Physics* 92, 8 (2002).
- [24] T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne, and J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* 61, 3587 (1987).
- [25] C. D. Lokhande, A. M. More, J. L. Gunjekar, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 570 (2009).
- [26] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk, V. Kapustianyk, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 819 (2009).
- [27] M. K. Gupta, N. Sinha, and B. Kumar, *Journal of Applied Physics*, 109, 083532 (2011).
- [28] Q. H. Li, D. Zhu, W. J. Liu, Y. Liu, X. C. Ma, *Applied Surface Science*, 254, 2922 (2008).
- [29] L.W. Wang, F.Wu, D.X. Tian, W.J. Li, L. Fang, C.Y. Kong, M. Zhou *Journal of Alloys and Compounds*, 623 (2015) 367–373.
- [30] Z.K. Heiba, M. Bakr Mohamed, N.G. Imam, *Journal of Alloys and Compounds* 618, 280 (2015).
- [31] R.K. Chandrakar, R.N. Baghel, V.K. Chandra, B.P. Chandra *Superlattices and Microstructures* 86, 256 (2015).

Annexe

Production scientifique durant ma formation doctorale :

A) Les articles publiés dans des journaux de renommés sont comme suit :

- 1- Electronic and optical properties of K doped ZnO: Ab initio study.**
Modern Physics Letters B Vol. **30**, No. 23 (2016) 1650291
D. E. Aimouch, S. Meskine, R. Hayn, A. Zaoui and A. Boukortt
 DOI: [10.1142/S0217984916502912](https://doi.org/10.1142/S0217984916502912)
 Lien: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984916502912>
- 2- The manganese effect on the magnetism and optical properties especially interband transitions of zinc sulphide.**
Physica E 84(2016)401–406.
D.E. Aimouch, S. Meskine, R.Hayn, A. Zaoui, A. Boukortt
 DOI: [10.1016/j.physe.2016.07.023](https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.023)
 Lien: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947716301990>
- 3- Effect of sodium p-type doping on the structural, electrical and optical properties of zinc oxide.**
Optik 130 (2017) 1320–1326.
D.E. Aimouch, S. Meskine, Y. BenaissaCherif, A. Zaoui, A. Boukortt.
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.11.128>.
 Lien: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402616314644>
- 4- Electronic and optical properties of transition metals doped ZnS:TM first principles study.**
Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials Vol. 18, No. 11-12, November - December 2016, P. 1018 – 1026.
D. E. AIMOUCHE, S. MESKINE, A. ZAOUI, A. BOUKORTT
 Lien: <http://joam.inoe.ro/index.php?option=magazine&op=view&idu=4052&catid=99>
- 5- Influence of the strong field in enhancing, electronic, magnetic and optical properties of Mn-doped MgO.**
Optik 138 (2017) 295–301.
 S. Meskine, D.E. Aimouch, R. Hayn, A. Zaoui and A. Boukortt.
 DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.063>
 Lien: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617303248>
- 6- Theoretical investigation of structural, magnetic and optical properties of doped CdS:Mn and co-doped CdS:Mn,Cr cubic structures.**
Physica E xxx (2017) xxx–xxx. (ELSEVIER).
D. E. Aimouch, S. Meskine, A. Birsan, V. Kuncser, A. Zaoui and A. Boukortt
- 7- Effect of (Mn, Cr) co-doping on structural, electronic and magnetic properties of zinc oxide by first-principles studies.**
Journal of Magnetism and Magnetic Materials (JMMM)xx(2017) xxx–xxx.(soumis).
D.E. Aimouch, S. Meskine, A. Boukortt, A. Zaoui.
- 8- Becke–Johnson exchange potential investigations of electronic structure and optical properties of XThO3 (X=Ca, Sr and Ba).**
Materials Science-Poland xxx (2017) xxx-xxx.

Y. BENAÏSSA CHERIF, A. BOUKORTT, D.E. AIMOUCHE, R. HAYN and A.ZAOUI

9- Effect of potassium and erbium co-doping on the structural, electronic, magnetic and optical properties of zinc oxide: First principles investigation.

Optikxxx (2017) xxx–xxx. (ELSEVIER).

D.E. Aimouch, S. Meskine, A. Boukourt, A. Bahnes and A. Zaoui.

10- Ferromagnetic enhancement in ZnO:(K,Er) by oxygen vacancy.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials (JMMM)xx(2017) xxx–xxx.(ELSEVIER).

D.E. Aimouch, S. Meskine, A. Boukourt and A. Zaoui.

11- First principles study of Structural, Elastic, Mechanical, Electronic, Magnetic, and thermodynamic Properties of a New Series of Quaternary Heusler Alloys CoFeCrZ (Z =P, As,Sb).

A.Bahnes, H.Abbassa, A.Boukourt , D.Aimouche, R.Hayn, and A. Zaoui

B) Les conférences nationales et internationales effectuées durant ma formation doctorale :

1- 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2014).

Date et lieu : 27 avril-2 mai 2014/ Turquie

Lieu:Antalya, Turquie.

Titre de la communication:Influence of K-Doping on the Optical Properties of ZnO.

Lien:<http://icsm2014.org>

2- 3^{ème} journée des doctorants.

Date et lieu :19 Mai 2014/ Faculté FST, Univ-Mostaganem

Lieu:Faculté des sciences et techniques Mostaganem.

Titre de la communication: Influence of K-Doping on the Optical Properties of ZnO.

Lien:<https://fst.univ-mosta.dz/index.php/accueil-4/manifestations-scientifiques>

3- 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements.

Date et lieu : 11 - 15 Avril 2016/ Espagne

Titre de la communication 1:

Structural, Electronic and Optical Properties of Manganese doped Zns By Ab-initio calculations.

Titre de la communication 2:

First Principles Investigation on the optoelectronic performances of Mn doped and (Mn-Cr) Co-doped CdS.

Titre de la communication 3: *Influence of the strong field in enhancing electronic,magnetic and optical properties of Mn-doped MgO.*

Lien: <http://scte2016.unizar.es/>

Programme PDF:http://scte2016.unizar.es/program/Program%20Booklet_18032016.pdf

4- 4^{ème} journée des doctorants.

Date:28 Avril 2016.

Lieu: Faculté des sciences et techniques Mostaganem.

Titre de la communication:Electronic and Optical Properties of Transition MetalsDopedZnS : First PrinciplesStudy.

Lien:<https://fst.univ-mosta.dz/index.php/accueil-4/manifestations-scientifiques>

Electronic and optical properties of K-doped ZnO: *Ab initio* study

D. E. Aimouch^{*,§}, S. Meskine^{*}, R. Hayn[†], A. Zaoui[‡] and A. Boukortt^{*,¶}

^{*}Laboratoire Elaboration et Caractérisation Physico-mécanique
et Métallurgique des Matériaux (ECP3M),

Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie,
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2700 Mostaganem, Algérie

[†]Université d'Aix-Marseille, IM2NP-CNRS UMR 7334, Campus St. Jérôme, Case 142,
13397 Marseille Cedex 20, France

[‡]Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux-LPCM,
Université Bel-Abbes, Algérie

[§]aimouch.djamel@hotmail.com

[¶]boukortt@yahoo.fr

Received 20 August 2015

Revised 22 May 2016

Accepted 27 May 2016

Published 30 August 2016

We present the results of *ab initio* calculations of K-doped ZnO in the wurtzite structure using a supercell of 32 atoms and density functional theory. A complete analysis of its electronic, optical and magnetic properties is provided. The local spin density approximation (LSDA) has been used to analyze the density of states and to understand the K influence at different concentration values. The material is revealed to become a *p*-type doped semiconductor. The optical constant or refractive index, the dielectric function, and the absorption coefficient were determined and show a good agreement with available experimental data. Potassium doping leads to an absorption peak at about 380 nm. That peak might improve the absorption characteristics of ZnO for solar cell or optical applications.

Keywords: FP-LAPW; ZnO:K; optical properties; optoelectronics.

1. Introduction

In recent years, the II–VI semiconductor ZnO became more and more important because of its wide energy band gap (3.37 eV), its large exciton binding energy of 60 meV,^{1,2} and its luminosity.³ Zinc oxide is used for different applications, such as photodetectors,⁴ gas sensors,⁵ field emission materials,⁶ etc. A lot of recent works on ZnO revealed important improvements in its electronic and optical properties.^{7–9} Zinc oxide was doped with different materials, such as group-I elements,⁹

[§]Corresponding author.

cobalt (Co),⁸ indium (In),¹⁰ titanium (Ti),¹¹ vanadium (V),¹² or co-doped with aluminum and potassium (Al-K),¹³ in order to have a change in the properties of ZnO. Although ZnO is an *n*-type direct band gap semiconductor, several attempts were made to render it *p*-type.^{14–16} *P*-type ZnO may be achieved by the substitution of group-I elements at the Zn sites^{17–19} or by group-V elements at the O-site,^{20–22} respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and Hall-conductivity measurements confirmed the *p*-type character of K-doped ZnO.^{23,24} Furthermore, K-doping leads to a ferromagnetic behavior of ZnO.^{25,26} On the other hand, the optical characterization revealed that the band gap energy of the ZnO nanowires was reduced due to group-I elements as dopants.²³ But there are only few reports on the optical properties of K-doped ZnO films.^{27–33}

In this work, we use the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) to study *p*-type K-doped ZnO. We simulate the electronic and optical properties of K-doped ZnO for two different concentrations of K (K = 6.25%, 12.5%) to obtain the gap energy, the optical constant, the dielectric function and the absorption coefficient. The effect of K on the electrical and optical properties of ZnO films is investigated. Three main questions will be answered by our theoretical study: (i) the presence of ferromagnetism due to K-doping, (ii) the development of the band gap, and (iii) the existence of eventual new peaks in the optical spectra.

2. Method of Calculation

Ab initio (first-principles) calculations based on the DFT with plane-wave basis set are performed using the FP-LAPW method.³³ The local spin density approximation (LSDA) is applied in our calculation. In order to find the equilibrium lattice constant, we take the number of *k*-points of the Brillouin zone equal to 600, the RMT \times Kmax parameter is set to 7.5. Moreover, we consider in our study a $2 \times 2 \times 2$ supercell of 32 atoms containing 16 atoms of O and 16 atoms of Zn for the pure ZnO crystal in wurtzite structure. In order to obtain a doping of 6.25% K, we replace one atom of Zn with one atom of K; replacing two atoms of Zn with two atoms of K corresponds to a concentration of 12.5%. By using two configurations, we can simulate two different distances between K atoms of 3.2504 Å corresponding to configuration 1 (C1) and 6.2123 Å corresponding to configuration 2 (C2). The crystalline structure of ZnO is formed by two atoms with space group P63-cm6 (wurtzite structure) and the crystalline structure with one K atom in the 32 atoms supercell has space group P3m1. After having added a second atom of potassium, we obtain the hexagonal structure without any additional symmetry. These crystalline structures are represented in Fig. 1.

Figure 2 shows the energy minimization curves as a function of volume to obtain the lattice constants for pure ZnO and the potassium-doped supercells. We obtain the theoretical lattice parameters $a = 3.249$ Å and $c = 5.210$ Å for 1 K-doped ZnO. For the supercell with 2 K, the lattice parameters are $a = 3.2910$ Å and $c = 5.2641$ Å

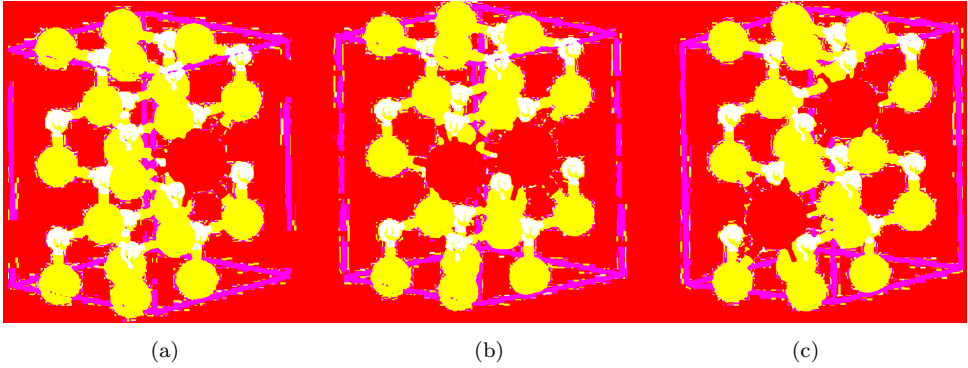


Fig. 1. (Color online) The crystalline structures of ZnO-doped with 1 K (a) or 2 K atoms (b) configuration 1 (C1) and (c) configuration 2 (C2).

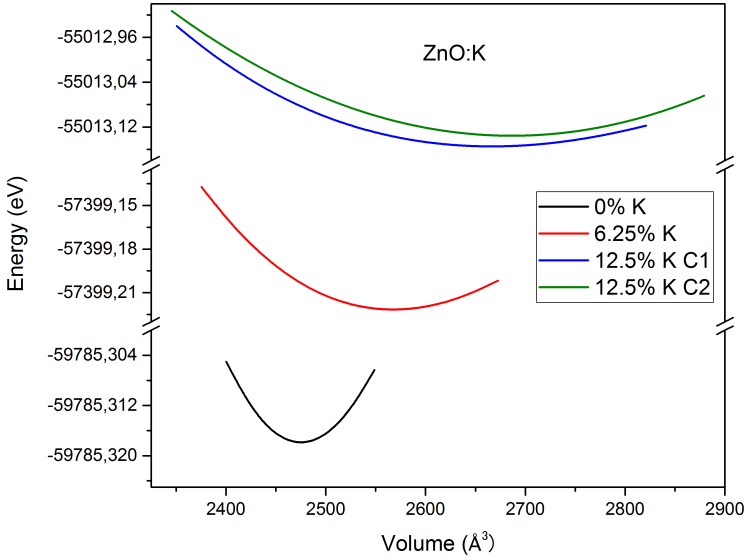


Fig. 2. (Color online) Structure optimization of pure ZnO and of ZnO doped with 6.25% K, 12.5% K configuration 1 (C1) and configuration 2 (C2).

for configuration 1 (C1) and $a = 3.2914 \text{ \AA}$ and $c = 5.2687 \text{ \AA}$ for configuration 2 (C2). The plot of the lattice parameters for undoped ZnO and doped ZnO is shown in Fig. 3. For the two considered K concentrations, we find spin-polarized solutions, i.e. a ferromagnetic state that agrees with the observation of ferromagnetism in K-doped ZnO.^{25,26} However, many optical data were obtained for polycrystalline and non-magnetic samples. Therefore, we calculate also the non-magnetic solutions and determine the optical data by the corresponding module of the WIEN2k code.³³

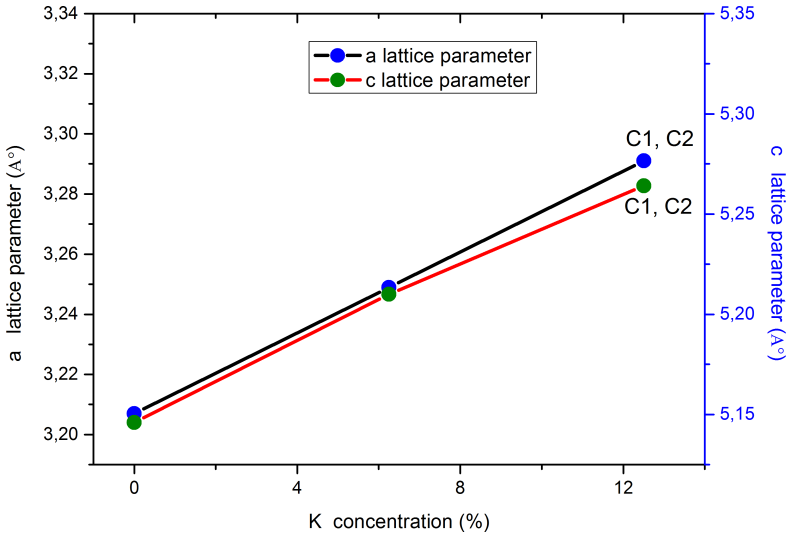


Fig. 3. (Color online) Lattice parameters a and c as a function of K concentration in ZnO.

3. Electronic Properties

3.1. Band structure

To understand the effects of potassium doping in ZnO, we calculated the band structures for both K concentrations using the LSDA method as shown in Fig. 4. It is obvious that we have a direct band gap in the up-spin channel (majority spin) for both concentrations, except that for the configuration 2 at 12.5% K-doping, and it is direct in the down-spin channel for 12.5% K. But it is indirect in the down-spin channel (minority spin) at 6.25% K-doping and 12.5% doping with configuration 2. The non-magnetic solution shows the same tendency. The energy gap values of the magnetic and non-magnetic solutions are represented in Table 1.

The gap values are also represented in Fig. 5 and they show an interesting phenomenon after replacing one Zn in the 32-atom supercell by a K atom, the gap increases. That is true for spin-up and spin-down channels as well as for the non-magnetic solution. However, for the higher K concentration of 12.5%, the gap starts to decrease for the spin-down channel and for the non-magnetic case. The latter one can be considered as some kind of average between both spin channels of the magnetic solution. Remarkably, the same effect was observed for the experimentally determined gap values.³² So, our theoretical results confirm this Burstein–Moss effect.³² For the configuration 2, the gap remains the same in spin-up as configuration 1, while it increases in spin-down. It can also be seen in Table 2 that the total energy increases when we add K impurities. Therefore, the structure loses its stability, while the total magnetic moment increases with increasing K concentration.

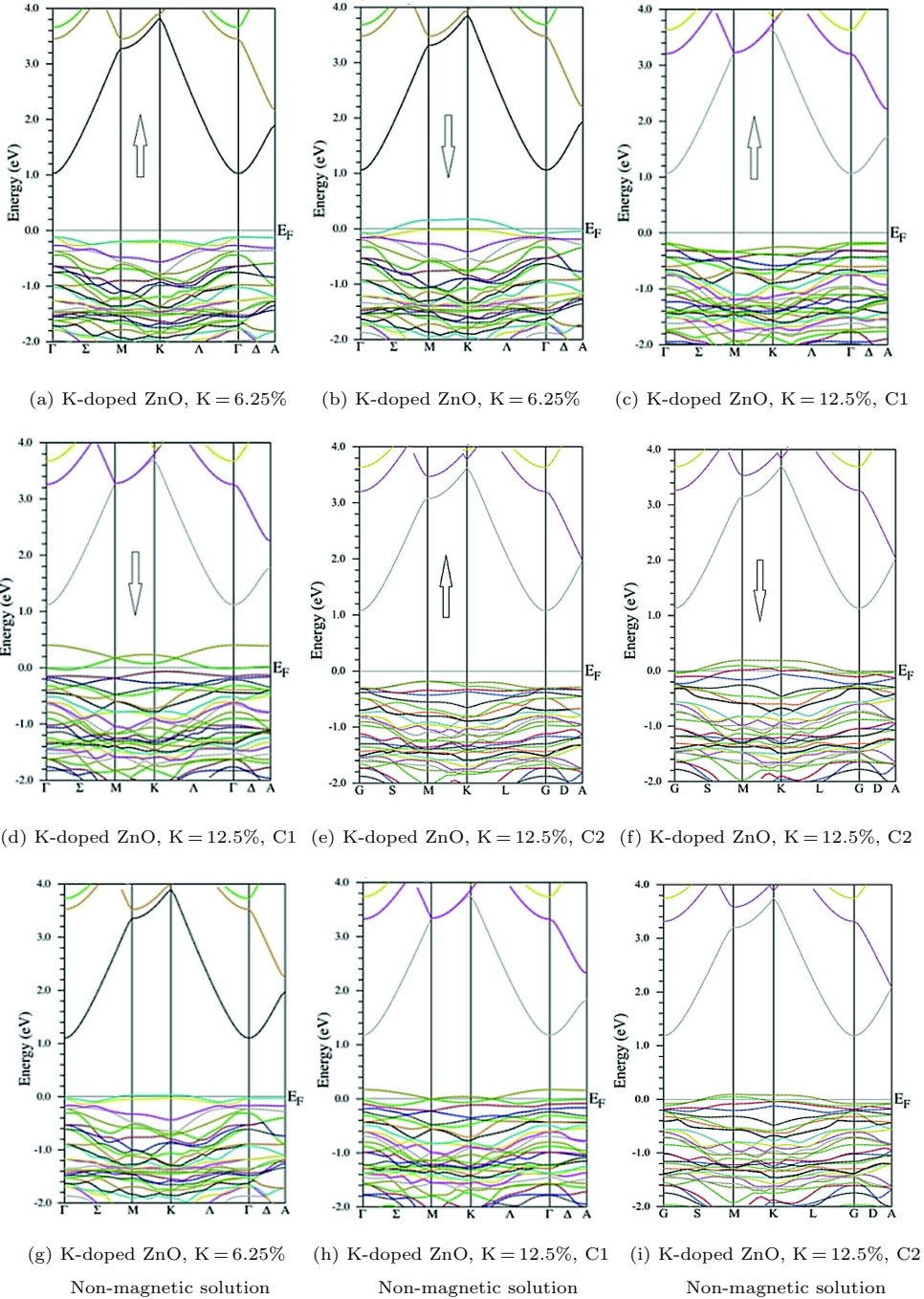


Fig. 4. (Color online) Band structure of majority spin (a), (c), (e) and minority spin (b), (d), (f) and band structure of non-magnetic solution (g), (h), (i) for 6.25% K (C1) and 12.5% K (C2), respectively.

Table 1. The values of the band gaps were taken from the band structures of the magnetic and non-magnetic solutions.

Concentration (%)	Pure	6.25% K	12.5% K (C1)	12.5% K (C2)
Non-magnetic band gap (eV)	0.80	1.08 (indirect)	1.00	1.02 (indirect)
Magnetic band gap (eV)	Spin-up 0.80	1.10	1.30	1.30 (indirect)
	Spin-down 0.80	0.90 (indirect)	0.70	0.94 (indirect)

Table 2. Total energy, total magnetic moment and magnetic moment of K-doped ZnO with 6.25% and 12.5% concentration of K with configuration C1 and C2.

