



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

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 pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **ELECTRONIQUE**

Par

Mr. BENSTAALI WISSAM

**Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des
Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition**

Soutenu le : / / 2014

Devant le jury composé de :

Mr. B.Hadri	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. B.Bouhafs	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbes
Mr. B.Abbar	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbes
Mr. S.Bentata	Encadreur	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2014/2015

Remerciements



« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. »

Marcel Proust

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction du Professeur BENTATA SAMIR au niveau du Laboratoire de Technologie et de Propriétés des Solides (LTPS-Faculté des Sciences et de la Technologie-Université Abdelhamid Ibn-Badis Mostaganem).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à mon directeur de thèse le Pr BENTATA SAMIR qui, par son soutien permanent et ses conseils avisés, m'a permis d'avancer tranquillement dans ce travail et pour toute l'aide morale, scientifique et matérielle qu'il m'a apporté durant toute cette période. MILLE MERCI.

Je remercie très particulièrement mon épouse Mme ABBAD AMEL pour son aide très précieuse et très généreuse et sa participation active dans la rédaction de cette thèse ainsi que dans la publication de nos articles. Elle a su m'orienter et m'épauler quand j'en avais besoin. Pour tout cela je lui exprime mon entière reconnaissance.

Que Messieurs B.HADRI, B.BOUHAFFS et B.ABBAR qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury, trouvent ici le témoignage de ma vive reconnaissance.

Je n'oublierai pas enfin, de remercier tous les membres de notre laboratoire pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime.

Résumé : Les propriétés électroniques, magnétiques et optiques du ZnSe et du CdS tous deux dopés par différents métaux de transition ont été étudiées dans cette thèse en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la DFT avec comme approximation la LSDA. En utilisant le code de Wien2k, les résultats que nous avons obtenus ont montré pour les propriétés électroniques, dans la plupart des cas, l'apparition de nouveaux états autour du niveau de Fermi qui sont dus essentiellement aux niveaux d des métaux de transition et l'apparition d'une asymétrie entre les spins hauts et les spins bas. Ceci permet l'utilisation de ces composés en Spintronique. Pour ce qui est des propriétés magnétiques, on a trouvé qu'après dopage, on obtient des matériaux magnétiques à l'exception du dopage par Cu qui ne provoque aucun changement sur le magnétisme en raison de la saturation de sa couche d . Enfin, pour les propriétés optiques, nous avons constaté qu'après dopage, nous avons l'apparition de pics vers les basses fréquences et un décalage des courbes optiques soit vers les basses fréquences soit vers les hautes fréquences.

Mots Clés : DFT, Spintronique, LSDA, Propriétés Optiques et Niveau de Fermi

Abstract: Electronic, magnetic and optical properties of ZnSe and CdS both of them doped by different transition metals have been studied in this thesis, using the method of linearized augmented plane wave (FP-LAPW) based on DFT with the LSDA approximation. Using the WIEN2k code, for the electronic properties, in most cases, the results obtained showed an emergence of new states around the Fermi level which are mainly due to the d levels of the transition metals and appearance of an asymmetry between the high spin and low spin. This allows the use of these compounds in spintronics. For the magnetic properties, it has been found that after doping, magnetic materials were obtained except for materials doped by Cu which doesn't cause any change of magnetism due to the saturation of the d level. Finally, for optical properties, we found that after doping, we have the appearance of peaks in lower frequencies and an offset of optical curves is obtained towards the low frequencies or towards the high frequencies.