% K	Total energy (Ry)	Total (μ_B)	K-site (μ_B)	O-site (μ_B)	Zn-site (μ_B)	Interstitial (μ_B)
6.25	-57399.17504788	1.04308	0.21916	0.39360	0.03316	0.08194
12.5 C1	-55013.14743049	2.00339	0.22978	0.42166	0.03878	0.15988
12.5 C2	-55013.06790244	1.99305	0.19912	0.19816	0.02792	0.01496

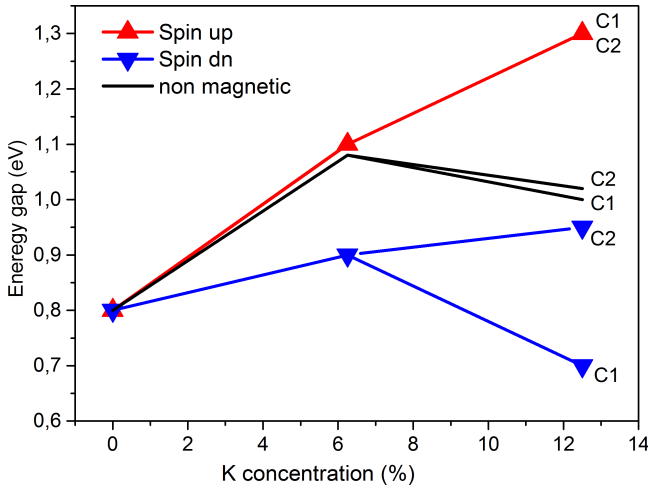


Fig. 5. (Color online) Energy gap as a function of K concentration for majority spin and minority spin for ZnO and ZnO:K.

3.2. Densities of states

Total and partial densities of states (DOS) of K-doped ZnO are shown in Fig. 6. The Fermi energy is placed at zero energy. The LSDA leads to gaps being smaller than the experimental values. For instance, for undoped ZnO, the experimental gap is 3.37 eV but the LSDA value is only 0.8 eV. That deficiency occurs due to the LSDA method. To calculate the optical properties (see next section), it will be repaired by the scissor method. There appear two peaks around the Fermi energy and around 0.25 eV in the spin-down channel (minority spin) in the total DOS for both K concentrations. These peaks occur due to K-doping and they are

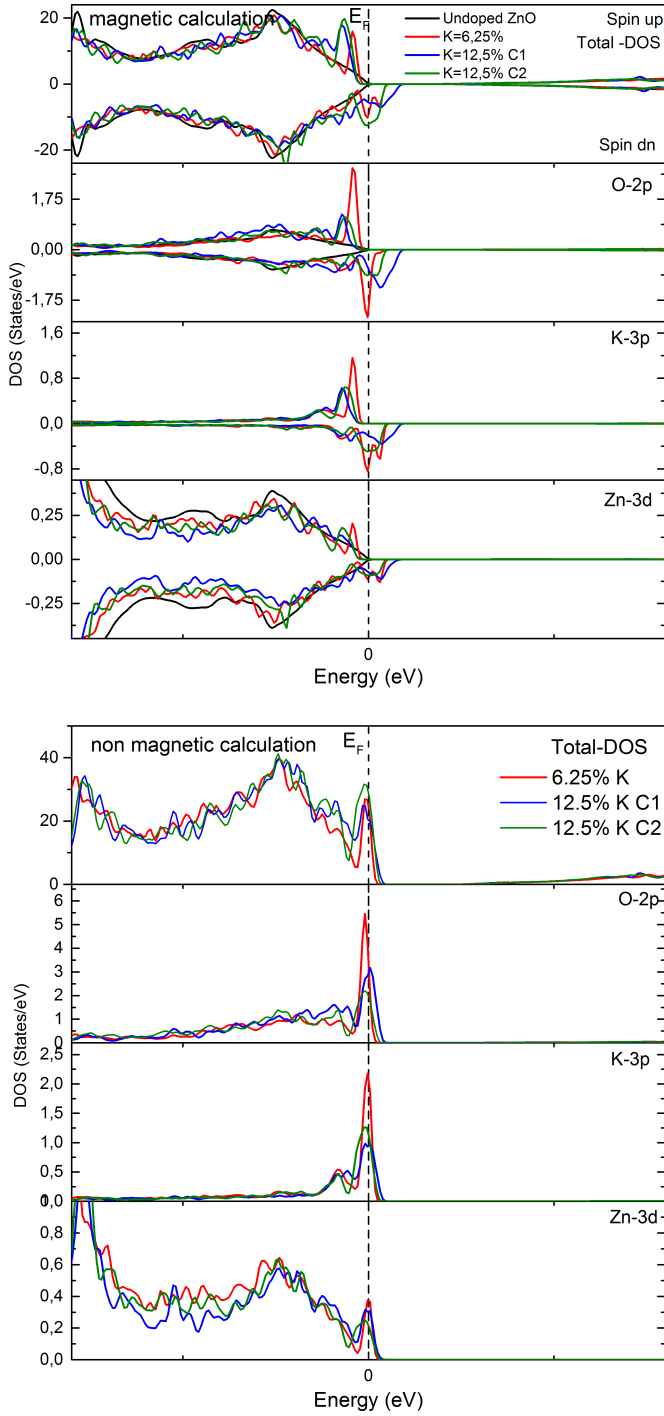


Fig. 6. (Color online) Total and partial DOS of K-doped ZnO with magnetic and non-magnetic calculation.

of O-2*p* and K-3*p* character with a small contribution of Zn-3*d* (see partial DOS). These peaks are nearly separated from the main valence band indicating localization of the spin-polarized holes at the O sites that are nearest neighbor to K (16 or 20 for the supercells with 1 or 2 K). Such a scenario of ferromagnetism was proposed in Ref. 34 and observed in K-doped ZnO.²⁵ The K-doped ZnO can be characterized as a half-metallic semiconductor since the only states at the Fermi level are spin-down electrons. Nevertheless, the peaks due to potassium doping at the Fermi level are also observed in the non-magnetic DOS at the right-hand side of Fig. 6.

4. Optical Properties

The optical properties were calculated with the corresponding module of the WIEN2k code. We applied the scissor method to correct for the LSDA band gap error. The scissor shift for undoped ZnO (2.5 eV) was determined by adjusting the gap values; whereas the scissor shifts for 6.25%, 12.5% C1 and C2 K-doped ZnO (2.78, 2.86 and 2.84 eV) were determined in a way to be explained below. First, the imaginary part of the dielectric function is calculated and its real part is then obtained by the Kramers–Kronig relation. The refractive index (n) and extinction coefficient (k) are related to the real part ε_r and the imaginary part ε_i of the dielectric function by the relations $\varepsilon_r = n^2 - k^2$ and $\varepsilon_i = 2nk$.^{35,36} Finally, we compare the real part of the dielectric function, the absorption coefficient and the refraction index with available experimental data. Since the experimental data were obtained for non-magnetic samples, we compare these data with our non-magnetic solution. We also calculated the optical data for the magnetic solution showing similar features as the non-magnetic one. In the spin-polarized case, we obtain different optical functions for spin-up and spin-down channel. The optical data for the non-magnetic solution can be obtained by a mixing procedure between the spin-up and spin-down channels.

4.1. Dielectric function

The plots of the real part ε_r and the imaginary part ε_i of the dielectric function are shown in Figs. 7(a) and 7(b), respectively. As we can see, K-doping leads to additional peaks both in the real and in the imaginary parts of the dielectric function. Throughout the region of visible light, the real part of the dielectric function is considerably enhanced in comparison to undoped ZnO. That tendency coincides with the experimental data.³² The plot of ε_r (Fig. 7(a)) is similar to the plot of the refractive index (Fig. 8(a)). At 390 nm for example, the real part of the dielectric function ε_r has values 3.36, 5.20, 6.80, 6.81 and 10.86 for pure ZnO, 6.25% K, experiment,³² 12.5% K C1 and 12.5% K C2, respectively. So, we have an increase of ε_r proportional to the concentration of K. For the imaginary part of the dielectric function, in Fig. 7(b), the values of ε_i at 390 nm are 0.13, 2.52, 4.82 and 10.77 for pure ZnO, 6.25% K, 12.5% K C1 and 12.5% K C2, respectively. So, we have also an increase in ε_i proportional to the concentration of K.

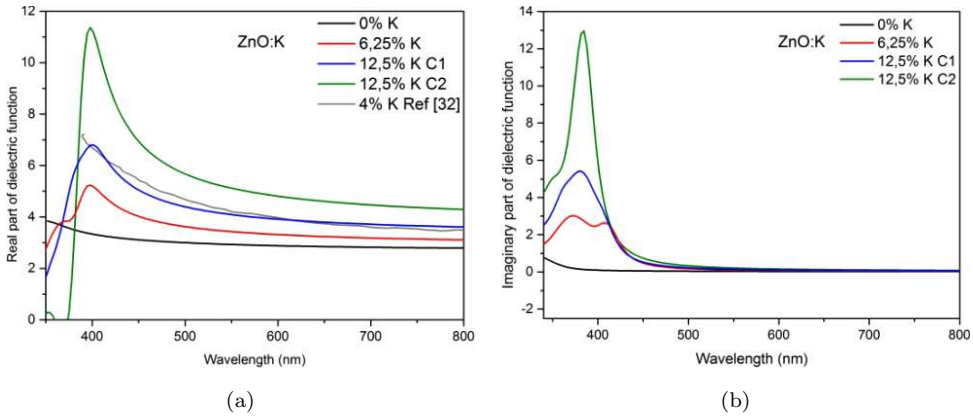


Fig. 7. (Color online) Real and imaginary part of dielectric function (a) and (b), respectively, as function of wavelength for different concentrations of K.

4.2. Refractive index

The refractive index (n) or the optical constant is the physical property that characterizes an optical device and a semiconductor. Potassium doping of ZnO has an important influence on this parameter as discussed in more detail below. The plot of the refractive index of pure ZnO and ZnO:K is shown in Fig. 8(a). It is seen that the refractive index decreases as a function of the wavelength and for a given wavelength, it increases with the concentration of K. So, for 390 nm, the value of the refractive index is $n = 1.83, 2.27, 2.59, 2.69$ and 3.46 for pure ZnO, 6.25% K, 12.5% K C1, experiment and 12.5% K-doping C2, respectively.

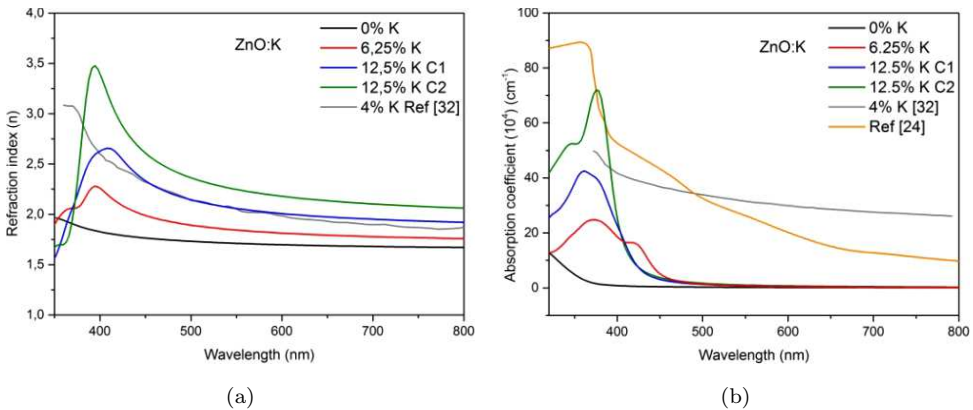


Fig. 8. (Color online) Refractive index (a) and absorption coefficient (b) as a function of wavelength for different concentrations of K.

4.3. Absorption coefficient

The plot of the absorption coefficient for ZnO and K-doped ZnO is shown in Fig. 8(b). The variation of absorption coefficient in the range 400–800 nm is approved by the experimental work.^{24,32,37} The remaining difference between experimental and theoretical curves can be explained by other impurities in the experimental samples. Especially remarkable is the presence of an absorption peak at about 380–390 nm in two independent experimental works. Such a peak is absent for pure ZnO and appears due to K-doping, both in experiment and in our calculations. The experimental spectra for K-doped ZnO recorded a 3.86 eV band gap,³² while the gaps from first-principles calculations were found previously from the band structure (see Table 1). Thus, there is a shift between experiment measurement and first-principles calculations ($\Delta_{\text{scissor}} = E_{\text{exp}} - E_{\text{cal}}$) of 2.78, 2.86 and 2.84 eV for 6.25%, 12.5% C1 and C2 of K-doped ZnO. Furthermore, it is observed that the absorption coefficient increases proportional to the K concentration at 390 nm. The calculations lead to the values (as a power of 10^4 cm^{-1}): (α) = 1.26, 23.18, 38.34 and 60.39 for pure ZnO, 6.25% K, 12.5% K for the tow configurations C1 and C2, where the energy gap of configuration 2 is more suitable to compare with experimental work.³² The latter two values agree well with the experimental values of 44.61,³² and 58.58.²⁴ The peak position at about 380 nm corresponds to 3.26 eV that absorption peak is explained by the corresponding peak in the DOS between the Fermi level and 0.25 eV plus the value of the scissor shift. The absorption peak at about 380–390 nm occurs due to the presence of K in ZnO and it may lead to an improved absorption characteristics for photosensors and photovoltaic cells. There is a remarkable difference in the theoretical absorption coefficients between the two configurations C1 and C2 having the same K concentration. Similar differences are visible for refractive index and for real and imaginary part of the dielectric function. These differences can be traced back to differences in the DOS (see Fig. 6) where configuration C2 shows a much higher peak at Fermi level than C1. Of course, in the experiment, we observe a mixture of different configurations and these differences will be washed out.

5. Conclusion

Pure ZnO and K-doped ZnO in wurtzite structure have been studied by *ab initio* calculations using the LSDA approximation. Our calculations indicate ferromagnetism due to potassium doping in agreement with the experimental observation in Ref. 25. More in detail, we show ZnO:K to have ferromagnetic half-metallic behavior. Furthermore, the Fermi level in the DOS falls into the valence band for K-doped ZnO indicating *p*-type semiconductor behavior. This *p*-type conductivity, as well, is confirmed by experiment.^{23,24} The development of the semiconductor gap with K-doping shows the Burstein–Moss effect in our theoretical study as well as in measurements of the optical gap³² after an initial increase of the gap value decreases with further increase of the K concentration. But the most important

effect of K-doping on the optical properties is the improvement of the absorption characteristics. Pure ZnO has no absorption peak in the region of visible light, but K-doping leads to a new absorption peak between 380 nm and 390 nm, i.e. at the lower wavelength border of the visible region. That absorption peak has been observed experimentally³² and we confirm it here by our calculations. The origin of this enhanced absorption in the violet region is the presence of oxygen-based states at the Fermi level. These states arise due to K-doping and they are localized at the oxygen ions close to the impurity site. Potassium is a group-I element and replaces Zn, which is a group-II element. Therefore, one charge carrier hole has to be distributed onto the neighboring oxygen sites. This hole has uncompensated spin and is at the origin of the ferromagnetism. So, we can conclude that the same mechanism determines the magnetic behavior and the absorption peak at about 380 nm. Peaks in the same wavelength region are also calculated for the real and imaginary part of the dielectric function and for the refraction coefficient. The calculated refractive index should allow improvements for optical devices, and the good absorption characteristic is important for solar cells and optical sensors. So, our results should allow improving the design of optoelectronic devices.

Acknowledgments

The authors acknowledge helpful discussions with O. Kolomyts and financial support from the NATO Science for Peace program (Grant No. NUKR.SFPP 984735).

References

1. A. B. Djuricic, A. M. C. Ng and X. Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.* **34** (2010) 191.
2. S. M. Lukas and L. M. M. D. Judith, *Mater. Today* **10** (2007) 40.
3. U. Ozgur *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
4. K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang and S. J. Young, *J. Alloys Compd.* **479** (2009) 674.
5. M. Suche, S. Chiritoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis and G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* **515** (2006) 551.
6. N. Phuangpornpitak and S. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **1** (2007) 1530.
7. P. Palacios, I. Aguilera and P. Wahn, *Thin Solid Films* **518** (2010) 4568.
8. G. Srinet, P. Varshneya, R. Kumar, V. Sajal, P. K. Kulriyab, M. Knobel and S. K. Sharma, *Ceram. Int.* **39** (2013) 6077.
9. V. Pazhanivelu, A. P. B. Selvadurai and R. Murugaraj, *Mater. Lett.* **151** (2015) 112.
10. R. Youse, F. Jamali-Sheini, A. K. Zak and M. R. Mahmoudian, *Ceram. Int.* **38** (2012) 6295.
11. Z. Y. Zhong and T. Zhang, *Mater. Lett.* **96** (2013) 237.
12. A. Mhamdi, A. Boukhachem, M. Madani, H. Lachheb, K. Boubaker, A. Amlouk and M. Amlouk, *Optik* **124** (2013) 3764.
13. J. Xu, S. Shi, X. Zhang, Y. Wang, M. Zhu and L. Li, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16** (2013) 732.
14. L. Balakrishnan, S. Gowrishankar, P. Premchander and N. Gopalakrishnan, *J. Alloys Compd.* **512** (2012) 235.
15. D. Y. Wang, J. Zhou and G. Liu, *J. Alloys Compd.* **481** (2009) 802.

16. L. Xu, F. Gu, J. Su, Y. Chen, X. Li and X. Wang, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 2942.
17. R. Youse, A. K. Zak and F. Jamali-Sheini, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1371.
18. W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y. H. Xie, K. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang and J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 2498.
19. X. P. Yang, J. G. Lu, H. H. Zhang, Y. Chen, B. T. Kan, J. Zhang, J. Huang, B. Lu, Y. Z. Zhang and Z. Z. Ye, *Chem. Phys. Lett.* **528** (2012) 1620.
20. L. Li, C. X. Shan, B. H. Li, B. Yao, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, Z. Z. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan and Y. M. Lu, *J. Phys. D* **41** (2008) 245402.
21. B. Yao, Y. P. Xie, C. X. Cong, H. J. Zhao, Y. R. Sui, T. Yang and Q. He, *J. Phys. D* **42** (2009) 015407.
22. D. Yu, L. Hu, S. Qiao, H. Zhang, S. E. A. Len, L. K. Len, Q. Fu, X. Chen and K. Sun, *J. Phys. D* **42** (2009) 055110.
23. A. Saaedi, R. Youse, F. Jamali-Sheini, M. Cheraghizade, A. K. Zak and N. M. Huang, *Ceram. Int.* **40** (2014) 4327.
24. M. K. Gupta, N. Sinha and B. Kumar, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 083532.
25. Y. Huang, W. Zhou and P. Wu, *Solid State Commun.* **183** (2014) 31.
26. Y. Wang, J. Piao, G. Xing, Y. Lu, Z. Ao, N. Bao, J. Ding, S. Li and J. Yi, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 11953.
27. S. K. Kim, S. A. Kim, C. H. Lee, H. J. Lee, S. Y. Jeong and C. R. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 419.
28. J. Wu and Y. T. Yang, *Mater. Lett.* **62** (2008) 1899.
29. D. Li, J. F. Huang, L. Y. Cao, H. B. OuYang, J. Y. Li and C. Y. Yao, *Mater. Lett.* **118** (2014) 1720.
30. K. Gupta, N. Sinha, B. K. Singh and B. Kumar, *Mater. Lett.* **64** (2010) 1825.
31. L. Xu, X. Li and J. Yuan, *Superlattice Microstruct.* **44** (2008) 276.
32. G. Shanmuganathan, I. B. S. Banu, S. Krishnan and B. Ranganathan, *J. Alloys Compd.* **562** (2013) 187.
33. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, Technische Universitat Wien (2009), <http://www.wien2k.at>.
34. T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 026405.
35. C. D. Lokhande, A. M. More and J. L. Gunjekar, *J. Alloys Compd.* **486** (2009) 570.
36. B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk and V. Kapustianyk, *J. Alloys Compd.* **481** (2009) 819.
37. Q. H. Li, D. Zhu, W. J. Liu, Y. Liu and X. C. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2922.



The manganese effect on the magnetism and optical properties especially interband transitions of zinc sulphide



D.E. Aimouch^a, S. Meskine^{a,*}, R. Hayn^b, A. Zaoui^c, A. Boukourt^a

^a Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

^b Aix-Marseille Université, IM2NP-CNRS UMR 7334, Campus St. Jérôme, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France

^c Laboratoire de physique computationnelle des matériaux (LPCM), Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria

HIGHLIGHTS

- Determination of the coupling nature between the two impurity manganese J_{dd} .
- Coupling nature between the valence and conduction band and d electrons of the Mn impurities.
- Obtaining the spin polarized optical gap for different concentration of manganese.
- Decrease in the optical gap for the spin up and the increase of the latter for the spin down.
- Identification of the peaks present in the dielectric function diagram.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 April 2016

Accepted 22 July 2016

Available online 25 July 2016

Keywords:

FP-LAPW

ZnS:Mn

Optical properties

Magnetic moments

LSDA+ U

ABSTRACT

The electronic, magnetic and optical properties of Mn doped zinc sulphide (ZnS:Mn) were calculated with the FP-LAPW method by using the LSDA and LSDA+ U approximations. The latter one is shown to be necessary to account for the strong electron correlation in the Mn 3d shell. With the increase of Mn²⁺ concentration, the band gap is decreased for the spin-up channel and increased for the spin-down channel. Furthermore, to calculate the correct exchange couplings $d-d$ and $sp-d$ of Mn-doped ZnS, we have applied the Hubbard U parameter on Mn- d states. The influence of this Hubbard U parameter on the optical, electronic and magnetic properties of ZnS:Mn is investigated. We found that $U=6$ eV gives good results for exchange couplings and optical properties close to the experimental ones. The magnetic coupling between neighboring Mn impurities in ZnS is found to be antiferromagnetic.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Zinc sulphide doped with manganese (denoted ZnS:Mn) attracts currently a lot of attention due to its potential use in optoelectronic and spintronic devices. It belongs to the material class of diluted magnetic semiconductors (DMS) where a certain percentage of cations in classical compound semiconductors are substituted by magnetic ions of transition metals (TM) or rare earth metals (RE). The DMSs maintain good semiconductor properties of the hosts, and at the same time they own the magnetic properties from the randomly distributed magnetic ions. The lattice constant, energy band gap, effective mass of electron and hole, etc. can be adjusted by changing the magnetic ion or the host semiconductor in DMSs. Among them, II–VI semiconductors lead

to much enthusiasm among scientists because of the large direct band gap and high light-emitting efficiency even at room temperature [1,2].

This makes them potential candidates in optical devices, such as blue lasers, optical wave guides, visible light emitting devices, etc. ZnS, one of the typical II–VI semiconductors, has a larger band gap of around 3.72 eV for cubic zinc blende (ZB) and hexagonal wurtzite (WZ) structure, it is more suitable for sensors and photodetectors devices [3,4]. Due to its wide band gap, ZnS has a high index of reflection and high transmittance in the visible range and is particularly suitable as host material for a large variety of dopants.

The chemical similarity between Zn²⁺ and Mn²⁺ facilitates the incorporation of the dopant ion, several studies on ZnS doped with Mn ions are made, is a diluted magnetic semiconductor interesting with both optical and magnetic properties that can be observed when we substitute Zn²⁺ (3d¹⁰) ions in the ZnS mother matrix with magnetic ions Mn²⁺ (3d⁵) [5,6].

* Corresponding author.

E-mail address: said.meskine@gmail.com (S. Meskine).

Since the local magnetic moment of the Mn^{2+} ($3d^5$) ion is nonzero, the $sp-d$ exchange interaction between the $3d$ electrons of Mn^{2+} ions and the conduction electrons arises, as well as the $d-d$ exchange interaction between neighboring Mn^{2+} ions [7,8]. Thus, interesting optical and magnetic properties appear as a strong luminescence in the yellow-orange region, a long emission lifetime, reduction of photoluminescence intensity in the applied magnetic field, and ferromagnetism at room temperature [5,9]. Therefore, this material is very promising for applications in optoelectronics such as luminescence diode, LED, color display, and magneto-optical control devices [10,11]. Moreover, impurity ions doped these materials can influence on the optical transitions [12]. When doped with magnetic ions (such as Mn^{2+}), these materials presented different properties magnetic and magneto-optical properties and provide opportunities for a new field of spintronics [13].

The electronic configurations and the valence electrons which participate in bond formation are the following: for Zn- $3d^{10}4s^2$, for S- $3s^23p^4$, and for Mn- $3d^54s^2$. We consider here Mn impurities which replace Zn in the ZnS crystal (substitutional disorder) and demonstrate that Mn takes the valence +2 (configuration $3d^5$). We show that the LSDA method is not sufficient to obtain the correct electronic structure and the correct exchange integrals and has to be replaced by the LSDA+ U method. In such a way we confirm previous results of exchange couplings in ZnS:Mn by Chanier et al. [14] by using here the FP-LAPW method instead of the FPLO one. But we considerably extend the previous work by considering two different Mn concentrations (6.25%, 12.5%) and by calculating the optical properties (dielectric function, absorption coefficient and refractive index). The total and local magnetic moments of Mn-doped ZnS for the ferromagnetic (FM) phase are calculated. The peak positions in the imaginary part of the dielectric function are found to correspond to well defined interband transitions. That is important to design new optoelectronic devices. In accordance to the experimental work of Ref. [15] we also find that the optical gap increases with the Mn concentration in ZnS.

2. Method of calculation

FP-LAPW method (full-potential linearized augmented-plane wave) [16] and the local spin density approximation LSDA as well as the LSDA+ U method were used to calculate the electronic and optical properties of Mn-doped ZnS. For all calculations, a

supercell of 32 atoms was used: 16 S and 16 Zn of which one or two were replaced by Mn. The $R_{MT}^*K_{max}$ parameter is set to 7.0, where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{MT} the smallest of all MT sphere radii. The muffin-tin radii values of Zn, S and Mn are set to 2.0, 1.8 and 1.6, respectively. We used 1800 K -points in the irreducible Brillouin zone for 6.25% Mn and 200 K -points for 12.5% Mn. The Mn doping on Zn sites was performed by the substitution of Zn atoms by Mn atoms to have the two concentrations of Mn (6.25%, 12.5%). The lattice parameters were obtained as follows: $a=5.3028$ Å, $a=5.3282$ Å and $a=5.3346$ Å for pure ZnS, 6.25%Mn and 12.5%Mn, respectively, thus the lattice parameter is increased with increasing of Mn concentration. Fig. 1 shows the optimized energy as function of volume of ZnS:Mn.

3. Results and discussions

3.1. Electronic properties

In a first step we calculate the nearest neighbor exchange couplings J_{dd} between two Mn ions in dependence on U to compare the FP-LAPW method with the former FPLO data. The Heisenberg Hamiltonian for a localized spin pair is defined by [17]:

$$H = -2J_{dd}S_iS_j,$$

and leads to the following energy difference between the ferromagnetic and antiferromagnetic total energies E_{FM} and E_{AFM} [18]:

$$\Delta E = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} = -\frac{J_{dd}}{2}S_T(S_T+1),$$

where $S_T=5$ is the total magnetic moment of the two localized spins. The energy difference between the FM and AFM arrangement shows the negative sign (see Table 1), which means that two neighboring spins arrange themselves antiferromagnetically. Different values of the Hubbard U parameter lead to a large variation of the exchange constants J_{dd} .

Furthermore, we remark a large coincidence between the FPLO and FP-LAPW methods which justifies the present calculation. The experimental value of J_{dd} for ZnS:Mn is very well known due to magnetization step measurements [19] or neutron scattering [20] to be -1.41 meV or -1.39 meV, respectively. The calculated value for $U=0$ overestimates J_{dd} considerably by a factor of about 4. But for $U=6$ eV we find a good agreement between theory and experiment. Remarkably, for that U value, the FPLO and FP-LAPW codes lead to exactly the same result.

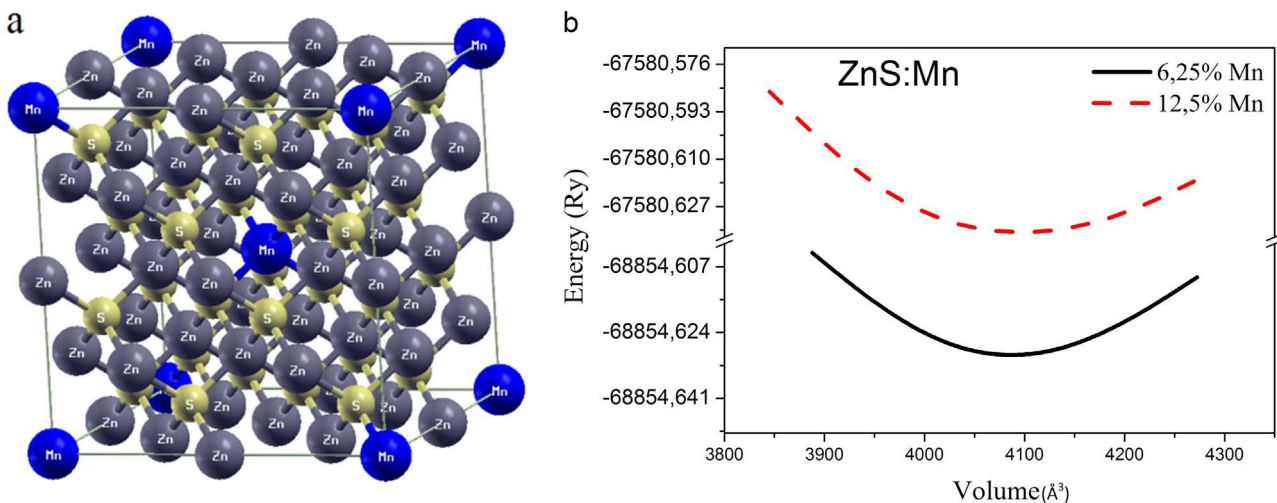


Fig. 1. (a) Cubic structure of ZnS with impurity of manganese, (b) the optimized structure of Mn-doped ZnS for 6.25% Mn and 12.5% Mn.

Table 1

The Hubbard parameter U , the energy difference ΔE between FM and AFM, and the exchange constant J_{dd} compared to previous work of Chanier et al. [14].

Bulk	U (eV)	$2 \Delta E$ (meV)	J_{dd} (meV)	Other work ^a
Zn ₁₄ Mn ₂ S ₁₆	0	−195.02	−6.500	−5.41
	4	−69.77	−2.325	−2.21
	6	−41.75	−1.391	−1.39

^a [14].

Table 2

The sp - d exchange constants $N\alpha$ and $N\beta$ compared to the previous work of Chanier et al. [14].

Bulk	U (eV)	$N\alpha$ (eV)	Other work ^a	$N\beta$ (eV)	Other work ^a
Zn ₁₅ MnS ₁₆	0	0.606	0.180	−4.210	−2.798
	4	0.241	0.126	−2.029	−1.776
	6	0.225	0.106	−1.557	−1.388

^a [14].

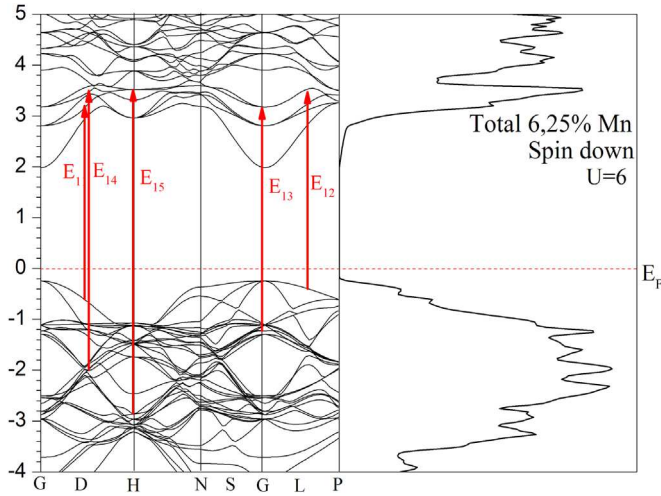


Fig. 2. Density of states and band structure for 6.25% Mn obtained with LSDA+ U method ($U=6$ eV).

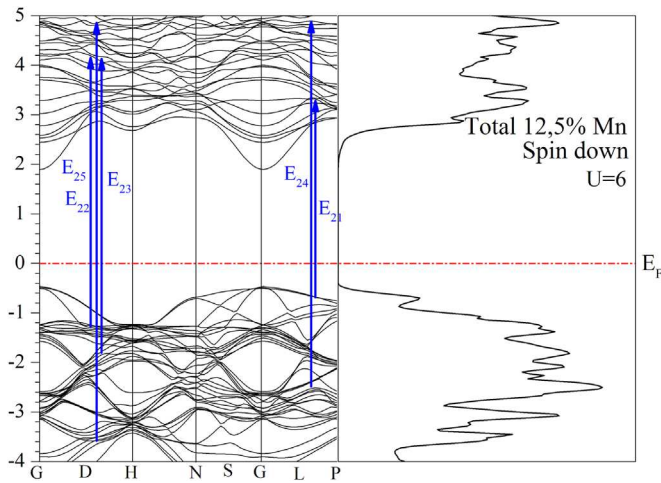


Fig. 3. Density of states and band structure for 12.5% Mn obtained with LSDA+ U method ($U=6$ eV).

Table 2 shows the exchange constants $N\alpha$ and $N\beta$ of the localized Mn moments with the spin of conduction electrons or valence band holes, respectively. These parameters are calculated with the help of the spin exchange splitting energies ΔE_c and ΔE_v ,

Table 3

The band gap deduced from the band structure E_G and the optical gap E_{GO} calculated with $U=6$ eV for the non-magnetic solution (E_G Nm) and for both spin channels of the magnetic solution. The scissor shift was taken to be zero.

Concentration (%)	E_G Nm (eV)	E_{GO} up (eV)	E_G up (eV)	E_{GO} down (eV)	E_G down (eV)
0.00	2.111	2.115	2.113	2.130	2.110
6.25	2.319	1.933	1.946	2.215	2.225
12.5	2.585	1.897	1.829	2.368	2.362

Table 4

The critical points for optical transitions E_{ij} , and their main atomic orbital's of electronic states related to the optical transition of Mn doped ZnS, where E_{11} is the energy transition of the first Mn concentration (6.25%) and the first band. E_{21} is the energy transition of the second Mn concentration (12.5%) and the first band.

Mn%	E_{ij} (eV)	CP energy (eV)	The main atomic orbitals of electronic states	
6.25	E_{11}	3.85	$3p$ -S+ $3d$ -Zn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3p$ -Mn
	E_{12}	4.11	$3p$ -S+ $3d$ -Zn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3d$ -Mn
	E_{13}	4.44	$3p$ -S+ $3d$ -Zn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3p$ -Mn
	E_{14}	5.45	$3p$ -S+ $3d$ -Mn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3d$ -Mn
	E_{15}	6.41	$3p$ -S+ $3d$ -Zn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3d$ -Mn
	E_{21}	3.97	$3p$ -S+ $3d$ -Zn+ $3d$ -Mn	\rightarrow $4s$ -Zn+ $3d$ -Mn
	E_{22}	5.33	$3p$ -S+ $3d$ -Zn+ $3d$ -Mn	\rightarrow $3d$ -Mn
12.5	E_{23}	5.90	$3p$ -S+ $3d$ -Zn+ $3d$ -Mn	\rightarrow $3d$ -Mn
	E_{24}	7.28	$3p$ -S+ $3d$ -Zn+ $3d$ -Mn	\rightarrow $3d$ -Mn+ $3p$ -S
	E_{25}	8.49	$3d$ -Zn+ $3d$ -Mn	\rightarrow $3d$ -Mn+ $3p$ -S

which are defined as $\Delta E_c = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$ and $\Delta E_v = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$ where $E_{c\downarrow}$ and $E_{c\uparrow}$ are the conduction band minimum of minority-spin and the majority-spin direction, respectively. The exchange constants $N\alpha$ and $N\beta$ are calculated as follows [21–23]:

$$N\alpha = \frac{\Delta E_c}{\chi(S)}, \quad N\beta = \frac{\Delta E_v}{\chi(S)}$$

where ΔE_c is the conduction band splitting and ΔE_v is the valence band edge splitting, χ is the TM concentration, and $\langle S \rangle$ is half of magnetization per TM atoms. One observes that the $N\alpha$ values are positive but $N\beta$ values are negative which indicates that the valence band and conduction band behave in a different way during the exchange splitting process.

In general, the FP-LAPW values for $N\alpha$ and for $N\beta$ agree quite well with the FPLO ones. The difference for $N\alpha$ is slightly larger than for $N\beta$ but in all cases the introduction of the Hubbard U parameters improves the agreement between FP-LAPW and FPLO as well as with the experimental values as discussed in detail in [14]. In the rest of the paper the Hubbard U parameter is fixed to $U=6$ eV.

To understand the effect of Mn concentration on the energy band gap of doped ZnS, we have calculated the band structure with Hubbard correction $U=6$ eV which is reported in Figs. 2 and 3. For the spin-down channel, we can see that ZnS:Mn is a direct semi-conductor with valence band top and conduction band bottom both being located at the Γ point of the Brillouin zone (BZ). The values of energy band gaps are reported in Table 3. We compared the gap from the band structure (Figs. 2 and 3) with the gap value estimated from fitting the optical absorption coefficient (as will be discussed in the chapter about optical properties). The differences between both values are small which justifies the estimate from the optical data which is the common procedure in experimental studies. The gap decreases by increasing the Mn concentration for the spin-up channel but it increases for the spin-down channel and the nonmagnetic solution. One can observe new inter-band transitions due to Mn doping which were not

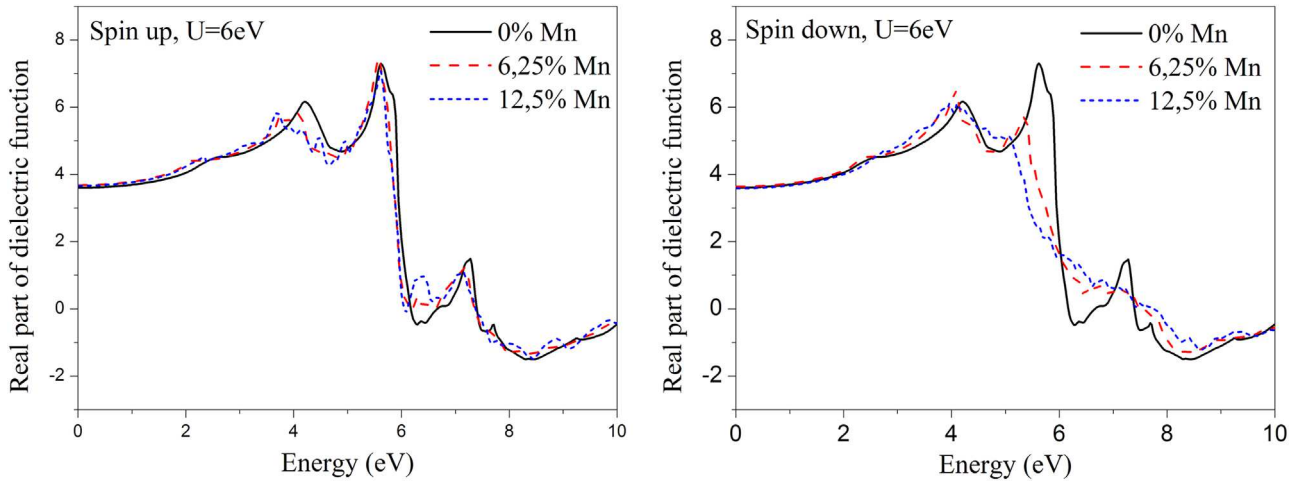


Fig. 4. Real part of dielectric function as function of energy for Mn-doped ZnS: spin-up and spin-dn.

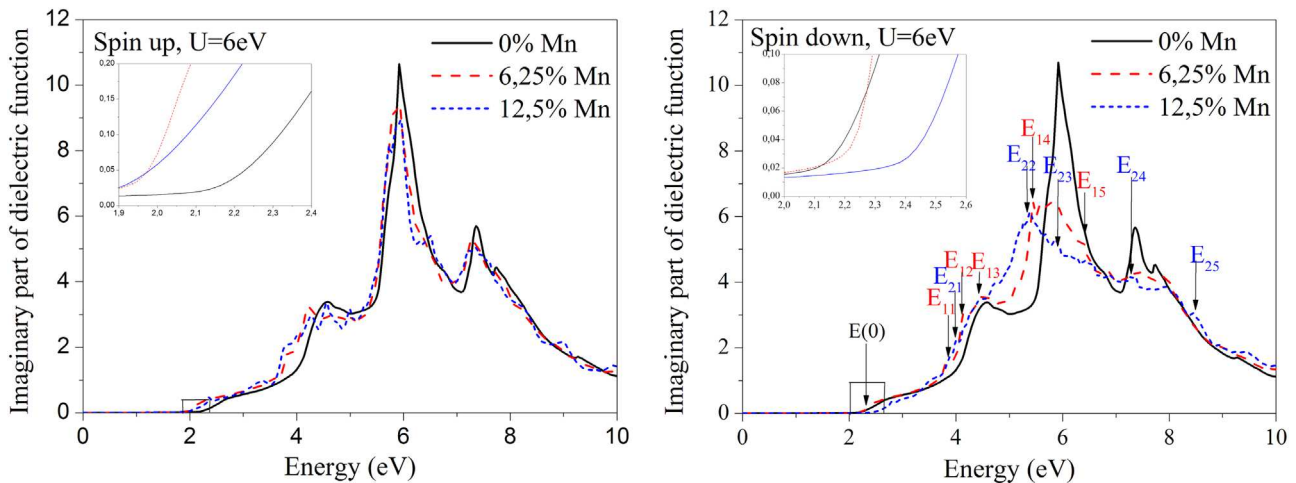


Fig. 5. Imaginary part of dielectric function as function of energy for Mn-doped ZnS: spin-up and spin-down.

Table 5

The total and local magnetic moment of Mn-doped ZnS.

Bulk	U	Mn (μ_B)	Zn (μ_B)	S (μ_B)	μ_{int} (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
$Zn_{15}MnS_{16}$	0	3.968	0.009	0.046	0.664	5.000
	4	4.286	0.006	0.022	0.504	5.003
	6	4.396	0.005	0.014	0.448	5.003
	0	3.995	0.018	0.089	1.318	10.002
$Zn_{14}Mn_2S_{16}$	4	4.299	0.012	0.044	1.013	10.003
	6	4.405	0.010	0.028	0.912	10.000

present for pure ZnS and which are indicated by arrows in Figs. 2 and 3. These transitions are reported in Table 4 in detail. All energy transitions in Table 4 are underestimated by about 1.5 eV as well as the energy gaps (Table 3). That deficiency is related to the DFT approximation, which is well known to underestimate the energy gap. These electronic transitions are related to the optical ones, and will be explained in detail in the section on optical properties.

3.2. Optical and magnetic properties

The real and the imaginary part of the dielectric function are reported in Figs. 4 and 5, respectively. It is well known that the complex dielectric function $\epsilon(\omega)$ is represented as the sum of real

and imaginary part $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. For the spin up channel, the Mn effect on the real part of dielectric function of pure ZnS is clear in the energy range between 3 eV and 5 eV, whereas, the peak of pure ZnS around 4.2 eV slightly decreases in intensity and is shifted to lower energy by doping with Mn impurities. For the spin down channel, the Mn effect on ZnS:Mn is visible in the energy range between 4 eV and 7.6 eV, whereas, the transition peak around 7.3 eV of pure ZnS disappeared by doping with Mn impurities. The transition peak around 5.7 eV of pure ZnS is shifted to lower energies. These different optical transition peaks depend on the polarization in spin. In case of imaginary part (see Fig. 4), the energy of calculated critical points are indicated by vertical arrows, they are related to electronic transition found previously from the band structure (Figs. 2 and 3). As seen in Fig. 5, the dielectric function spectra of ZnS:Mn are predominately formed by inter-band optical transitions between the valence and conduction band states laying at Γ -H and Γ -P.

The total and local magnetic moments of Mn-doped ZnS are shown in Table 5. It can be seen that the magnetic moment comes mainly from the Mn element, while the magnetic moment of Mn is increased by increasing the Mn concentration. In addition, the induced magnetic moment of neighboring S atoms is larger than that of Zn, and this is due to the strong p - d exchange coupling between $3d$ -Mn states and $2p$ -S states. Moreover, the addition of the Coulomb interaction enhances the local magnetic moment that is induced by Mn dopants.