Keys Words : DFT, Spintronic, LSDA, Optical Properties and Fermi Level

ملخص : الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية و البصرية للمركبات ZnSe و CdS ممزوجة مع معادن انتقالية مختلفة تم دراستها في هذا البحث باستخدام طريقة الامواج المستوية المترابطة خطيا (FP-LAPW) المعتمدة على DFT و باستخدام تقريب LSDA. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام WIEN2k, انه بالنسبة للخصائص الإلكترونية، في معظم الحالات، ظهور مستويات جديدة حول مستوى فيرمي و يرجع ذلك أساسا إلى مستويات الطبقة الأخيرة للمعادن الانتقالية و نلاحظ أيضا ظهور عدم التماثل بين السبين الفوقي و السبين التحتي. وهذا يسمح استخدام هذه المركبات في الإلكترونيات المحورية. فيما يتعلق بالخواص المغناطيسية، قد وجد أنه باستخدام المعادن الانتقالية، تم الحصول على مواد مغناطيسية إلا أنه في حالة استخدام النحاس لا يسبب أي تغيير مغناطيسي نظرا لتشبع طبقة الأخيرة. أخيرا، بالنسبة للخصائص البصرية، وجدنا أنه بعد استخدام المعادن الانتقالية، لدينا ظهور قمم عند الترددات المنخفضة نسبيا و تحول المنحنيات الضوئية تارة نحو الترددات المنخفضة و تارة أخرى نحو الترددات العالية.

الكلمات الرئيسية : مستوى فيرمي, الخصائص البصرية, LSDA, الكرونيك السبين, DFT

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Généralités sur les Semi-Conducteurs

I-1. Introduction.....	4
I-2. Définition des Semi-conducteurs.....	4
I-3. Structure cristalline.....	4
I-4. Systèmes cristallins et réseaux cristallins.....	5
I. 4. 1. La cellule de Wigner-Seitz.....	6
I. 4. 2. La structure « Diamant »	6
I. 4. 3. La structure « Zinc-blende » ou « sphalérite ».....	7
I. 4. 4. La structure hexagonale compacte (HC).....	8
I. 4. 5. Le réseau réciproque.....	9
I. 5. Zones de Brillouin.....	9
I. 5. 1. Points critiques.....	10
I. 6. Structure de bandes d'un semi-conducteur.....	12
I. 6. 1 Gap direct et Gap indirect.....	12
I. 7. Types de Semi-Conducteurs.....	13
I. 7.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	13
I. 7. 2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	16
I. 7. 2. 1. Semi-conducteur extrinsèque type « n ».....	16
I. 7. 2. 2. Semi-conducteur extrinsèque type « p ».....	18
I. 8. Les semi-conducteurs II-VI.....	19
I. 8. 1. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI.....	20
I. 8. 2. Structure de bande des composés II-VI.....	22
I. 8. 3. Propriétés physiques du Sulfure de Cadmium CdS.....	23
I. 8. 4. Propriétés physiques du séléniure de zinc : ZnSe.....	24

I. 9. Propriétés optiques des semi-conducteurs.....	26
I. 9. 1. La fonction diélectrique complexe.....	28
I. 9. 2. Les phénomènes d'absorption dans les semi-conducteurs.....	29
I. 10. Semi-conducteurs et magnétisme : la Spintronique.....	30
I. 10. 1. Injection de spin et composants actifs.....	31
I. 10. 2. Impuretés magnétiques et Métaux de transition.....	31
I. 11. Conclusion.....	33
Références bibliographiques.....	34

CHAPITRE II: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II. 1. Introduction.....	37
II. 2. Equation de Schrödinger.....	37
II. 3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	39
II.4. Spin-orbitales.....	39
II.5. L'approximation de Hartree-Fock.....	40
II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	41
II. 6. 1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	42
II. 6. 2. Les équations de Kohn et Sham.....	43
II. 7. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	44
II. 7. 1. Approximation de la densité locale (LDA).....	44
II. 7. 2. Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA).....	44
II. 7. 3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	45
II. 8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou FP-LAPW....	46
II. 8. 1. La méthode des ondes planes (APW).....	46
II. 8. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	48
II. 8. 3. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	49
II. 8. 3. 1. Construction des fonctions radiales.....	50

II. 9. Le code Wien2k.....	51
II. 9. 1. Initialisation.....	51
II. 9. 2. Calcul auto-cohérent.....	52
II. 10. Conclusion.....	55
Références Bibliographiques.....	56

Chapitre III : Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et Optiques du ZnSe Dopé par des Métaux de Transition

III .1. Introduction.....	58
III. 2. Détails de calcul.....	59
III .3. Les Propriétés Structurales.....	60
III. 4. Propriétés électroniques.....	66
III. 4. 1. Structure de bandes.....	66
III. 4. 2. Densité d'états.....	74
III. 4. 3. Densité de charge.....	79
III. 5. Propriétés Magnétiques.....	86
III. 6. Propriétés Optiques.....	87
III. 6.1. Calcul de la fonction diélectrique complexe.....	87
III. 6. 2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction.....	93
III. 6. 3. Absorption et réflectivité.....	98
III. 7. Synthèse des résultats	106
III. 8. Conclusion.....	108
Références Bibliographiques.....	109

Chapitre IV: Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et Optiques du CdS Dopé par des Métaux de Transition

IV.1. Introduction.....	112
IV.2. Détails de calcul.....	114
IV.3. Les propriétés structurales.....	115

IV.4. Propriétés électroniques.....	119
IV.4.1. Structure de bandes.....	119
IV.4.2. Densité d'états électronique (DOS).....	126
IV.5. Propriétés Magnétiques.....	130
IV.6. Propriétés Optiques.....	131
IV.6. 1. Fonction Diélectrique.....	131
IV.6. 2. Absorption et Réflectivité.....	135
IV.6. 3. Indice de Réfraction.....	138
IV. 7. Conclusion.....	139
Références Bibliographiques.....	140
Conclusion Générale.....	143
Productions Scientifiques.....	145

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la science et la technologie jouent un rôle grandissant dans notre environnement et elles contribuent pleinement à la transformation des sociétés. Les différentes méthodologies utilisées, et les différentes connaissances générées se traduisent par une multitude d'applications omniprésentes dans notre vie quotidienne.

Parmi les domaines scientifiques et technologiques qui ont connu un grand développement ces dernières années, on trouve le domaine de la physique des semi conducteurs, et en particulier, celui de l'exploitation des champs magnétiques pour la réalisation de matériaux dédiés à des applications électroniques et optoélectroniques. Parmi ces applications, on cite, la révolution de l'informatique qui est due au progrès dans la conception de nouveaux matériaux ayant une très grande capacité de stockage de l'information et une transmission de l'information très rapide. D'autres applications peuvent être évoquées, notamment, celles concernant la microscopie par résonance magnétique, l'astronomie, l'imagerie magnétique en microscope électronique à transmission, la météorologie, l'environnement...

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne, les améliorations apportées dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limitées par les propriétés des matériaux disponibles. Ceux-ci sont la base de toutes les fonctions électroniques et font apparaître de nouvelles technologies. Une connaissance au préalable des propriétés des matériaux, permet d'envisager de les utiliser d'une manière plus judicieuse, sachant que tout progrès technologique et industriel, est étroitement lié au développement des matériaux.

Grâce à l'utilisation des méthodes de premiers principes dites « ab-initio » (qui signifie du tout début), les physiciens peuvent prédire de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. Ces méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques. L'avantage de ces méthodes se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs et la plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux. Elles sont basées sur la théorie

de la fonctionnelle de densité DFT dont l'idée principale consiste à montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[n]$ de la densité. La densité de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque. La DFT est utilisée généralement pour calculer la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que les molécules ou les solides. Elle est basée sur la densité d'électrons plutôt que sur la fonction d'onde.

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

En se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et du potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet des spins, introduits par les métaux de transitions, sur les semi-conducteurs de type II-VI, et à la détection des différents phénomènes qui se produisent et à leur prise en compte dans la conception de nouveaux matériaux susceptibles d'avoir une large gamme d'applications.

Notre manuscrit est organisé suivant quatre chapitres :

Le premier est consacré à un rappel des fondamentaux sur les semi-conducteurs qui sont la base de notre étude, et en particulier, les propriétés des semi-conducteurs de type II-VI comme le Séléniure de Zinc (ZnSe) et le Sulfure de Cadmium (CdS), objets de notre thèse. Nous donnons aussi un aperçu sur les métaux de transitions.