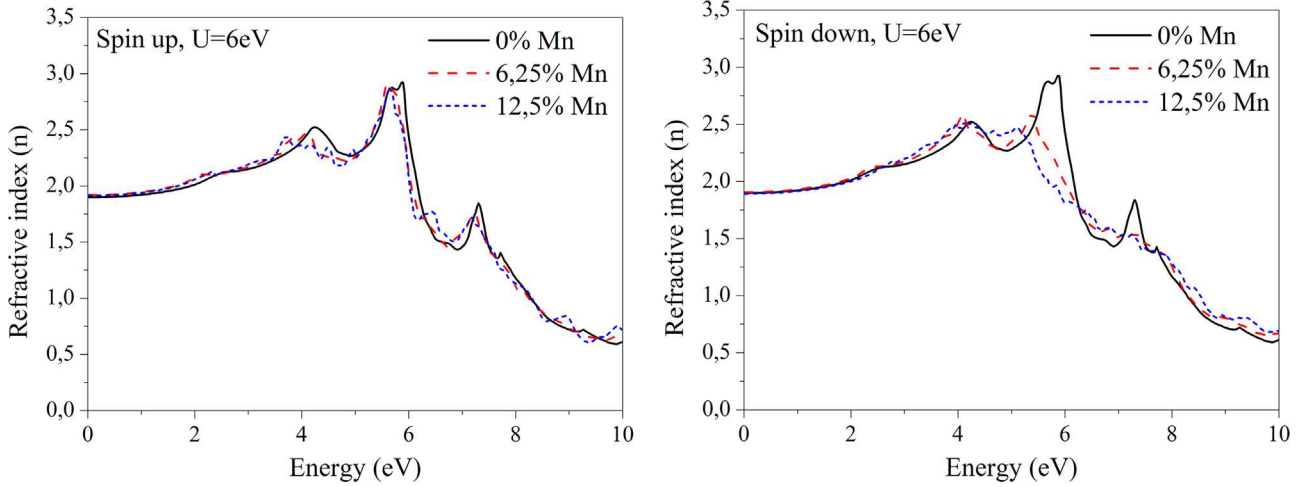


Fig. 6. Refractive index as function of energy for Mn-doped ZnS: spin-up and spin-down.

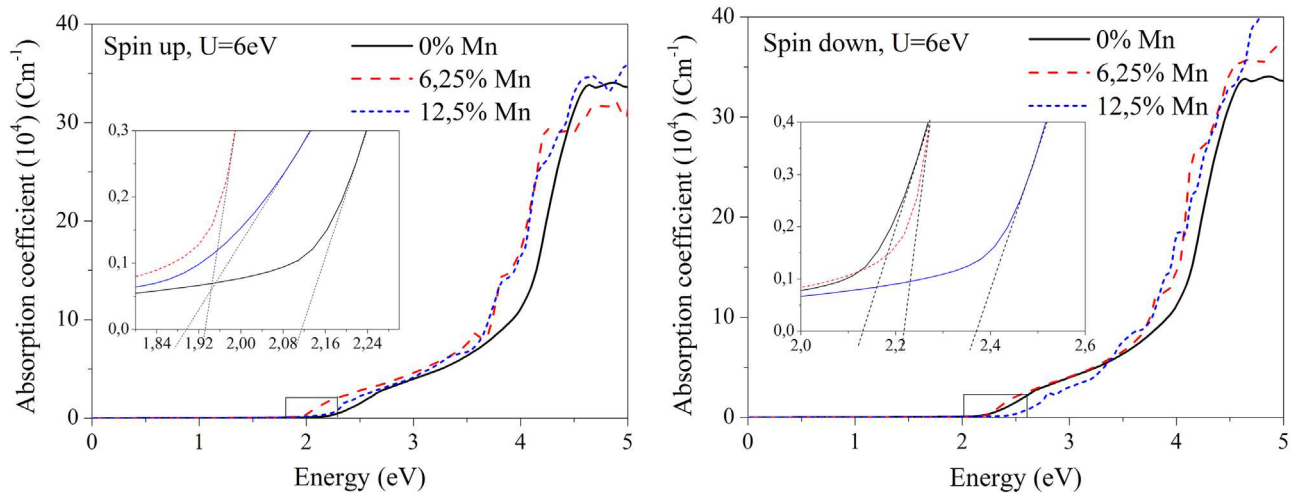


Fig. 7. Absorption coefficient as function of energy for Mn-doped ZnS: spin-up and spin-down.

Next, we present the refractive index of ZnS:Mn in Fig. 6. As it is well known, the refractive index is linked to the real part of dielectric function as follows:

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

It can be seen that there is nearly no change due to Mn impurities for the spin up direction of the refractive index. For spin up, the main peak at 5.6 eV presents the same refractive index of $n=2.9$ for doped and undoped ZnS. It means that there is almost no effect of Mn on this energy transition. For the spin down channel, the main peaks of the refractive index are located at $n=2.9, 2.7, 2.5$ related to the energies 5.7 eV, 5.4 eV, 5 eV for the pure ZnS, 6.25% and 12.5% of Mn concentration, respectively. So, the refractive index decreases and is shifted to lower energy by doping with Mn impurities.

The absorption coefficient of Mn-doped ZnS for both spin channels is shown in Fig. 7. It is noticed that the absorption coefficient is linked to the imaginary part of dielectric function; it is given by the following relationship:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega),$$

where $K(\omega)$ is the extension coefficient. The optical energy band gaps are estimated by the linear fits shown in the insets and given

in Table 1. As already noted, the absorption coefficient is shifted to lower energies for spin up but to higher energies for spin down and the nonmagnetic case. The latter tendency agrees well with the experimental work [15] where it was clearly shown that the optical band gap increases with the Mn concentration.

4. Conclusion

Our study gives an answer to the question how an increase of the Mn concentration influences the electronic and optical properties of ZnS:Mn. For that purpose we investigated by ab-initio calculations supercells of ZnS with Mn concentrations of 6.25% and 12.5%. We found three principal results: (i) an increase of the lattice constant with increasing Mn concentration as well as (ii) an increase of the gap and (iii) characteristic changes in the interband transitions due to Mn-doping as visible in the optical data. The increase in the gap value for the nonmagnetic solution coincides with experimental observations for a nonmagnetic system [15]. If one would succeed in measuring the gap separately for spin up and spin down in ferromagnetically ordered ZnS:Mn, we predict that the gap should decrease for spin up (majority spin) but increase for spin down (minority spin).

We performed all relevant calculations with the LSDA+U functional and $U=6$ eV. In agreement with former work [14] we found that $U=6$ eV is necessary to account for the correct,

experimentally known values of d – d exchange J_{dd} between nearest neighbor Mn impurities as well as the sp – d exchanges $N\alpha$ and $N\beta$. The Mn exchange J_{dd} was found to be antiferromagnetic as in experiment.

In analyzing in detail the imaginary part of the dielectric function, the density of states, and the bandstructure, we could locate all relevant peaks in the dielectric function to well-defined interband transitions. Moreover, the absorption coefficient is shifted to lower energies for spin-up (red shift) and to higher energies for spin-down (blue shift) by increasing the Mn concentration. That property makes our compound a promising material for optoelectronic devices.

Acknowledgment

Support from the NATO project SFP 984735 is gratefully acknowledged.

References

- [1] A.H. Reshak, I.V. Kityk, R. Khenata, S. Auluck, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 6737.
- [2] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 29.
- [3] A.N. Singh, L.R. Aghumani Singh, S.N. Singh, S.B. Singh, *Int. J. Lumin. Appl.* 3 (64) (2013).
- [4] R.K. Chandrakar, R.N. Baghel, V.K. Chandra, B.P. Chandra, *Superlattices Microstruct.* 86 (2015) 256.
- [5] W.Q. Peng, S.C. Qu, G.W. Cong, X.Q. Zhang, Z.G. Wang, *J. Cryst. Growth* 282 (2005) 179.
- [6] I. Sarkar, M.K. Sanyal, S. Takeyama, S. Kar, H. Hirayama, H. Mino, et al., *Phys. Rev.* 79 (2009) 054410.
- [7] A. Twardowski, T. Dietl, M. Demianiuk, *Solid State Commun.* 48 (10) (1983) 845.
- [8] S. Sapra, J. Nanda, A. Anand, S.V. Bhat, D.D. Sarma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003) 392.
- [9] A.A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 15997.
- [10] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 416.
- [11] J.-S. Hu, L.-L. Ren, Y.-G. Guo, H.-P. Liang, A.-M. Cao, L.-J. Wan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1269.
- [12] W. Peng, G. Cong, S. Qu, Z. Wang, *Opt. Mater.* 29 (2006) 313.
- [13] D. Awschalom, J. Kikkawa, *Phys. Today* 52 (1999) 33.
- [14] T. Chanier, F. Virot, R. Hayn, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205204.
- [15] R.K. Chandrakar, R.N. Baghel, V.K. Chandra, B.P. Chandra, *Superlattices Microstruct.* 86 (2015) 256.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, 2009 WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Wien: Technische Universitat Wien. (< <http://www.wien2k.at> >).
- [17] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, *Phys. Rev.* B57 (1998) R2037.
- [18] K. Olejnik, M.H.S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, T. Jungwirth, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 054403.
- [19] Y. Shapira, V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 8.
- [20] T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne, J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 3587.
- [21] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165206.
- [22] C. Echeverria-Arrondo, J. Perez-Conde, A. Ayuela, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205419.
- [23] H. Raebiger, A. Ayuela, R.M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) L457.

Electronic and optical properties of transition metals doped ZnS: first principles study

D. E. AIMOUCHE^{a*}, S. MESKINE^a, A. ZAOU^b, A. BOUKORTT^a

^aLaboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

^bLaboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria.

Electronic and optical properties of TM-doped zinc sulphide (TM=Ti, Co, Ni) were calculated with the FP-LAPW method by using the LSDA and LSDA+ U approximations. In this study, we used the cubic structure of ZnS doped with a 6.25% concentration of transition metals. Our computed electronic band structure and density of states show the semiconducting behavior of TM-doped ZnS. We found $U=10$ eV the adequate value to obtain the filled d - eg states of titanium, and Ti doped ZnS acts as a semiconductor compound. $U=3.3$ eV applied to Co $3d$ states gives good results for exchange couplings close to the previous work, and Co doped ZnS shows a semiconducting behavior. $U=6.4$ eV is applied to nickel $3d$ states, and Ni doped ZnS keeps its half-metallic character compared to the calculation without Hubbard. In contrast, we used the Jahn Teller effect to break up the Ni- $d-t2g$ level lying around the Fermi level, and Ni doped ZnS changed to semiconductor compound. Furthermore, the optical properties such as the real and imaginary part of dielectric function and the absorption coefficients show new transition peaks after doping ZnS with TM impurity. The energy band gap of ZnS was found to be decreased by doping with transition metal impurity. That tendency agrees well with the available experimental data.

(Received March 2, 2016; accepted November 25, 2016)

Keywords: Optoelectronic, Magnetic, Half-metallic, LSDA+ U

1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMSs) and half-metal behaviors in $3d$ transition metals doped II-IV semiconductors have attracted much attention recently as potential candidates for use in spintronics applications and magneto-optics based devices, DMSs are semiconductors in which some cations can be substituted by the transition metals (TM) ions. However, Zinc Sulphide (ZnS) is II-VI group semiconductor with a large direct band gap in the near UV region. The wide band gap of the material makes it suitable for use in optoelectronic devices. ZnS was doped with different compounds in previous experimental works, such as, cadmium and manganese (Cd/Mn) [1], copper (Cu) [2], chromium (Cr) [3], cobalt (Co) [4] Iron (Fe)[5]. It has been reported for these impurities a good enhancement on the optical properties of compounds. Furthermore, there are theoretical works on transition metal doped ZnS such as nickel (Ni) [6], manganese (Mn) [7], cobalt (Co) [8], titanium (Ti) [9]. These transition metals change the electronic and optical properties of ZnS to achieve a good conception of optoelectronics devices. ZnS was used for different applications such as light-emitting diodes (LEDs), electroluminescence devices, sensors, lasers, solar cells etc. Generally, magnetic moment originates from $3d$ orbital of transition metals. Accordingly, it was possible to study the spin-phenomenon of semiconductor alloys. Y. Chen et al [9]

reported that the magnetic moment comes mainly from spin polarized Ti atoms in ZnS. However, M.S. Akhtar et al. studied the Fe doped ZnS and the result indicates that the compound may be a promising half-metallic ferromagnetic material [5].

In this paper, we present the electronic structure of TM-doped ZnS to show the magnetic behavior of these compounds. We calculate the exchange couplings N_α and N_β to study the interaction between d -TM states and valence/conduction band of the host material. We check Hubbard U correction on the splitting of TM- $3d$ band. Furthermore, we present the optical properties of TM-doped ZnS such as the real part and the imaginary part of dielectric function, and the absorption coefficient. Our objectives in this work is to investigate the effect of TM doping on the optical properties such as optical transitions that provide information on emissions or absorption energy for various applications in the optoelectronics field, which will be explained in details.

2. Method of calculation

The Density Functional Theory (DFT) with Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) and Local Spin density Approximation (LSDA) are used to calculate the electronic and optical properties of TM-doped ZnS. 3. We used the Hubbard parameter $U=6$ eV

applied to titanium $3d$ states [10]. The Hubbard $U=3.3$ eV and $U=6.4$ eV is applied to cobalt $3d$ states and nickel $3d$ states, respectively, taken from [11]. The optimized cubic structure of ZnS is containing 32 atoms, 16 atoms of Zn and 16 atoms of S. The $R_{MT} \cdot K_{max}$ is set to 7.0, where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{MT} the smallest of all MT sphere radii. The Muffin-tin radii of Zn and S are 2.0, 1.8, respectively. We use 800 K-point in the irreducible Brillouin zone for TM concentration of 6.25% (6.25% TM). The TM doping on ZnS was performed by the substitution of one Zn atom by one TM atom. Therefore, the lattice parameter was obtained as follow $a=5.303\text{\AA}$, 5.340\AA , 5.290\AA , and $a=5.288\text{\AA}$, for pure ZnS, ZnS:Ti, ZnS:Co, and ZnS:Ni respectively. The lattice parameter of pure ZnS is in a good agreement with the other theoretical work [12] and experimental work [13]. However, it increases by doping with Ti element and it decreases by doping with Co and Ni elements, due to the larger ionic radius of Ti (1\AA) and smaller ionic radius of Co (0.79\AA) and Ni (0.83\AA) compared to that of Zn (0.88\AA) [13,14] (see in Fig. 1). Thus, the optimized energy as function of volume of TM-doped ZnS is presented in Fig. 2.

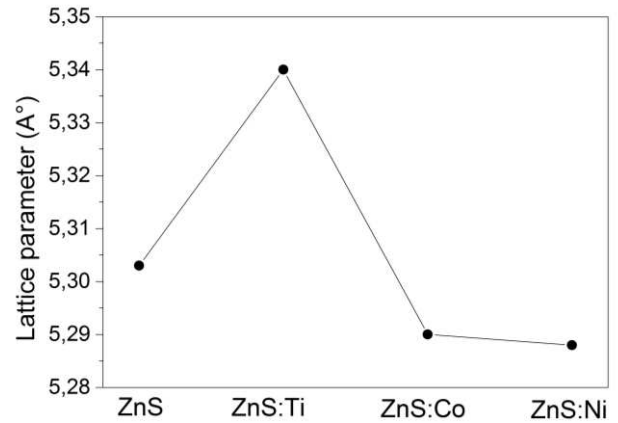


Fig. 1. The optimized lattice parameter of TM-doped ZnS

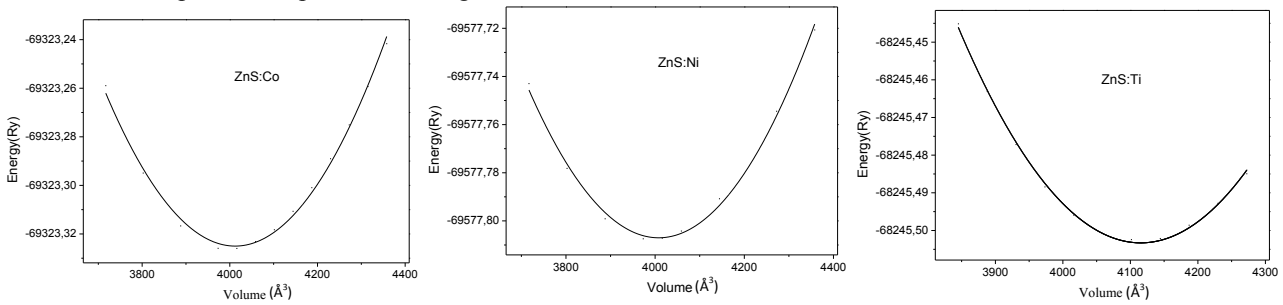


Fig. 2. The optimized energy of TM-doped ZnS

3. Results and discussions

3.1. Electronic properties

We present in Fig. 3. the spin-polarized band structure of TM-doped ZnS for spin up and spin down orientations. The conduction band minimum (CBM) and the valence band maximum (VBM) occur at gamma point of Brillouin zone, and this is good for optical properties. For LSDA calculation, both compound ZnS:Co and ZnS:Ni have half-metallic character. The other theoretical works show the same phenomenon using ab-initio calculations, where Co-doped ZnS was found to be half-metallic with minority spin being semiconducting and majority spin being metallic [15]. Xie *et al* [16] found the half metallic characteristic of Ni-doped ZnS with the majority spin being semi-conducting and the minority spin being metallic as it is confirmed by our calculations. This half-metallicity of both compounds induces $3.0\mu_B$ and $2.0\mu_B$ total magnetic moment for ZnS:Co and ZnS:Ni respectively, which comes mainly from Co and Ni elements (see in table 2). The spin polarization of conduction carriers indicates that Co and Ni doped ZnS

can be candidate for spin injection process [17,18]. On the other hand, for ZnS:Ti, the conduction band crosses the Fermi level for spin up channel, which indicates the metallic behavior, while the insulator character is presented in spin down channel, which means that ZnS:Ti have half-metallic character. The d - eg states around the Fermi level is partially filled, which is probably wrong corresponding to the spin configuration of Ti shown in Fig. 5. Thus, we found $U=10$ eV the adequate value to correct that deficiency and obtain the filled Ti- d - eg states (see in the bottom of Fig. 3.) Y. Chen *et al* [9] performed the calculation without Hubbard parameter and showed the Fermi level within Ti impurity bands, which found to be merged with the conduction band at higher carrier concentration. Moreover, we found that ZnS:Ni keeps its half-metallicity after introducing Hubbard parameter. In contrast, we used the Jahn-Teller effect within LSDA+ U functional (LSDA+ U + JT) to break up the d - $t2g$ lying around the Fermi level, subsequently, Ni doped ZnS change to semiconductor compound. A Jahn-Teller distortion which breaks cubic symmetry removed the degeneracy of the $t2g$ level.

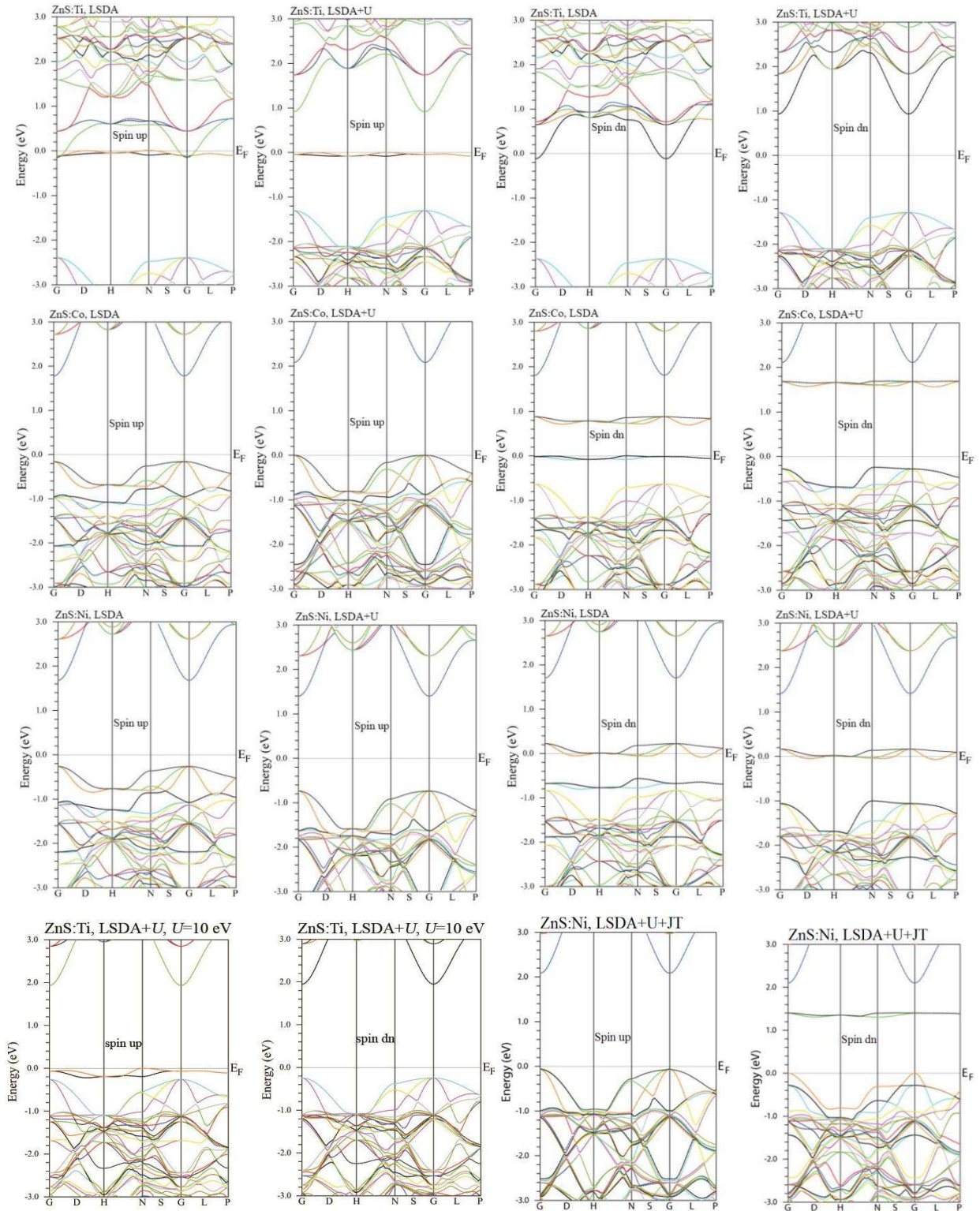


Fig. 3. The band structure of TM-doped ZnS with and without Hubbard correction plus Jahn Teller effect applied on ZnS:Ni

For ZnS:Co, the minority spin is being semiconducting when U term is added, maybe due to the Hubbard U correction applied to 3d-states of Cobalt.