Le deuxième chapitre présente la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, la méthode FP-LAPW et enfin le code Wien2k.

INTRODUCTION GENERALE

Le troisième chapitre donne l'interprétation des résultats des différentes propriétés (Structurales, Electroniques, Magnétiques et Optiques) obtenues après le dopage du ZnSe par un certain nombre de métaux de transition.

Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés Electroniques, Magnétiques et Optiques du CdS dopé par différents métaux de transition. L'interprétation des principaux résultats obtenus dans ce dernier chapitre y est effectuée.

Notre manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives envisagées.

I. 1. Introduction

Au cours des années soixante-dix et quatre-vingt, nous avons assisté à des progrès remarquables dans la compréhension des propriétés semi-conductrices et dans l'utilisation à grande échelle de dispositifs semi-conducteurs dans les produits industriels et de consommation. La croissance phénoménale de l'industrie des semi-conducteurs a entraîné une augmentation progressive de la recherche sur les différents matériaux afin d'obtenir le meilleur, le plus performant et le plus fiable des semi-conducteurs pour les différentes applications.

Les notions de base utilisées dans cette thèse sur les semi-conducteurs sont présentées dans ce premier chapitre.

I. 2. Définition des semi-conducteurs

La désignation de certains matériaux sous le terme semi-conducteurs (S.C) provient de leurs conductivités électriques qui sont intermédiaires entre celles des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et celles des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette variation de la conductivité est due dans une grande proportion à l'effet de la température, de l'éclairement ou à la présence d'impuretés (dopage et défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification de Mendeleïev tels que le Silicium (Si) ou le Germanium (Ge) mais aussi des éléments composés à partir des colonnes (III) et (V) tels que le (GaAs) ou le (GaN) ou des éléments composés à partir des colonnes (II) et (VI) tels que le (ZnSe) ou le (CdS).

I. 3. Structure cristalline

Suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée, la matière condensée peut prendre deux états solides différents: état cristallin ou état amorphe. La principale différence entre eux se situe au niveau de la structure du matériau. En effet, tandis que les atomes de la cellule cristalline sont très organisés, formant un réseau homogène, ceux de la cellule amorphe sont disposés d'une manière aléatoire dans la structure, formant ainsi un réseau hétérogène ou désordonné. En outre, les solides cristallisés peuvent former des monocristaux ou des poly-cristaux. La différence entre ces deux formes réside, essentiellement, sur la taille des cristaux de l'intérieur de chacune de ses structures qui

génère à son tour, des caractéristiques électriques différentes, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

I. 4. Systèmes cristallins et réseaux cristallins

Un cristal peut être représenté à partir d'une cellule de base qui répétée périodiquement, forme le réseau cristallin. Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins. Selon que la maille élémentaire soit simple ou multiple, et à partir de ces 7 systèmes cristallins, on définit les 14 réseaux de Bravais [1]. Ces différents réseaux sont illustrés sur la figure suivante (Figure. I.1) :