The total and partial densities of states of TM-doped ZnS are depicted in Fig. 4. We correct the standard DFT LSDA Hamiltonian with an additional Hubbard interaction

term (LSDA+ U) [19]. LSDA calculation shows that TM-doped ZnS exhibit a half-metallic behavior by spin polarization around the Fermi level. From Fig. 4, we see that the transition metals introduce some energy levels in the band gap of the host material, these energy levels are dominated by 3d states of TM, and it proves certainly the

change in optoelectronic properties of the compounds. For ZnS:Ti, we see some levels of Ti impurity close to the minimum conduction band, which means that we have n-type doped material, and Ti dopants acts as donor in ZnS, which is confirmed by the other theoretical work [9]. Therefore, for ZnS:Co and ZnS:Ni, there are some energy levels of Co impurity close to the valence band maximum, which means that we have p-type doped material. The three transition metals show a spin polarization

phenomenon. For ZnS:Ti, the whole system have a half-metallic behavior, which was found in the band structure presentation. For ZnS:Co and ZnS:Ni compounds, it can be seen an appearance of an intra-band energy in spin down around Fermi level due to the transition metals elements. Both materials have a metallic character for spin down and an insulating character for spin up channel, which means that both compounds have half-metallic behavior.

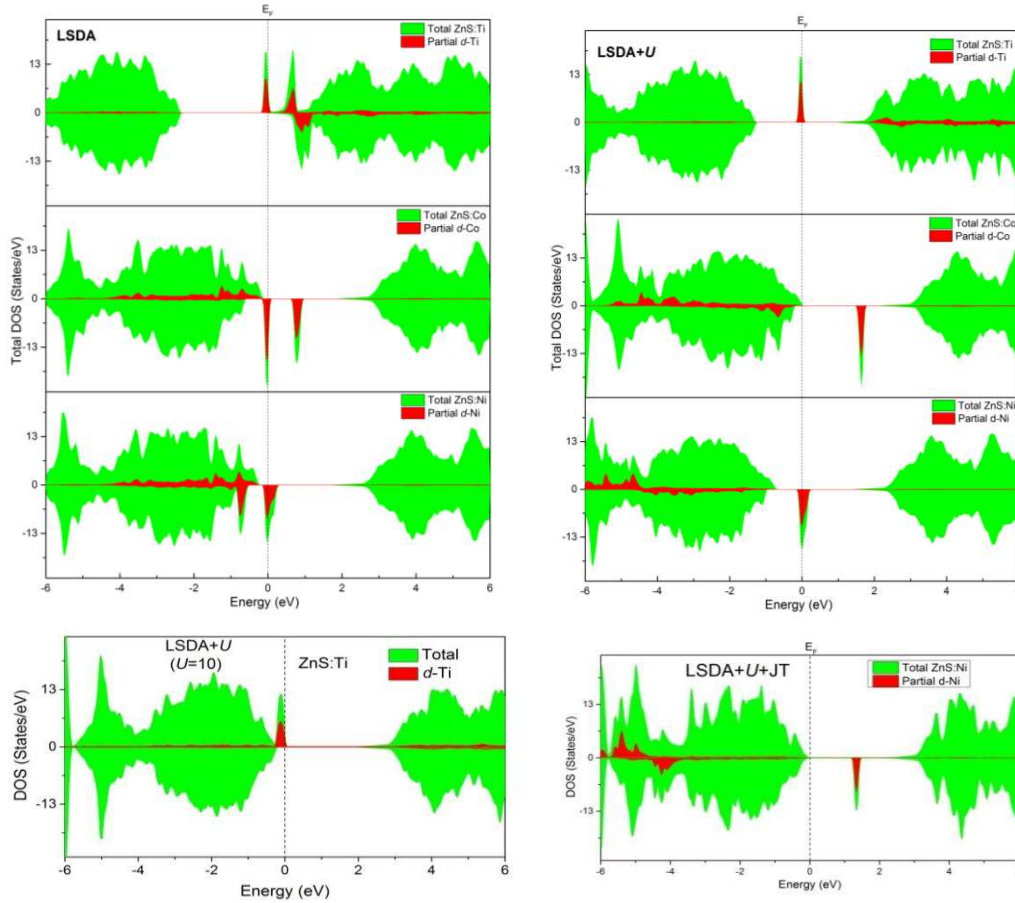


Fig. 4. Total and partial densities of states of TM-doped ZnS within LSDA and LSDA+U plus Jahn Teller effect applied on ZnS:Ni

In contrast, LSDA+U calculation is reported in the right side of Fig. 4. For ZnS:Ti, the valence band is shifted to the higher energy and breakup of the peak found previously in spin up channel around 1eV, but the second nearest peak remains around the Fermi level, which means that the compound remains its half-metallic behavior, which not corresponds to the spin configuration of $3d$ -Ti, where the d - eg level is completely filled. Thus, as it was explained by the band structure, $U=10$ eV was found sufficient to correct that deficiency. Moreover, for ZnS:Co, the valence band in spin down is shifted to the lower energy and breakup of the peak found previously around Fermi level, and the material became semiconductor as pure ZnS. While, ZnS:Ni acts as a semiconductor by inclusion of the Jahn-Teller effect. Furthermore, we understand the interaction between the magnetic moment created by TM impurities and the spin

of valence band using the following Hamiltonian equation [20]:

$$\hat{H} = N_{\beta} \sum_i S_i s_i \quad (1)$$

where N is the number of cations per volume, S_i is the spin operator of impurities, and s_i is the local spin operator of the valence band. The same Hamiltonian is for N_{α} . In addition, we calculated the values of spin exchange splitting energy ΔE_c and ΔE_v which are defined as $\Delta E_c = E_{c\downarrow} - E_{c\uparrow}$ and $\Delta E_v = E_{v\downarrow} - E_{v\uparrow}$ where $E_{c\downarrow}$ and $E_{c\uparrow}$ are the minimum conduction band of the minority-spin and the minimum conduction band of the majority-spin respectively.

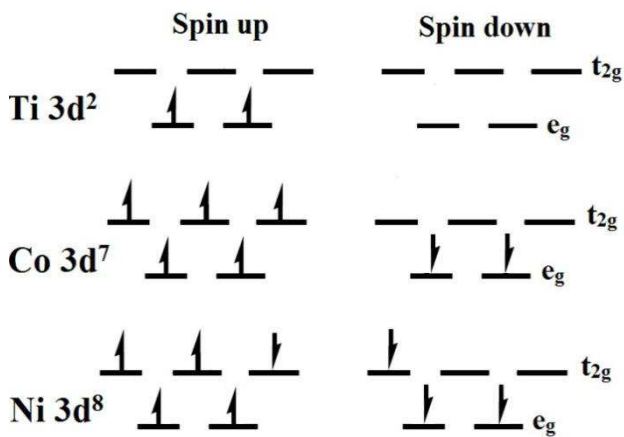


Fig. 5. The spin configuration of 3d-TM in the tetrahedral site

Tab 1. The energy valence band difference (ΔE_v), the energy conduction band difference (ΔE_c), and the sp - d exchange constant N_α and N_β .

		Ti	Co	Ni
ΔE_v (eV)	LSDA	0.026	-0.472	-0.556
	LSDA+U	0.020	-0.247	-0.327
	U=10 eV	0.012	-	-
	LSDA+U+JT	-	-	0.574
ΔE_c (eV)	LSDA	0.025	0.029	0.023
	LSDA+U	0.019	0.025	0.017
	U=10 eV	0.016	-	-
	LSDA+U+JT	-	-	-0.684
N_β (eV)	LSDA	0.416	-5.035	-8.896
	LSDA+U	0.320	-2.635	-5.232
	U=10 eV	0.193	-	-
	LSDA+U+JT	-	-	9.182
	Other work	-	-2.64 ^a	-
Other work	0.8 ^b	-2.2 ^b	-6.0 ^b	
N_α (eV)	LSDA	0.400	0.309	0.368
	LSDA+U	0.304	0.267	0.272
	U=10 eV	0.251	-	-
	LSDA+U+JT	-	-	-10.946
Other work	-	0.21 ^a	-	

^a [24]

^b [25]

The values of ΔE_c and ΔE_v are in table1. In addition, we calculated the p - d exchange constant N_β , which is the interaction between the valence band and $3d$ -states of the magnetic elements using the following formulas [21-23]:

$$N_\alpha = \frac{\Delta E_c}{x(S)} \quad (2)$$

$$N_\alpha = \frac{\Delta E_v}{x(S)} \quad (3)$$

where ΔE_c is the conduction band edge splitting and ΔE_v is the valence band edge splitting, x is the TM concentration,

and $\langle S \rangle$ is the half of magnetization per TM atoms. The calculated values of N_α and N_β for TM-doped ZnS are given in Table 1. For ZnS:Ti, we see that N_β and N_α values are positive, which means that the conduction band and the valence band states are behaving in the same manner, with ferromagnetic interaction between the doped holes-electrons and $3d$ states of Ti element. The ferromagnetic coupling in Ti-doped ZnS was explained in terms of p - d hybridization mechanism [9, 26]. The p - d exchange couplings of ZnS:Ti is in a good agreement with the previous work [25]. Furthermore, the N_β values of ZnS:Co and ZnS:Ni compounds are negative, while N_α values are positive. The negative values of N_β indicate the antiferromagnetic exchange interaction between the valence band states and $3d$ -band states of impurity. In this case, the effective potential for minority spin is more attractive than that of majority spin. The p - d hybridization in $3d$ -Co or $3d$ -Ni and $2p$ -S leads to the super-exchange interaction. This super-exchange mechanism is responsible for inducing anti-ferromagnetism in doped ZnS. By the other hand, it is clear that N_β values increased, and N_α values decreased by adding Hubbard parameter (see in table1). However, the exchange couplings of Co-doped ZnS agree well with the previous theoretical work [24]. The N_β value of Ni-doped ZnS also is in a good agreement with the previous theoretical work [25].

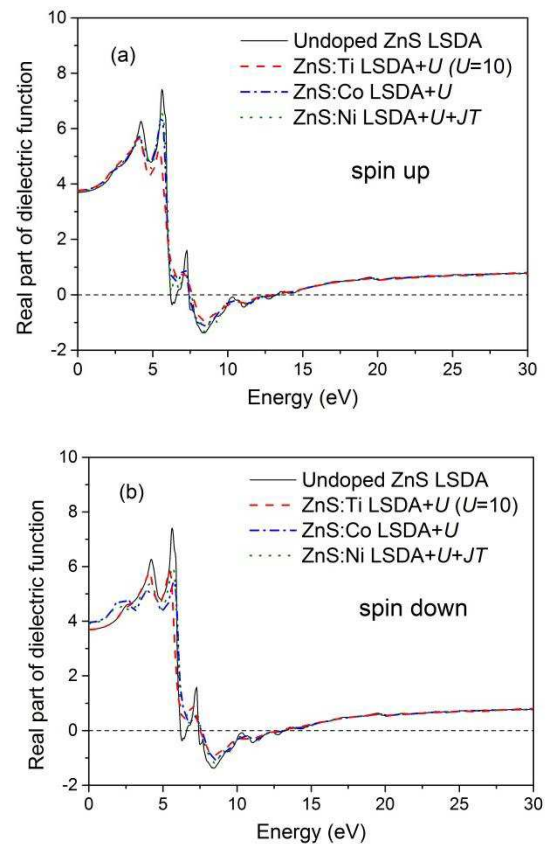


Fig. 6. The real part of dielectric function of TM-doped ZnS for (a) spin up and (b) spin down channels

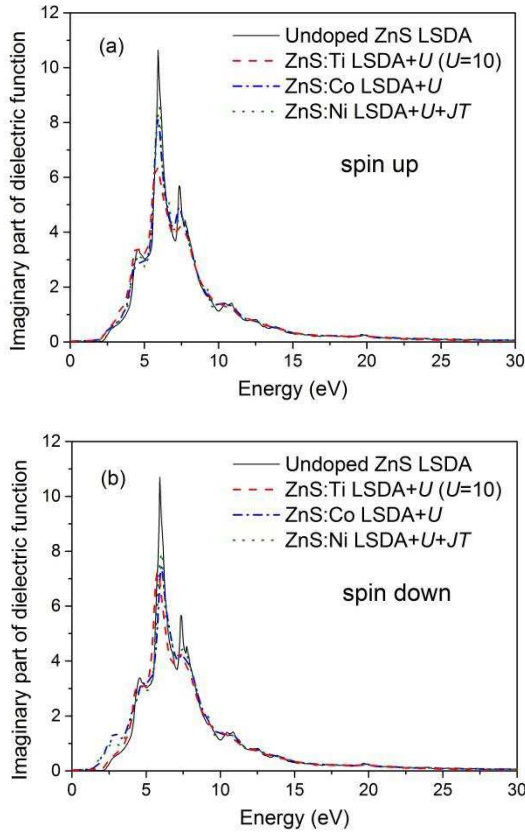


Fig. 7. The imaginary part of dielectric function of TM-doped ZnS for (a) spin up and (b) spin down channels

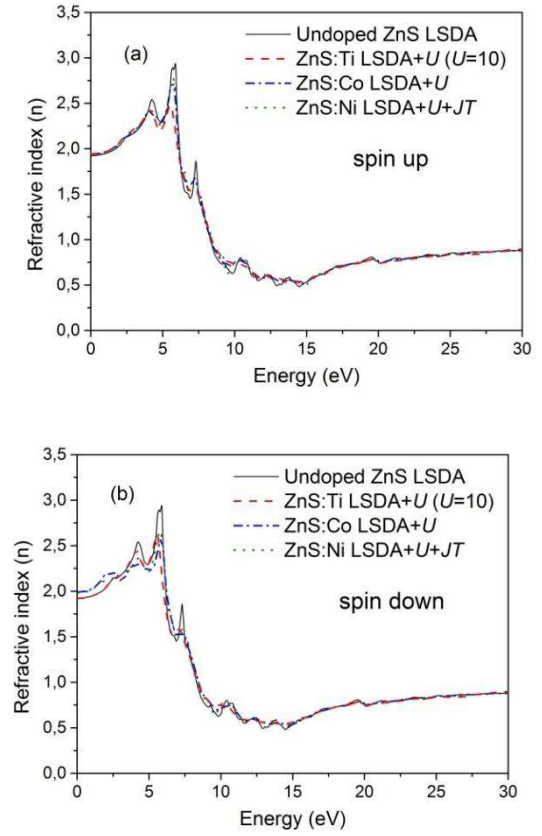


Fig. 8. The refractive index of TM-doped ZnS for (a) spin up and (b) spin down channels

Table 2. The total magnetic moment μ_{tot} , the local magnetic moment TM, and the energy band gap E_g of ZnS:TM calculated with LSDA and LSDA+U.

	Method	μ_{tot} (μ_B)	TM (μ_B)	μ_{int} (μ_B)
Ti	LSDA+U $U=10$ eV	2.001	1.581	0.359
Co	LSDA+U $U=3.3$ eV	3.000	2.363	0.330
Ni	LSDA+U+JT $U=6.4$ eV	1.998	1.609	0.172

3.2. Optical properties

The calculated magnetic moment of TM-doped ZnS is presented in Tab. 2. It is noticed that the total magnetic moment is dominated by the magnetic elements (Ti, Co, Ni). We can see that the local magnetic moment of the transition metals increased when U term is added. Furthermore, we present in Fig. 10. the plot of $(\alpha^*h\nu)^2$ as function of energy to obtain the optical band gaps values of transition metals doped ZnS measurable by extrapolating the straight line to the $\alpha=0$. The optical band gap of TM-doped ZnS for the non-magnetic solution is presented in Tab. 3. The optical band gap values are 2.110 eV, 2.028 eV, 1.766 eV and 1.603 eV for undoped ZnS, ZnS:Ti, ZnS,Co and ZnS:Ni, respectively. It is noticed that the non-magnetic optical band gaps of ZnS decreases by doping with transition metals impurities compared to the pure ZnS (2.110eV).

That tendency agrees well with the available experimental data. However, in other experimental work, the gap was found to be decreased with increasing the concentration of Co in the host material ZnS [27]. The energy of the experimental gap Ni doped ZnS decreases with the increase of Ni concentration [28]. The energy gap of Ti doped ZnS also decreases with the incorporation of Ti in ZnS [29].

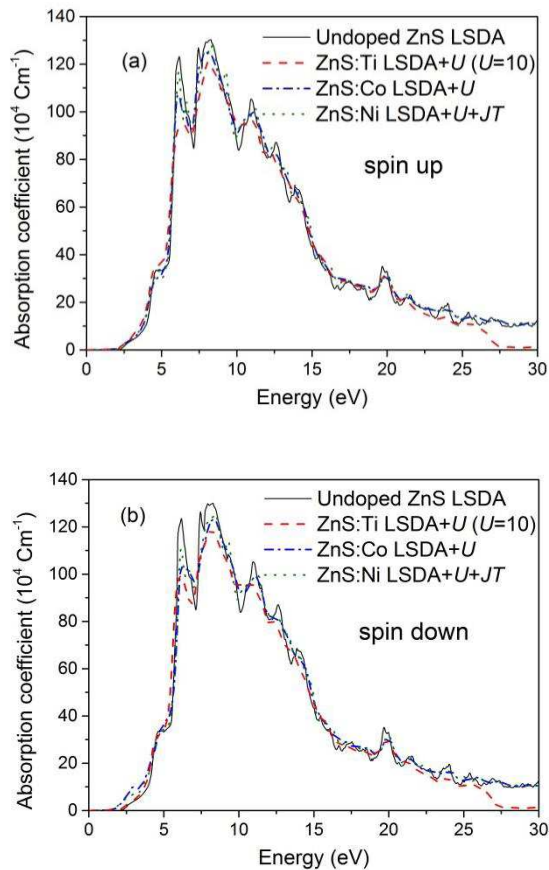


Fig. 9. The absorption coefficient of TM-doped ZnS for (a) spin up and (b) spin down channels

Tab. 3 The non-magnetic optical band gap of TM-doped ZnS (E_{OG}).

ZnS:TM	Method	E_{OG} (eV) non-magnetic
Undoped ZnS	LSDA	2.110
ZnS:Ti	LSDA+U U=10 eV	2.028
ZnS:Co	LSDA+U U=3.3 eV	1.766
ZnS:Ni	LSDA+U+JT U=6.4 eV	1.603

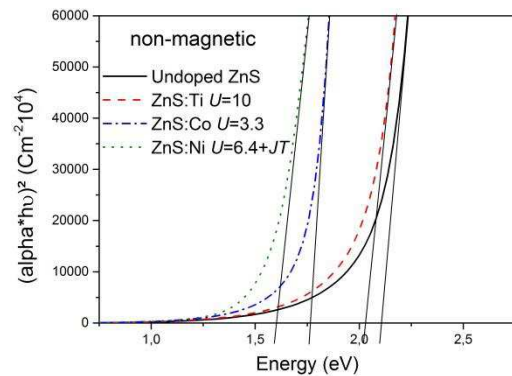


Fig. 10. $(\alpha \cdot hu)^2$ versus energy to calculate the energy band gaps of TM-doped ZnS

The optical parameters are important for the performance of new devices, especially for optoelectronics applications, renewable energy and solar cell technologies. The transition metals are one of the most effective dopant to tune optical, magnetic properties due to their abundant electron states. However, we calculate the dielectric constant $\epsilon(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of TM doped ZnS. We use the dielectric function to explain the linear response of these optical parameters to electromagnetic radiation, which is defined as $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. The real part of dielectric function is reported in Fig. 6.a, in spin up, there are two localized peaks for pure ZnS at 4.19 eV and 5.60 eV. These peaks come mainly from the transition between S-3p of the valence band and Zn-4s of conduction band. While, the localized peak of pure ZnS at 5.87 eV disappeared after doping with TM impurity. Moreover, it is obvious that ZnS:Co and ZnS:Ni behave in the same way, maybe due to the nearest atomic number of Co ($3d^7 4s^2$) and Ni ($3d^8 4s^2$). Furthermore, the peak at 4.19 eV of pure ZnS was subdivided to two peaks, due to Ti dopant. The difference of spin polarization of the transition metals in the energy range between 0 eV to 6 eV allows a good conception of magneto-optics devices. The spin down channel of the real part of dielectric function is reported in Fig. 5.b. It can be seen that the material behaves differently to spin up. The peak localized at 4.19 eV is shifted to the lower energy for ZnS:Ti because the material is a n-type one. In addition, the $\epsilon_1(\omega)$ is negative between 7.43 eV to 13.16 eV. It is negative for pure ZnS and positive for TM-doped ZnS between 6.14 eV to 6.64 eV. The positive value of dielectric function means that photons propagate through the compound and when the dielectric function is negative, the electromagnetic wave is damped. Therefore, the imaginary part of dielectric function is reported in Fig. 7. In spin up, the main peak is at 6 eV and decreases by doping with transition metals. In spin down, the imaginary part of dielectric function behaves differently to spin up. Some intra-band transition are in the energy range between 0 eV and 3 eV which are explained by the electronic

transition found previously in the density of states. Therefore, it is noticed that the refractive index is linked to the real part of dielectric function. Fig. 8. shows the refractive index of TM doped ZnS in both spin directions. In spin up, the static refractive index $n(0)$ is 1.92, 1.93, 1.94, 1.94 for pure ZnS, ZnS:Ni, ZnS:Ti and ZnS:Co respectively. While, in spin down, $n(0)$ =1.92, 1.92, 1.98 and 1.99 for pure ZnS:Ti, undoped ZnS, ZnS:Ni and ZnS:Co respectively. However, the static refractive index $n(0)$ of spin up is similar to that of spin down for undoped ZnS, while, it is different for doped ZnS. Furthermore, The absorption coefficient of TM-doped ZnS is reported in Fig. 9. In spin up, it can be seen the main absorption peak at 8.07 eV. It decreases from pure ZnS to ZnS:Co, ZnS:Ni and ZnS:Ti, respectively, due to TM mpurity. The absorption coefficient behaves in the same way in spin down channel. The main absorption peaks values of the absorption coefficient are located at energy range 8.15 eV. The good optical characteristics of ZnS:TM (TM= Ti, Co, Ni) are important for solar cells, photodetectors and optical sensors. ZnO:TM can be a good candidate for optoelectronics applications.

4. Conclusions

In summary, we calculated the electronic, magnetic and optical properties of transition metals doped ZnS. The band structure and the density of states calculations show that Ti-doped ZnS have a semiconducting behavior by using $U=10$ eV. That Hubbard value was found sufficient to obtain filled Ti-*d-eg* states. Co and Ni doped ZnS show spin polarization phenomenon with an insulating character in spin up and a metallic behavior in spin down. In contrast, by inclusion the Hubbard coulomb correction, ZnS:Co became half-metallc material with no spin polarization. Ni doped ZnS keeps its half-metallicity. In this case, we performed the calculation with the inclusion of the Jahn-Teller effect. That distortion, which breaks the cubic symmetry, removed the degeneracy of the Ni-*d-t2g* level, decreased the total energy of the system and opened up the band gap. Furthermore, the magnetic properties and the *sp-d* exchange couplings were calculated. The *p-d* hybridization mechanism dominates the ferromagnetic exchange interaction for ZnS:Ti and anti-ferromagnetic super-exchange interaction for ZnS:Co and ZnS:Ni. Therefore, we calculated the optical band gap of TM-doped ZnS. The optical band gaps was found to be decreased compared to the band gap of undoped ZnS. That tendency is in a good agreement with the experimental works [27-29]. Furthermore, the optical properties revealed a good quality of the TM-doped ZnS. The transition metals doped ZnS occurred new transition peaks in the real part and imaginary part of dielectric function. The main peaks of the absorption coefficient were found to be decreased when impurity effect was considered. This study confirms that TM-doped ZnS (TM=Ti, Co, Ni) can be a promising materials for the conception of optoelectronics devices.

Acknowledgements

The authors are highly grateful to ECP3M laboratory and the University of Mostaganem, Algeria for providing financial support.

References

- [1] M. Mall, L. Kumar, J. Lumin. **130**, 660 (2010).
- [2] A.A. Bol, J. Ferwerda, J.A. Bergwerff, A. Meijerink, J. Lumin. **99**, 325 (2002).
- [3] M. Nematollahi, X. Yang, U.J. Gibson, T. W. Reenaas. Thin Solid Films **590**, 28 (2015).
- [4] B. Poornaprakash, D. Amaranatha Reddy, G. Murali, N. MadhusudhanaRao, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, J. Alloys Comp. **577**, 79 (2013).
- [5] M. S. Akhtar, M. A. Malik, Y. G. Alghamdi, K. S. Ahmad, S. Riaz, S. Naseem, Materials Science in Semiconductor Processing **39**, 283 (2015).
- [6] H. Q. Xie, L. J. Tang, J. L. Tang, P. Peng. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **377**, 239 (2015).
- [7] H. Chen, D. Shi, J. Qi, B. Wang, Physica E **43**, 117 (2010).
- [8] Y. Huang, Z. Zhang, F. Ma, P. K. Chu, C. Dong, X. Wei. Computational Materials Science **101**, 1 (2015).
- [9] Y. Chen, W. Mi, J. Yang, Q. Song, H. Yan, T. Wei, Y. Guo. Solid State Communications **205**, 9 (2015).
- [10] H. Chen, P. Li, N. Umezawa, H. Abe, J. Ye, K. Shiraishi, A. Ohta, S. Miyazaki. The J. of Physical Chemistry **120** (10), 5549 (2016).
- [11] E. D. Bloch, M. R. Hudson, J. A. Mason, S. Chavan, V. Crocellà, J. D. Howe, K. Lee, A. L. Dzubak, W. L. Queen, J. M. Zadrozny, S. J. Geier, L. Lin, L. Gagliardi, B. Smit, J. B. Neaton, S. Bordiga, C. M. Brown, and J. R. Long. Journal of the American Chemical Society, **136**, 10752 (2014).
- [12] M. Saeed Akhtar, Saira Riaz, Shahzad Naseem, Materials Today: Proceedings. **2**, 5528 (2015).
- [13] S. Kumar, C. L. Chen, C. L. Dong, Y. K. Ho, J. F. Lee, T. S. Chan, R. Thangavel, T. K. Chen, B. H. Mok, S. M. Rao, M. K. Wu, Journal of Alloys and Compounds **554**, 357 (2013).
- [14] W. Fang, Y. Liu, B. Guo, L. Peng, Y. Zhong, J. Zhang, Z. Zhao, Journal of Alloys and Compounds **584**, 240 (2014).
- [15] M. S. Akhtar, S. Riaz, S. Naseem, Materials Today: Proceedings **2**, 5684 (2015).
- [16] H. Q. Xie, L. J. Tang, J. L. Tang, P. Peng, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **377**, 239 (2015).
- [17] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Nature **402**, 790 (1999).
- [18] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, Nature **402**, 787 (1999).
- [19] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).

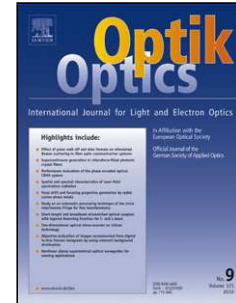
- [20] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, P. A. Wolff, Phys. Rev. Lett. **56**, 777 (1986).
- [21] S. Sanvito, P. Ordejon, N. A. Hill, Phys. Rev. B **63**, 165206 (2001).
- [22] C. Echeverria-Arrondo, J. Perez-Conde, A. Ayuela, Phys. Rev. B **82**, 205419 (2010).
- [23] H. Raebiger, A. Ayuela, R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **16**, L457 (2004).
- [24] T. Chanier, F. Virost, R. Hayn. Physical Review B **79**, 205204 (2009).
- [25] T. Mizokawa, A. Fujimori. Physical Review B, **56**, 11 (1997).
- [26] K. Osuch, E. B. Lombardi, W. Gebicki, Phys. Rev. B **73**, 075202 (2006).
- [27] R. Wang, H. Liang, J. Hong, Z. Wang. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **325**, 62 (2016).
- [28] H. Xie, L. Tang, J. Tang, P. Peng. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **377** 239 (2015).
- [29] Y. F. Vaksman, Y. A. Nitsuk, Y. N. Purtov, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin. I. I. Mechnikov Odessa National University, UDC 621.315.592 (2013).

*Corresponding author: aimouch.djamel@hotmail.com

Accepted Manuscript

Title: Influence of the strong field in enhancing, electronic magnetic and optical properties of Mn-doped MgO

Authors: S. Meskine, D.E. Aimouch, R. Hayn, A. Zaoui, A. Boukortt



PII: S0030-4026(17)30324-8
DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ijleo.2017.03.063>
Reference: IJLEO 58986

To appear in:

Received date: 14-12-2016
Accepted date: 15-3-2017

Please cite this article as: S.Meskine, D.E.Aimouch, R.Hayn, A.Zaoui, A.Boukortt, Influence of the strong field in enhancing, electronic magnetic and optical properties of Mn-doped MgO, Optik - International Journal for Light and Electron Optics <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.063>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Influence of the strong field in enhancing, electronic magnetic and optical properties of Mn-doped MgO

S.Meskine¹, D.E.Aimouch¹, R.Hayn², A. Zaoui³ and A. Boukortt¹

¹Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie.

²Aix-Marseille Université, IM2NP-CNRS UMR 7334, Campus St. Jérôme, Case 142, 13397 Marseille Cedex 20, France

³Laboratoire de physique computationnelle des matériaux (LPCM), Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria.

Abstract

The local spin density approximation with Hubbard-like coulomb term based on first principles calculations are used to investigate a substitute doping of transition metal Mn in MgO. Under the crystal field theory and according to the intensity of the ligand field, the d^4 - d^8 transition elements can have two possible configurations such as the case of Mn(d^5), in its low spin configuration that represents a strong field, the Mn⁺² doped MgO material has a half-metallic character in the two proposed studies approximations: the local spin density approximation (LSDA) and (LSDA+ U), a character that will enable to change the magnetic, electronic and optical properties., This result is supported by the sp - d exchange mechanism calculation confirming that the coupling between impurity and ligand is completely ferromagnetic. The material has a magnetic moment of about $1\mu_B$, mainly due to the Mn impurity of around 95% in LSDA+ U case. In optical propriety the material shows a slight spin polarization and reduction of band gap of around 5% with strong filed in LSDA+ U case.

Keywords: FPLAPW; ; ; , Ferromagnetic, low–spin, half–metallic, MgO.

1. Introduction

Since many years ago, the simple structure of magnesium oxide has remained a very interesting material. It is very used in the domain of optoelectronics in the manufacture of components to operating in the blue spectral region. Moreover, in the field of spintronics, it is used in the manufacture of magnetic tunnel junctions MJT where it presents theoretically a tunnel magneto resistance(TMR) of around 1000% [1,2], while in practice, when this material is carried between two thin layers of iron (Fe/MgO/Fe), it displays a TMR that can reach up to 200% [3-5]. Magnesium oxide is a non-magnetic material, but when it presents an intrinsic defects the total magnetic moment changes; for example, from 0 to $1.95 \mu(B)$ with only a concentration of 3.125% Mg [6]. The presence of non-magnetic impurity such as carbon (C), nitrogen (N) or even Boron (B)also makes MgO ferromagnetic material [7,8]. In the recent years, doping magnesium oxide with transition metals has known very intense studies [9-14] to find stable material which has a half-metallic property. Generally, the doping magnesium oxide with transition metals provider's high spin states (weak field). In its stable configuration Mn-doped MgO has a high spin solution with $S=5/2$. In this work, we aim to study the effect of a strong filed ligand with low spin $S=1/2$ proposed by [12], in modifying the electronic,

magnetic and optical properties, especially when the latter behaves like a half-metallic material, this character remains present in the two proposed study LSDA and LSDA+ U .

2. Computational details

In its ground state, magnesium oxide is an ionic material, insulation and non-magnetic which belongs to the family of wide band gap semiconductor [15,16,7]. Its structure is that of rock salt (fcc) with an experimental lattice parameter $a = 4.213\text{\AA}$ [17]. In this configuration and in an octahedron symmetry, each cation Mg is surrounded by six anions O and vice versa. Optical measurement of the energy of the band gap gives a value of 7.83 eV [18]. Our calculations are based on density functional theory (DFT) with the LSDA and LSDA where the Hubbard correlation term U will be added taking into account the strong correlation of electrons in the $3d$ shell of transition metals [19]. We will use the calculation code WIEN2k [20] basing on the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [21]. Electrons in the valence states are used: Mg (3s and 3p), O (2s and 2p), and Mn (3p, 4s and 3d). A supercell $2 \times 2 \times 2$ which contains 32 atoms is used to calculate the electronic magnetic and optical properties of Mn-doped MgO. With our calculations, we have chosen $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 7$ where R_{MT} is the radius of the muffin-tin sphere and K_{MAX} is the maximum modulus of the reciprocal lattice vector. The muffin-tin radii of the elements Mg, O and Mn are respectively 1.97, 2.08 and 1.85. The lattice parameter $a=4.187\text{\AA}$, that is used in our work is optimized using the experimental lattice parameter. The LSDA+ U calculations are performed with a value of $U_{eff} = U_{J=6eV}$. In Wien2k code the fundamental magnetic state of the manganese is $S = 5/2$, we can modify it to have the desired state of the $S = 1/2$.

3. Results and discussion

3.1. Electronic and magnetic properties

According to the previous calculation [22], the low-spin state ($S = 1/2$) is obtained with a lower lattice parameter equals to 3.690\AA , which corresponds to compression of 134 GPa. A compression comparable to that is the passage of NaCl (B1) structure to CsCl (B2) structure [23].

For our calculation, the lattice parameter that minimizes energy of the Mn doped MgO is around 4.187\AA . The energy gap calculated in this configuration is given in Tab.1. we note that the gap of minority and majority spin are practically equal in both cases with and without U ; a gap of 5 eV represents a characteristic value of undoped MgO obtained with other calculations [24,25], which means that the introduction of an Mn atom affects only slightly across the width of band gap. The energy band gap is clearly visible in Fig.2 and Fig.3.

Magnesium oxide has a cubic crystal field that splits the $3d^5$ state of Mn in two states, low energy t_{2g} symmetry (triplet) and a high energy e_g symmetry (doublet). In its stable configuration, ($S = 5/2$) states are filled as follows: $t_{2g}^3 e_g^2$ where there are no minority spin in the valence band. With low-spin state the filling is different where t_{2g} minority spin state is partially filled Fig.1.

From the density of states (Fig.2b, Fig.3b) or even the band diagram (Fig.2ac, Fig.3ac) and for the majority spin, the t_{2g} and e_g states are separated off 1.513 eV and for minority spin are separated off 1.221 eV; whereas, the separation becomes 5.043 eV for the majority spin

and 3.379 eV for the minority spin when U is applied. It is also noticed that the Mn doped MgO becomes metallic for the minority spin. What is interesting is that this character is still present even with the application of the Hubbard correction U .

For the minority spin, the t_{2g} state that is partially filled is located exactly at the Fermi level. A peak that characterizes the half-metallic nature of the material is probably due to the ferromagnetic coupling between the impurity and the different sites by the $sp-d$ exchange mechanism. For a better understanding of ferromagnetic coupling in this material, two major parameters are determined for both studies ($U = 0\text{eV}$ and $U = 6\text{eV}$), namely, $s-d$ exchange $N\alpha$, which represents hybridization between the states of the conduction band and $3d$ orbital of the impurity, and $p-d$ exchange $N\beta$, which represents hybridization between the states of the valence band and $3d$ orbital of the impurity. These two parameters are determined as a part of the mean-field approximation by the following relationships:

$$N\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (1)$$

$$N\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (2)$$

$$\Delta E_{c,v} = E_{c,v}^{\downarrow} - E_{c,v}^{\uparrow} \quad (3)$$

where ΔE_v and ΔE_c represent respectively the spin splitting for valence and conduction bands calculated by using the band diagram. x is the fraction of magnetic ions, $\langle S \rangle$ is the mean value of the local spin. The results are summarized in Tab.1. As we can see, the spin splitting for valence and conduction bands are positive, which means that the coupling between impurity and ligand is completely ferromagnetic.

In Fig.4, we present the spin density in three different planes where the Mn atom is responsible for the total magnetic moment of the structure with a contribution of $0.95\mu_B$ with LSDA+ U calculation.

Plane (100) shows clearly that the four sites of O- $2p$ contribute to the total spin moment appearance of $1\mu_B$ while in plane (110), the contribution to the appearance of spin moment is made of two sites of O- $2p$ and Mn- $3d$ only and no contribution of O and Mg appear in (111) plane, and that is clearly presented in the LSDA+ U study. (see the values presented in Tab.2)

3.2. Optical properties

To have a great technological interest, the development of new devices for optoelectronics is generally based on the study of optical properties of materials. These properties are calculated from the complex dielectric function

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4)$$

While $\varepsilon_1(\omega)$ is a real part of dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ is her imaginary part. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ in the cubic symmetry is given by [26,27]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad (5)$$

This integral is taken along the first Brillouin zone. Where $M_{cv}(k)$ are the matrix elements for direct transitions between the valence band and conduction band, the real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be extracted from the imaginary part using the Kramers–Kronig relationship [28]: Where P is known as the principal value of the integral.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6)$$

In this study, we have calculated $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ up to 14 eV above the Fermi level; of the fact that beyond, the functions do not show a significant change. Fig. 5a and Fig. 5b present the real part $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of dielectric function with respect to electromagnetic wave energy, for both approximations (LSDA and LSDA+U), and also for the two cases: weak ligand filed (high – spin $S = \frac{5}{2}$) and strong ligand filed (low – spin $S = \frac{1}{2}$). Within this range, the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function is clearly positive, which means the possibility of the propagation of the electromagnetic wave through the material. At the first glance, we see that the spin polarization of the $\varepsilon_1(\omega)$ function is important for the weak filed than for the strong filed. We also note that the weak field responded in a remarkable way to adding the Coulomb interaction term U for both spin channels (Fig. 5a). The introduction of U with value of 6 eV affects the real part dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ where it is seen for the both spin channel an extinction of the peak around 8 eV for low–spin and 8.35 eV for high–spin configuration.

The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of the dielectric function is presented in fig. 5b. The material is transparent for energy when $\varepsilon_2(\omega)$ is equal to zero, because the imaginary part is related to energy loss in materials. It can be seen that for the low–spin configuration there are two peaks, one around 8.64 eV for spin up and the other around 9.11 eV for spin down. These peaks disappear with the application the term U .

An interesting property can be calculated from the imaginary part of the dielectric function, which is the absorption; it describes the transfer of energy from the electromagnetic wave and the material. It can be obtained by the following equation [29]:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (7)$$

The consequence of this equation is that the peaks of the absorption coefficient correspond to those of the imaginary part ;and as can be seen in Fig 6a, the introduction of the U term does not provide a large change on the absorption spectrum. It is noticed that according to Fig.6a

the strong field practically gives the same results. For this, we focused on obtaining the optical band gap from the absorption coefficient by means of the following relationship [30]:

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (8)$$

This equation is very used in the experiment to estimate the optical gap for materials that have a direct band gap. The result shown in Fig. 6b is summarized in Tab.3.

As it can be seen in Tab. 3, the optical band gap is approximately around a 5 eV, but when compared the strong field with a weak field configuration, we see that the optical band gap for a low-spin is constantly lower than high-spin. When $U = 6$ eV there is a reduction in the optical band gap of around 3% for spin up and 6% for spin down against 6% for spin up and 4% for spin down with $U=0$ eV. This is a very convincing result, because this kind of phenomenon is the basis of large applications in spins polarized optoelectronics or even the magneto-optical materials.

4. Conclusion

In this work, we have applied the first principle calculation to investigate the effect of a strong ligand field in the electronic, magnetic and optical properties of the MgO:Mn using various approximations such as LSDA and LSDA+ U . It has been shown through calculation that the low-spin configuration actually has a half-metallic behavior which is mainly due to the double exchange mechanism of 3d state of Mn and 2p state of O, a result which is confirmed by the calculation of $sp-d$ exchange $N\alpha$ and $N\beta$, which shows that the coupling between impurity and ligand is completely ferromagnetic. Our calculation shows that despite the strong field, the magnetism of the material is exclusively due to the magnetic impurity Mn with a slight participation of the oxygen anion. The strong ligand field configuration represents a slight spin polarization in optical properties and the strong ligand field is reduced to about 5% the optical band gap compared to the weak ligand field.

Reference

- [1] Butler W.H. and *al.*, *Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches*. Phys. Rev. B, 2001.63(5): p. 054416.
- [2] Mathon J. and A. Umerski, *Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction*. Phys. Rev. B, 2001. 63(22): p. 220403.
- [3] Yuasa S. and *al.*, *High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling*. Jpn. J. Appl. Phys, 2004. **43**(4B): p. L588-L590.
- [4] Yuasa S. and *al.*, *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Nat Mater, 2004. **3**(12): p. 868-871.
- [5] Parkin S.S.P and *al.*, *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*. Nat Mater, 2004. **3**(12): p. 862-867.
- [6] Gao. F and *al.*, *First-principles study of magnetism driven by intrinsic defects in MgO*. Solid State Commun, 2009.**149**: p. 855-858.

- [7]Bannikov. V.V. andal., *Novel magnetic half-metallic materials based on ionic insulators*. *Tech.Phys. Letters*, 2007. **33**(7): p. 541–544.
- [8]Kuang. F.-G. andal., *Roles of charge state and interatomic distance in the magnetic properties of C-doped MgO*. *Chem. Phys. Lett.* 2015. **621**: p.52–57.
- [9] Shi. L.-J., *First-principles prediction of the magnetism of 3d transition-metal-doped Rocksalt MgO*. *Phys.Lett. A.* 2010. **374**: p. 1292–1296.
- [10] Azzaza. S andal., *Structural, optical and magnetic characterizations of Mn-doped MgO nanoparticles*. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. **143**: p. 1500-1507.
- [11] Wu. P. andal., *Electronic and magnetic properties of transition metal doped MgO sheet: A density-functional study*. *Computational Materials Science*. 2014. **86**: p. 180–185.
- [12] Sharma. V. andal., *Ferromagnetism in IV main group element (C) and transition metal (Mn)doped MgO: A density functional perspective*. *AIP Advances*. 2011. **1**: p. 032129.
- [13]Javan. M.B., *Magnetic properties of Mg₁₂O₁₂ nanocage doped with transition metal atoms (Mn, Fe, Co and Ni): DFT study*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. **385**: p. 138–144.
- [14] Narayan andal. *Defect dependent ferromagnetism in MgO doped with Ni and Co*. *Appl. Phys. Lett.* 2008. **93**: p. 082507.
- [15] Wolf. S. A.andal., *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. *Science*. 2001. **294**: p.1488.
- [16] Bertaina. Sandal., *Multiphoton Coherent Manipulation in Large-Spin Qubits*. 2009. *Phys. Rev. Lett.* **102** : p.050501.
- [17] Speziale. Sandal., *Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa implications for the pressure-volume-temperature equation of state*. *J. Geophys. Res.* 2001. **106** : p. 515.
- [18] Whited. R. C., *Exciton thermo-reflectance of MgO and CaO*. *Solid State Commun.* 1973. **13**: p. 1903.
- [19]Anisimov. V. I. andal., *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I*. *Phys. Rev. B.*1991. **44**: p. 943.
- [20]Blaha. P., *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Vienna, 2001, ISBN 3-95010311-2.
- [21]Sjostedt. E., *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. *Solid State Commun.* 2000. **114** : p. 15.
- [22]Meskine. S. and al., *Transition between high-spin and low spin states in Mn-doped MgO*. *Phys. Status Solidi B.* 2014. **251**(4): p. 845-849.
- [23] Liu. Z.-J. andal., *Density functional calculations of the electronic structure and optical properties of magnesium oxide*. *Phys. Status Solidi B.*2010. **247**(1): p. 157-162.
- [24] Ashcroft. N.W., *Solid State Physics*, Thomson Learning Publication, 1976, p. 80.
- [25]Baltache. H. andal., *Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO*. *Physica B.* 2004. **344** : p. 334.
- [26] Fox.M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [27] Wooten.F., *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [28] O'Donnell.M. and al., *Kramers–Kronig relationship between ultrasonic attenuation and phase velocity*, *Acoust. Soc. Am.* 1981. **69**: p. 696.
- [29] Ravindran.P.andal., *Optical properties of monoclinic SnI₂ from relativistic first-principles theory*, *Phys. Rev. B.*1997. **56**: p.6851.
- [30] Pankove.J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1970.

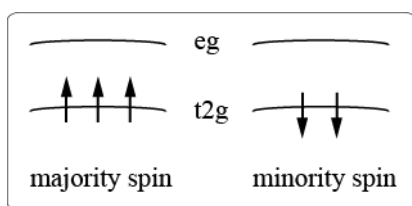


Fig.1. Schematic diagram of energy band for $\text{MnMg}_{15}\text{O}_{16}$ in low spin solution.

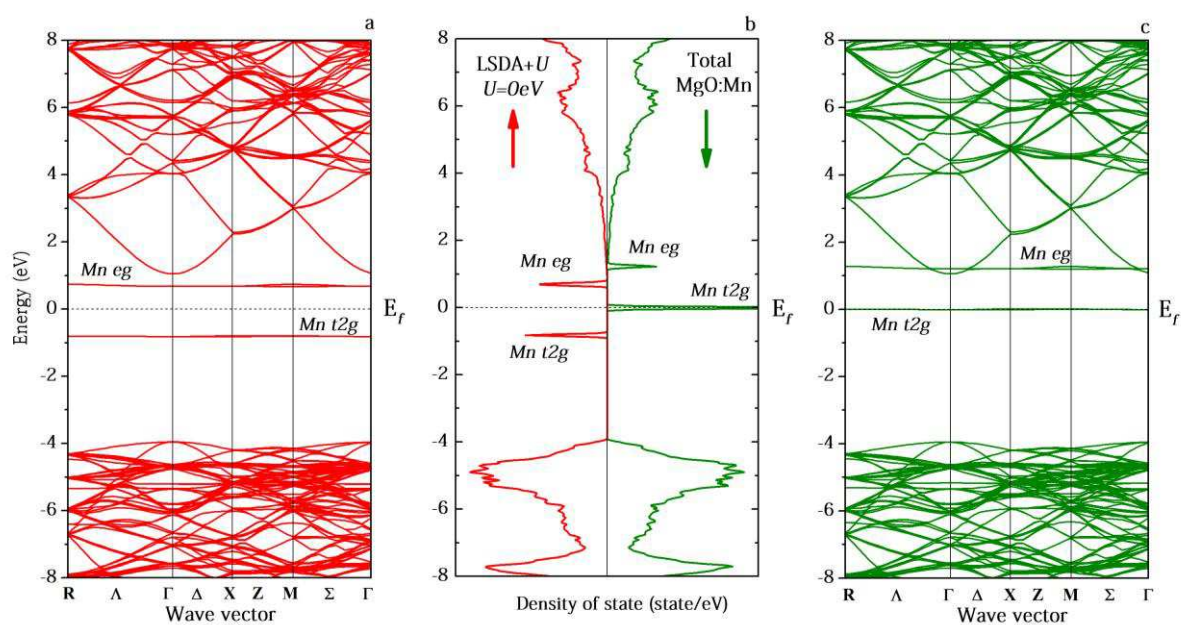


Fig.2. Spin resolved band and density state diagram of $\text{MnMg}_{15}\text{O}_{16}$. (a) Majority spin, (b) total DOS and (c) minority spin. LSDA calculation.

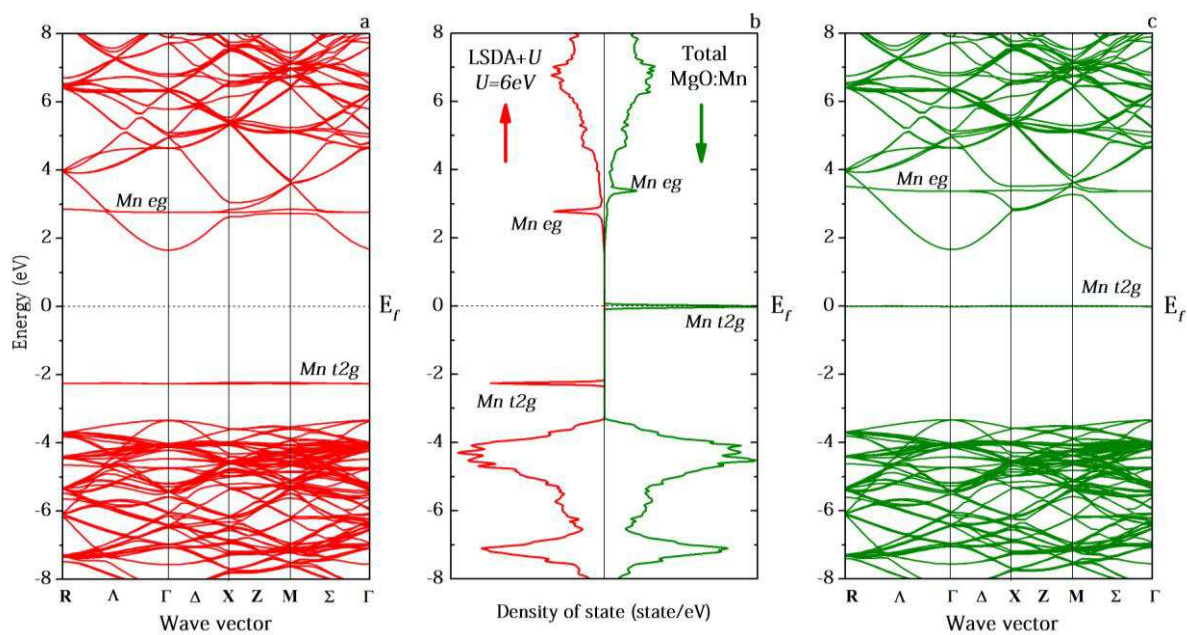


Fig.3. Spin resolved band and density state diagram of MnMg₁₅O₁₆. (a) Majority spin, (b) total DOS and (c) minority spin. LSDA+*U* calculation (*U* = 6 eV).

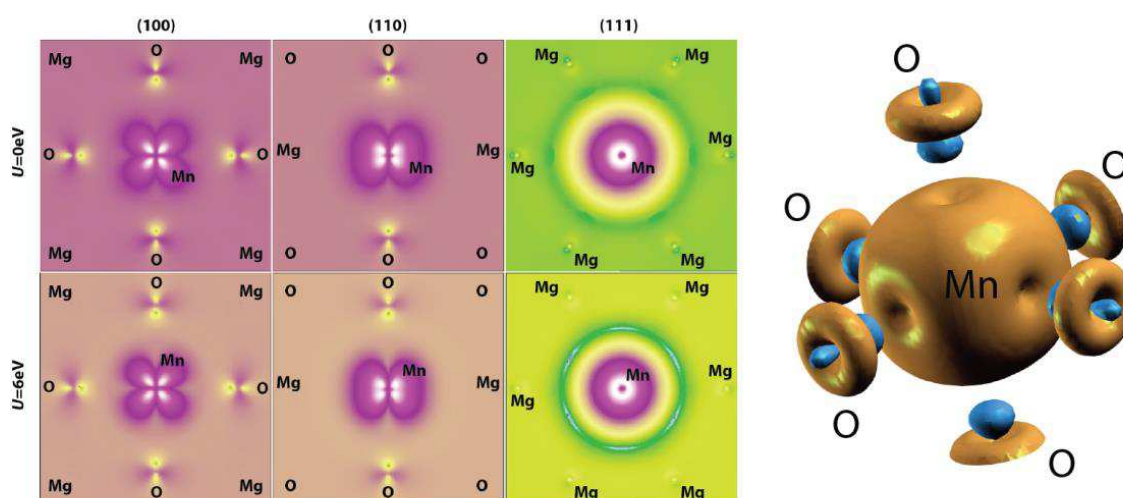


Fig. 4 Spin resolved electronic density of MnMg₁₅O₁₆ for different planes (left) and for 3D representation (right). LSDA and LSDA+*U* calculation.

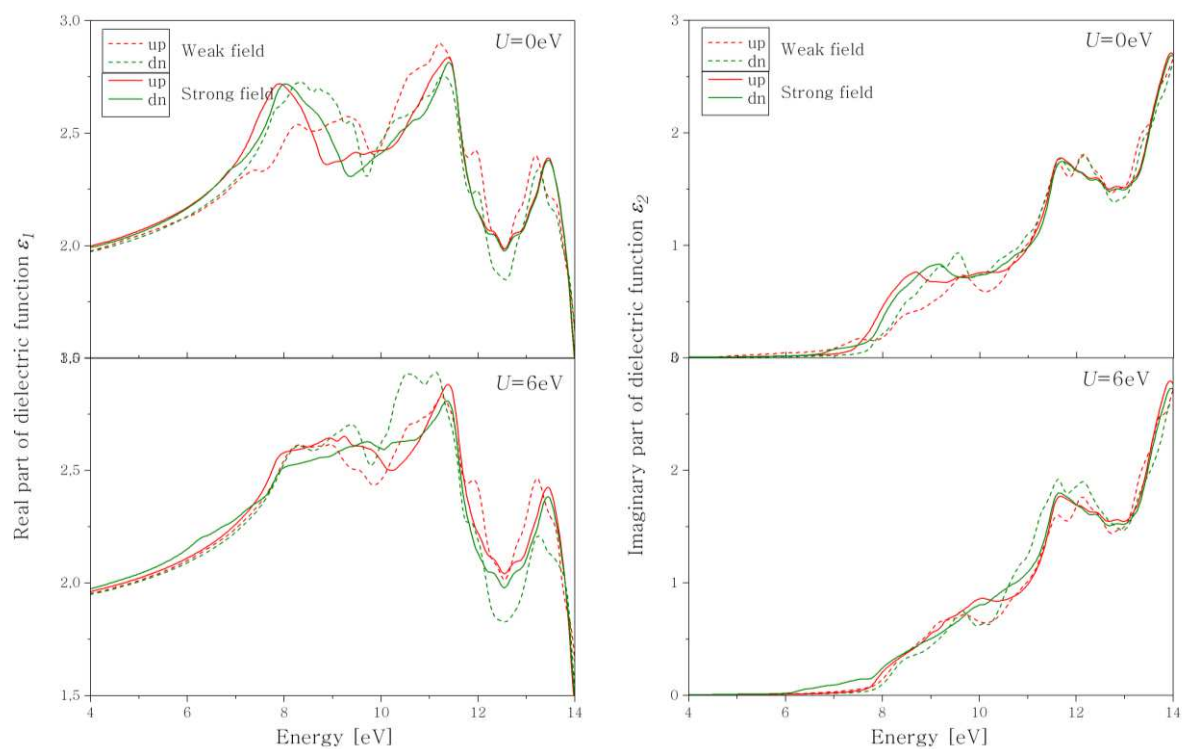


Fig.5. The real part (left) and imaginary part (right) of dielectric function for LSDA and LSDA+ U studies.

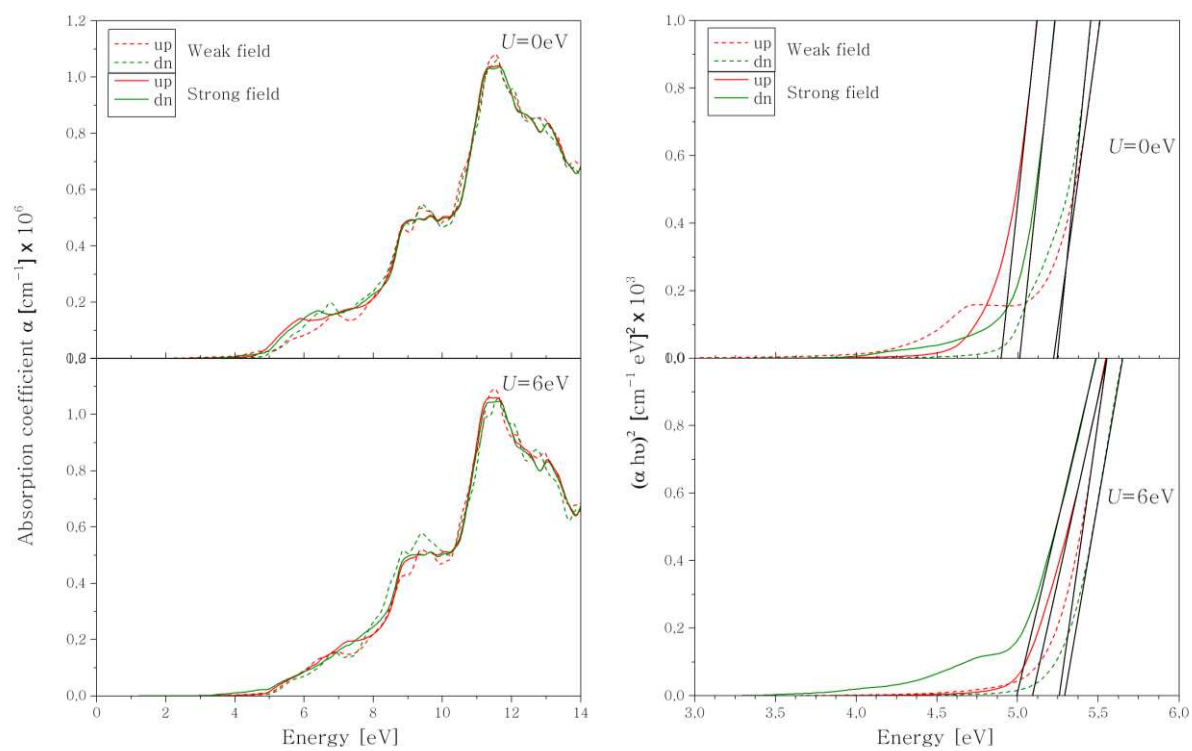


Fig. 6. The absorptions coefficient for weak and strong filed ligand, LSDA and LSDA+ U studies.

Tab. 1. Spin splitting for valence and conduction bands, exchange parameters and band gaps for minority and majority spin for LSDA and LSDA+ U .

U [eV]	ΔE_c [meV]	ΔE_v [meV]	$N\alpha$ [eV]	$N\beta$ [eV]	E_g^\uparrow [eV]	E_g^\downarrow [eV]
0	6.64	1.37	0.212	0.043	5.006	5.011
6	4.58	2.22	0.146	0.071	4.997	5.000

Tab. 2. Calculated total and local magnetic moment (in Bohr magneton μ_B) for different values of U .

		Mg	Mn	O	Interstitial	Total
M (μ_B)	$U=0\text{eV}$	0.000	0.897	0.003	0.077	1.000
	$U=6\text{eV}$	0.000	0.951	0.005	0.013	1.003

Tab. 3. The optical band gap spin polarized for weak and strong field ligand, LSDA and LSDA+ U studies.

U [eV]	Ligand field	E_g^\uparrow [eV]	E_g^\downarrow [eV]
0	Weak	5.219	5.243
	Strong	4.892	5.010
6	Weak	5.255	5.292
	Strong	5.088	4.990



Original research article

Effect of sodium p-type doping on the structural, electrical and optical properties of zinc oxide

D.E. Aimouch^{a,*}, S. Meskine^a, Y. Benaissa Cherif^a, A. Zaoui^b, A. Boukortt^a

^a Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico Mécanique et Métallurgique des Matériaux (ECP3M), Département de Génie Electrique, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algeria

^b Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 October 2016

Accepted 24 November 2016

Keywords:

FP-LAPW

LSDA

ZnO:Na

p-type

Optoelectronics

ABSTRACT

Electronic and optical properties of Na doped zinc oxide (ZnO:Na) were calculated with the FP-LAPW method by using the LSDA approximations. The lattice constants of ZnO calculated in this study is in a good agreement with experimental and theoretical values. The band gap was increased slightly by doping with Na impurity. Furthermore, we calculated the density of states of Na doped ZnO. The results show that acceptor concentration increases with an increase in Na concentration. Na doping introduces a much shallow acceptor (above the Fermi level), which is of typical p-type behavior. On the other hand, the refractive index, the dielectric function, and the absorption coefficient were determined and show a good agreement with available experimental data. Sodium doping leads to an optical peak at about 395 nm. We found that the intensity of this optical peak increases by the incorporation of Na into ZnO. That peak might improve the optical characteristics of ZnO for solar cell and optical applications.

© 2016 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, ZnO has attracted many researchers because of its wide energy band gap (3.37 eV) and its large exciton binding energy of 60 meV [1,2]. It has received great attention to its promising applications in optoelectronic devices such as light emitting diodes (LED) [3], optical sensors [4], photodetectors [5] and gas sensing devices [6]. ZnO is a n-type semiconductor, many techniques were used to prepare the thin films of ZnO such as, rf-dc sputtering, spray pypolysis, chemical vapor deposition (CVD), pulsed laser ablation and sol-gel processing [7–11].

The different applications in optoelectronic devices require clarifying better the controlling of the optoelectronic properties of ZnO films. ZnO was considered as the most promising material for different applications in optoelectronic devices with short-wavelength. However, researchers have been working on enhancing the quality of p-type ZnO, many improve have been made on preparing p-type ZnO. In the semiconductor compound, the addition of impurities leads to change in its structural and optoelectronics properties. The investigation of group-I elements effect on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures is important in order to understand better the materials (alkali) as acceptors in ZnO. However, due to the good agreement of the size between zinc (Zn) and sodium (Na) from the group I element, Na has been appreciated as a good dopant to modify the electrical and optical properties of ZnO. In theory, it is possible to achieve a n-type ZnO changing into p-type ZnO by using alkali dopants. We know that the theoretical investigations of alkali doped

* Corresponding author.

E-mail address: aimouch.djamel@hotmail.com (D.E. Aimouch).

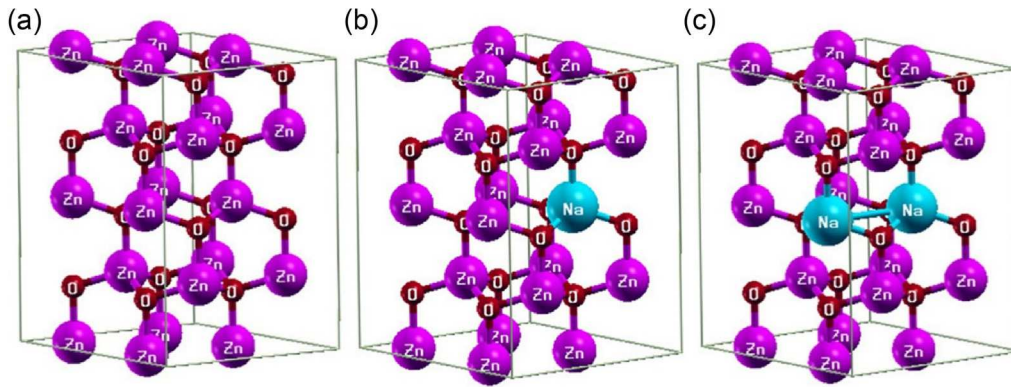


Fig. 1. The crystalline structure of (a) undoped ZnO, (b) 6.25% Na, (c) 12.5% Na.

ZnO are rarely reported, on the other hand, in our previous work, we have already succeeded to achieve doping ZnO with potassium (K) [12]. Na is considered as a p-type dopant [13–15], many different methods have been used to perform a p-type doped ZnO [16–19] and Na-doped ZnO using a low pressure metal–organic chemical vapor deposition (MOCVD) [20], while it was also possible to achieve a co-doping ZnO with K and Er or Na and Er [21].

In this manuscript we present the effect of sodium on the structural, electrical and optical properties of ZnO. We calculate the electronic structure of ZnO:Na to show the development of the band gap for the different Na concentration (6.25% Na, 12.50% Na). We show the p-type behavior of Na doped ZnO which comes from the Na acceptor created close to the valence band maximum. Furthermore, we present the optical properties of Na-doped ZnO, such as the real part and the imaginary part of the dielectric function, the refractive index, the absorption coefficient, and existence of eventual peaks in the optical spectra, which are in a good agreement with the experimental work.

2. Method of calculation

We used FP-LAPW method (full-potential linearized augmented-plane wave) [22], with the local spin density approximation (LSDA) to calculate the electronic and optical properties of Na-doped ZnO. The optimized hexagonal structure of ZnO containing 32 atoms, 16 atoms of Zn and 16 atoms of O was used. We replaced one atom of Zn by one atom of Na to obtain the concentration 6.25% of Na in ZnO (6.25% Na). Subsequently, we replaced two atoms of Zn by two atoms of Na to obtain the concentration 12.5% of Na in ZnO (12.5% Na). The $R_{MT}^*K_{max}$ parameter is set to 7.0, where K_{max} is the plane wave cut-off and RMT the smallest of all MT sphere radii. The muffin-tin radii values of Zn, S and Na are set to 2.0, 1.6 and 1.5, respectively. We used 800 K-points in the irreducible Brillouin zone for 6.25% Na and 200 K-points for 12.5% Na. The crystalline structure of ZnO is formed by two atoms with space group P63-cm6 (wurtzite structure) and the crystalline structure with one atom of Na in the 32 atoms supercell has space group P3m1. After having added a second atom of sodium, we obtain no corresponding hexagonal symmetry. S. Kumar and R. Thangavel showed by using Raman spectroscopy that the Na doped ZnO thin films preserve the wurtzite structure of the lattice and it did not show any additional modes [23]. The crystalline structure of undoped and Na doped ZnO is depicted in Fig. 1.

3. Result and discussion

3.1. Structural properties

After optimizing the total energy of each structure, we obtained the corresponding lattice parameter of undoped ZnO and Na doped ZnO as follows ($a=3.2065 \text{ \AA}$, $c=5.1476 \text{ \AA}$), ($a=3.2063 \text{ \AA}$, $c=5.1484 \text{ \AA}$) and ($a=3.2008 \text{ \AA}$, $c=5.1424 \text{ \AA}$) for undoped ZnO, 6.25% Na, 12.5% Na, respectively. These lattice constants are presented in Table 1 and compared to other experimental work. One notices well that there is almost no effect of Sodium (Na) on the lattice parameter of ZnO. This phenomenon is observed experimentally. T. Sivasankari et al. calculated the lattice parameter of alkali (Li, Na, K) doped ZnO, they found a very small variation of the lattice parameter between the undoped ZnO and alkali doped ZnO [24]. Moreover, another experimental work of A. Krithiga et al. shows that the lattice parameter of Na doped ZnO remains constant along the a-axis, but it varies slightly along the c-axis [25].

3.2. Electronic properties

The equilibrium lattice constants are used to calculate the electronic band structures and the density of states (DOS) for Na doped ZnO in the wurtzite phase. The theoretical calculations of the band structures as function of Na concentration are presented in Fig. 2. It can be seen that the conduction band minimum (CBM) and the valence band maximum (VBM) are in

Table 1

The lattice parameter (\AA) and the cell volume (\AA^3) of undoped ZnO and Na doped ZnO compared to the other experimental and theoretical works.

Na concentration (at.%)	a	c	c/a	Cell volume
0.00%	3.206	5.147	1.605	45.815
	3.252 ^a	5.215 ^a	1.603 ^a	47.780 ^a
	3.201 ^b	5.128 ^b	1.601 ^b	45.504 ^b
	3.189 ^c	5.163 ^c	1.619 ^c	45.471 ^c
6.25%	3.206	5.148	1.605	45.824
12.5%	3.200	5.142	1.606	45.600
1 mol% ^a	3.251 ^a	5.209 ^a	1.602 ^a	47.670 ^a

^a Experimental work Ref [24].

^b Theoretical work Ref [26].

^c Theoretical work Ref [27].

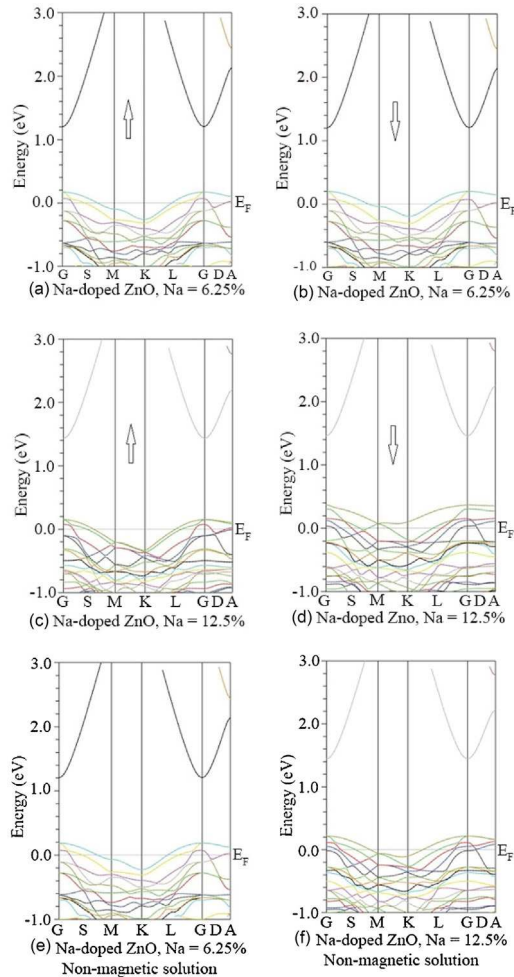


Fig. 2. Band structure of majority spin (a), (c) and minority spin (b), (d), and band structure of non-magnetic solution (e), (f) for 6.25% Na and 12.5% Na, respectively.

the point Gamma of the Brillouin zone, which means that we have a direct band gap for undoped ZnO and Na doped ZnO. The energy gap values of the magnetic solution and the non-magnetic solution are depicted in Table 2. It can be seen that the theoretical gap value of undoped ZnO (0.8 eV) is small compared to that of experimental one (3.13 eV) [24]. This energy difference is caused by the LSDA approximation. It is well noticed that LSDA underestimates the energy gap. However, to correct that deficiency of the energy gap, we add in our optical calculation a scissor shift $\Delta E_{\text{scissor}}$ which will be explained in detail in the optical properties section. Furthermore, by increasing of Na concentration we found that the energy difference between the VBM and the CBM for (spin up, spin down) channel is (1.02, 1.06) eV and (1.33, 1.12) eV for 6.25% Na and 12.5% Na respectively (see in Table 1). The energy gap increases by doping with Na impurity in both directions of spin. It increases

Table 2The magnetic and non-magnetic band gap E_g (eV) of undoped ZnO and Na doped ZnO.

Na concentration (at.%)	$E_{g\uparrow}$	$E_{g\downarrow}$	$E_{g\text{ non-magnetic}}$
0.00%	0.86	0.86	0.86
	–	–	0.79 ^a
	–	–	0.81 ^b
	–	–	3.13 ^c
	–	–	3.27 ^d
	–	–	3.80 ^e
6.25%	1.02	1.06	1.0
6.00% ^d	–	–	3.29 ^d
12.5%	1.33	1.12	1.2
1mol% ^c	–	–	3.14 ^c

^a Theoretical work (LDA) Ref [28].^b Theoretical work (LDA) Ref [27].^c Experimental work Ref [24].^d Experimental work Ref [29].^e Experimental work Ref [30].

also for the non-magnetic solution and its value is 1.0 eV and 1.2 eV for 6.25% Na and 12.5% Na respectively. These differences of energies are huge compared to the gap of undoped ZnO (0.86 eV). The experimental work also shows an increase in the gap [24]. We can explain that the transition electrons of the valance band towards to the unoccupied states need an energy in Na-doped ZnO. Otherwise, it is noticed that the band gap is not obvious in the high concentration (>12.5%), consequently we limit our underestimation of the band gap to the second concentration.

The total and partial densities of state of Na-doped ZnO are reported in Fig. 3(a) and (b). The Fermi level (E_F) is set to zero and marked by the vertical dashed line. For the magnetic solution, we find mainly the high energy region on the undoped ZnO dominated by O (2p) and Na (2p) states. The electrons of O (2p) states contribute mostly in the energy range between -4 eV and 0 eV. However, by increasing of Na concentration the VBM has slightly shifted to the upper energy for both direction of spin, this shift leads to the obvious variation of electronic and optical properties. In the case of the undoped ZnO supercell, the Fermi level is lying at mid-gap, which means a semiconductor behavior of the compound. When the material is doped with Na atoms, a new energy levels appear near the VBM and the Fermi level crosses the valence band edge in the both directions of spin, which means that the valence band is partially filled and confirms the p-type doping. This p-type behavior has been found experimentally and theoretically. S. Kumar and R. Thangavel found that donor-acceptor recombination becomes a neutral acceptor which is accountable for making Na as an acceptor, which corroborates the p-type behavior [23]. Q. Wan et al. used the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the electronic structure of Na doped ZnO. The authors found that the substitution of Zn by Na elements results in unoccupied states near the VBM, indicating that Na behaves as an acceptor in the ZnO:Na compound [31]. The origin of this p-type behavior comes from the hybridization between Na (2p) states, Zn (3d) and O (2p) states. Nevertheless, the p-type behavior due to sodium doping at the valence band maximum is also observed in the non-magnetic DOS in Fig. 3(b).

3.3. Optical properties

The optical parameters are important for the performance of new devices, especially for optoelectronics applications, renewable energy and solar cell technologies. Zinc Oxide is a direct band gap material, which is good for optical applications. L.W Wang et al. prepared the Na doped ZnO compound on the quartz glass substrate by the sol-gel coating method. However, the authors found that the values of the real part ϵ_1 and the imaginary part ϵ_2 of the dielectric function increase with increasing of Na concentration [29]. Nevertheless, this experimental result is compared with our optical results of Na doped ZnO, and show a good agreement in values and shape of curves. In this optical studies, we calculate the dielectric constant $\epsilon(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$, and the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of Na doped ZnO. We use the dielectric function to explain the linear response of these optical parameters to electromagnetic radiation, which is defined as $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. The calculated energy gap of Na doped ZnO has a shift ΔE compared to the experimental gap (3.293 eV) [29]. However, we correct this shift by adding a scissor shift $\Delta E_{\text{scissor}} = E_{\text{EXP}} - E_{\text{CALC}}$ and its value is 2.48, 2.30, 2.10 eV for undoped ZnO, 6.25% Na, 12.5% Na, respectively.

The real part (ϵ_1) and the imaginary part (ϵ_2) of the dielectric function are shown in Fig. 4. It is noticed that ϵ_1 depends on the refractive index because of the small values of the extinction coefficient, and ϵ_2 depends on the extinction coefficient which is related to the absorption coefficient. It can be seen that the real part of dielectric function decreases as function of wavelength in the range 380–700 nm. The main real part was located at UV region and its values at the range 395 nm are $\epsilon_1 = 13.82, 14.73, 18.58$ for 6.25%, experimental work [29] and 12.5% respectively. These values are higher as compared to the undoped ZnO ($\epsilon_1 = 4.03\%$). On the other hand, the imaginary part increases mainly in the UV region and its value is $\epsilon_2 = 6.96, 8.93, 14.22$ for experimental work [29], 6.25% and 12.5% respectively. The increase of the imaginary part is caused by increasing of Na concentration.

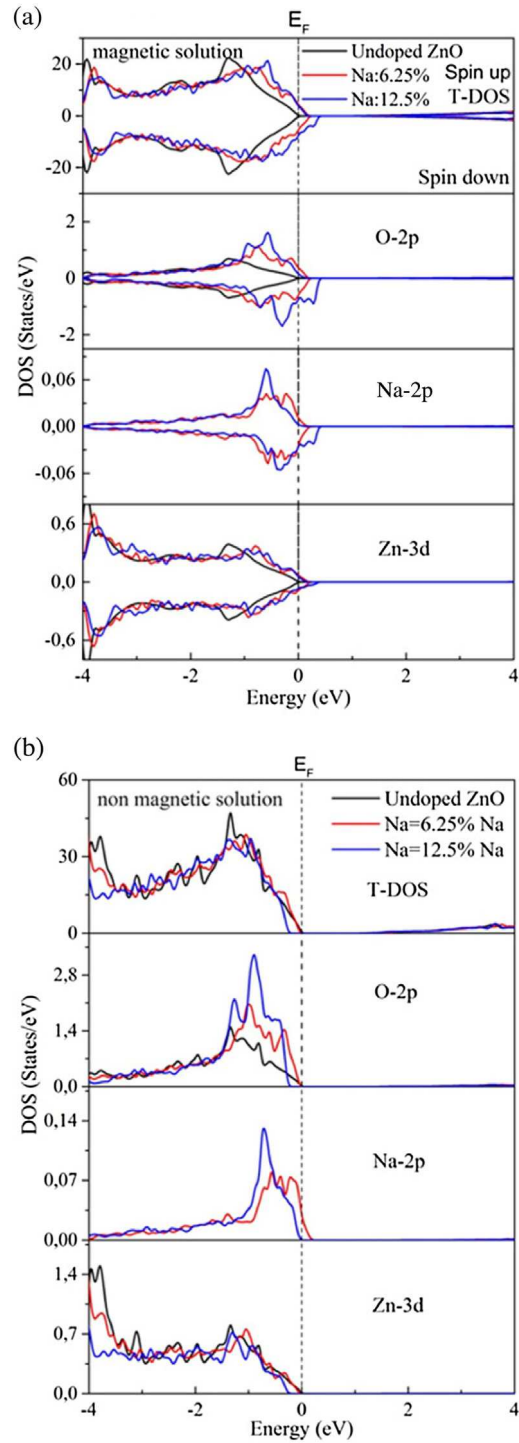


Fig. 3. T-DOS and P-DOS of undoped ZnO and Na-doped ZnO (6.25% Na, 12.5% Na) for (a) magnetic solution and (b) non-magnetic solution.

The refractive index is the basic optical property which characterizes the material. The estimation of refractive index of the materials is important for the optoelectronic devices. Fig. 5(a) shows the refractive index of Na doped ZnO as function of wavelength. It is well known that the refractive index of the undoped ZnO is about 2.0. However, the calculated refractive index of undoped ZnO is found to be 2.01, which is in a good agreement with the available experimental data [32,33]. It can be seen that the refractive index spectra agrees well with the experimental spectra in their shape, which confirm our optical result. Furthermore, the main values of the refractive index increase with increasing of Na concentration. The later

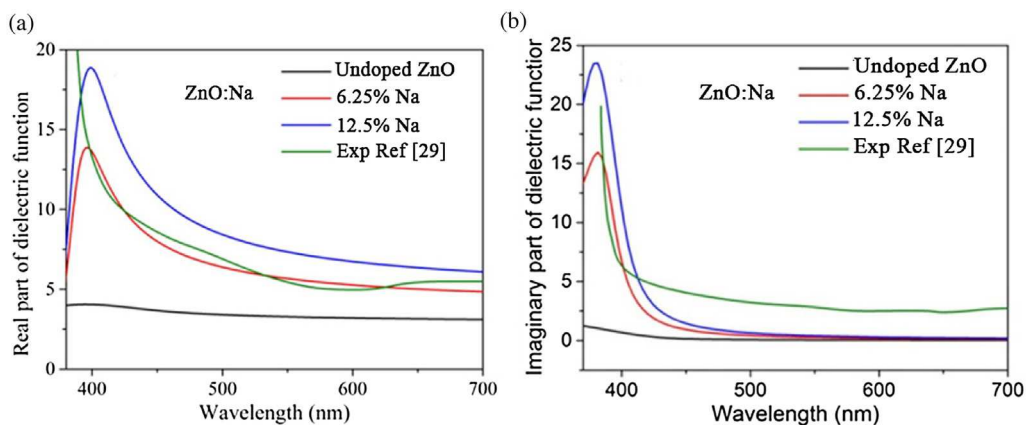


Fig. 4. The real part (a) and imaginary part (b) of the dielectric function of Na-doped ZnO.

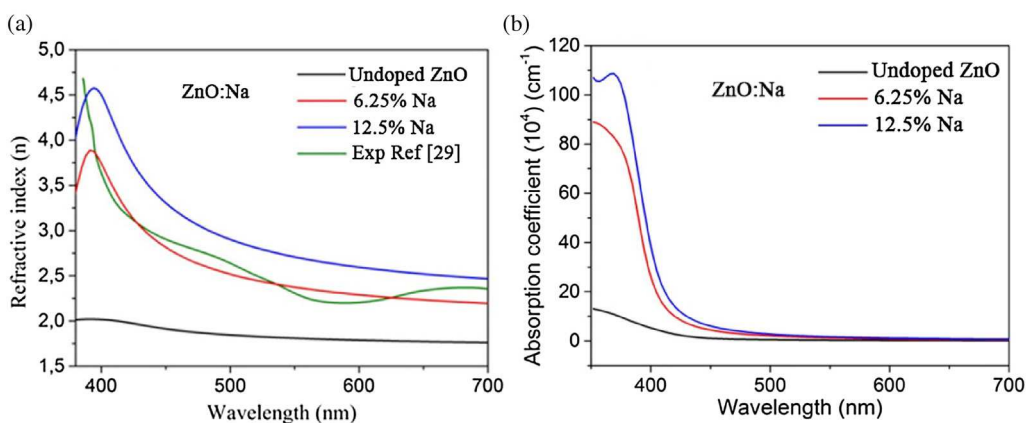


Fig. 5. The refractive index (a) and the absorption coefficient (b) of Na-doped ZnO.

tendency agrees well with the experimental work. For example, at the range 395 nm the refractive index values are $n = 3.81, 3.85, 4.56$ for 6.25% Na, 12.5% Na, and experimental work [29]. These values are higher as compared to the refractive index of undoped ZnO ($n = 2.01$) due to the number of holes (voids) created in ZnO by increasing of Na concentration.

To understand the effect of Na doping on the absorption transitions of ZnO lattice, we show in Fig. 5(b) the obtained result of the theoretical calculation of the absorption coefficient in the wavelength range upper than 350 nm. It can be seen that the highest absorption is located at UV region around of 395 nm which increases with increasing of Na doping. In contrast, no absorption occurred in the visible light at the range between 400 and 700 nm. The main absorption peaks are located at about 395 nm due to Na doping. The absorption coefficient leads to the values as a power of 10^4 and its value at the range 395 nm is $\alpha = 5.69, 34.62, 50.81 \text{ cm}^{-1}$ for undoped ZnO, 6.25% Na and 12.5% Na respectively. The main optical transition at about 395 nm is occurred due to the presence of Na in ZnO and it may lead to an approved absorption characteristic for photodetectors and photovoltaic cells.

4. Conclusion

In this paper, we investigated the effect of sodium on the structural, electrical and optical properties of ZnO using first-principles density functional theory based on full-potential linearized augmented plane wave method. The lattice parameter showed no change after doping with Na impurity. The band structure and the density of states of Na doped ZnO were calculated. The gap was increased slightly after doping with Na impurity; this tendency was found experimentally [24]. The band structure showed the appearance of some energy levels close to the valence band maximum (VBM) and the Fermi level has crossed the valence band in both directions of spin. However, the valence band was found to be partially filled, confirming the p-type doping. This p-type behavior was found in the experimental and theoretical works [23,31]. Furthermore, Na showed a great effect on the optical properties of ZnO, especially since we got optical parameters in a good agreement with the experimental ones. Undoped ZnO has no absorption in the visible light, but Na doping leads to a new optical peak around 390 nm. The peak was observed experimentally in the dielectric function and the refractive index [29].

This peak is confirmed by our theoretical calculation. The good optical characteristics of ZnO:Na are important for solar cells, photodetectors and optical sensors. ZnO:Na can be a good candidate for optoelectronics applications.

Acknowledgement

The authors are very grateful to financial support provided by ECP3M laboratory, University of Mostaganem, Algeria.

References

- [1] A.B. Djurisić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, *Prog. Quantum Electron.* 34 (2010) 191.
- [2] S.M. Lukas, L.M.M.D. Judith, *Mater. Today* 10 (2007) 40.
- [3] W. Liu, F.X. Xiu, K. Sun, Y.H. Xie, K.L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J.L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2498.
- [4] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 455.
- [5] H. Kind, H. Yang, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* 14 (2002) 158.
- [6] H.-W. Ra, R. Khan, J.T. Kim, B.R. Kang, Y.H. Im, *Nanotechnology* 21 (2010) 085502.
- [7] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater. Lett.* 57 (2002) 573.
- [8] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, *Thin Solid Films* 403/404 (2002) 485.
- [9] M.D. Dimova, N. Tzeno, M. Tzolov, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 52 (1998) 59.
- [10] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 474.
- [11] D. Bao, A. Kuang, H. Gu, *Thin Solid Films* 312 (1998) 37.
- [12] D.E. Aimouch, S. Meskine, R. Hayn, A. Zaoui, A. Boukortt, *Mod. Phys. Lett. B* 30 (2016) 1650291, <http://dx.doi.org/10.1142/S0217984916502912>.
- [13] Z.Q. Ma, W.G. Zhao, Y. Wang, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8611.
- [14] H.B. Liu, X.H. Pan, J.Y. Huang, H.P. He, Z.Z. Ye, *Thin Solid Films* 540 (2013) 53.
- [15] S.S. Lin, J.G. Lu, Z.Z. Ye, H.P. He, X.Q. Gu, L.X. Chen, J.Y. Huang, B.H. Zhao, *Solid State Commun.* 148 (2008) 25–28.
- [16] J.J. Lai, Y.J. Lin, Y.H. Chen, H.C. Chang, C.J. Liu, Y.Y. Zou, Y.T. Shih, M.C. Wang, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 013704.
- [17] J.G. Lu, K. Huang, X.M. Chen, J.B. Zhu, C.B. Cao, X.P. Song, Z.Q. Sun, *Opt. Commun.* 284 (2011) 2905.
- [18] S.S. Lin, Z.Z. Ye, J.G. Lu, H.P. He, L.X. Chen, X.Q. Gu, J.Y. Huang, L.P. Zhu, B.H. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 155114.
- [19] W. Liu, F.X. Xiu, K. Sun, Y.H. Xie, K.L. Wang, Y. Wang, J. Zou, Z. Yang, J.L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2498.
- [20] Y.F. Lu, K.W. Wu, Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, J.Y. Huang, L.P. Zhu, B.H. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* 582 (2013) 82–85.
- [21] J. Sivasankari, S. Sankar, S. Selvakumar, K. Sivaji, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 4.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, Wien, 2009 <http://www.wien2k.at>.
- [23] S. Kumar, R. Thangavel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 67 (2013) 55, <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-013-3049-y>.
- [24] J. Sivasankari, S. Sankar, L. Vimala Devi, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (2015) 8089, <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3467-4>.
- [25] R. Krithiga, S. Sankar, G. Subhashree, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25 (2014) 103.
- [26] Dongwei Maa, Zhi Wang, Haitao Cuia, Jun Zenga, Chaozheng Heb, Zhansheng Luc, *Sens. Actuators B* 224 (2016) 372.
- [27] Y. Wang, X. Zhang, X. Meng, Y. Cao, F. Yang, J. Nan, Q. Song, Q. Huang, C. Wei, J. Zhang, Y. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 145 (2016) 171.
- [28] L.B. Shi, M.B. Li, Y. Fei, *Solid State Sci.* 16 (2013) 21e28.
- [29] L.W. Wang, F. Wu, D.X. Tian, W.J. Li, L. Fang, C.Y. Kong, M. Zhou, *J. Alloys Compd.* 623 (2015) 367.
- [30] G. Shanmuganathan, I.B. Shameem Banu, S. Krishnan, B. Ranganathan, *J. Alloys Compd.* 562 (2013) 187–193.
- [31] Q. Wana, B. Shaob, Z. Xiong, D. Lid, G. Liu, *Appl. Mech. Mater.* 665 (2014) 124–127.
- [32] F.E. Ghodsi, H. Absalan, *Acta Phys. Pol. A* 118 (2010) 4.
- [33] W. Ming-Dong, Z. Dao-Yun, L. Yi, Z. Lin, Z. Chang-Xi, H. Zhen-Hui, C. Di-Hu, W. Li-Shi, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 743.