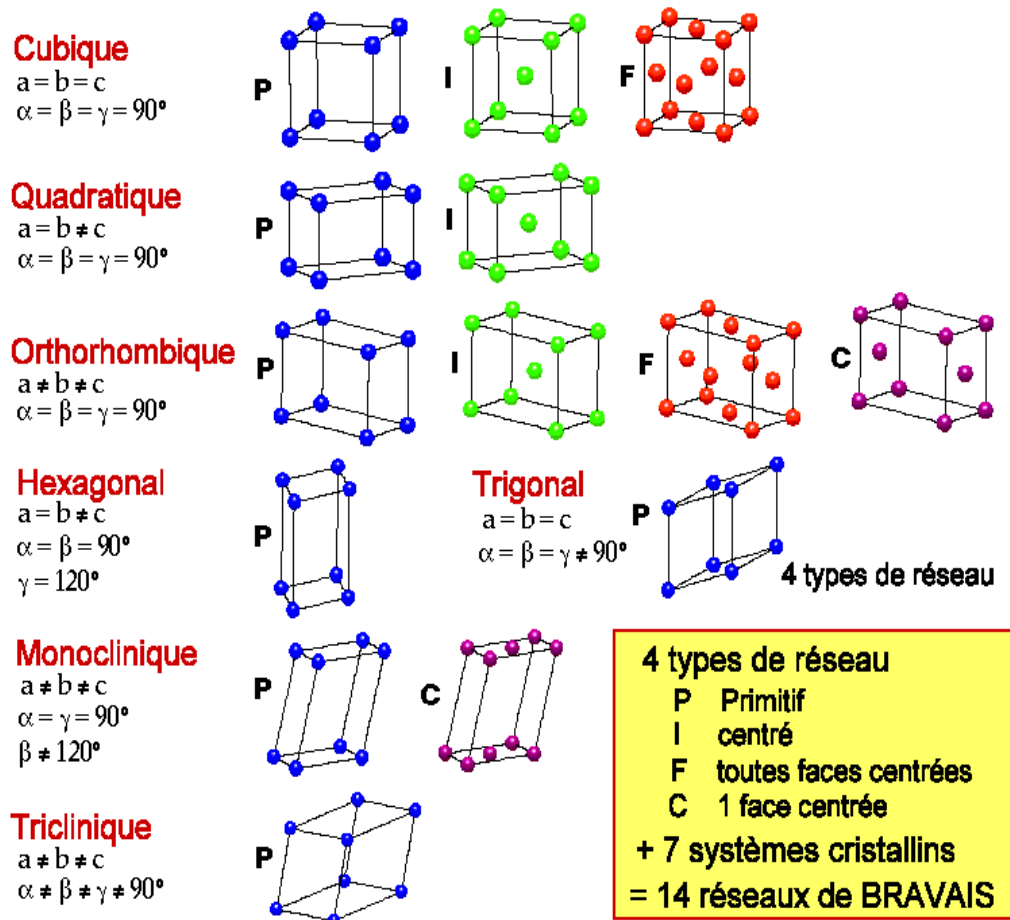


FIGURE. I.1 : Les 14 réseaux de Bravais [2].

I. 4. 1. La cellule de Wigner-Seitz

La cellule de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est la plus proche de ce point par rapport à n'importe quel autre point du réseau. La cellule de Wigner Seitz est une cellule primitive, elle possède de plus la symétrie du réseau de Bravais. On l'obtient en traçant des lignes qui connectent le point du réseau considéré à tous les autres et en traçant les plans bissecteurs de chaque ligne. Le plus petit polyèdre contenant le point considéré et limité par les plans bissecteurs est la cellule de Wigner-Seitz (Figure.I. 2).

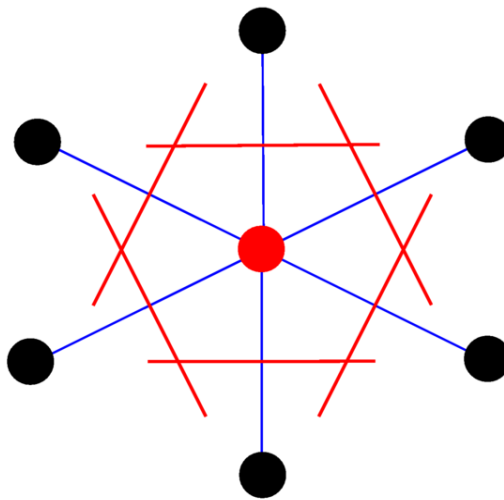


FIGURE .I. 2 : Cellule de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais à deux dimensions.

I. 4. 2 La structure « Diamant »

La structure cubique du diamant est une forme dérivée du cristal cubique à faces centrées (c.f.c). Elle comporte un atome central entouré de quatre autres atomes, sommets d'un tétraèdre. Elle est constituée de deux réseaux cubiques faces centrées imbriqués décalés du quart de la diagonale principale du cube. Le diamant cristallise dans cette structure, mais aussi le Silicium et le Germanium. La cellule de Wigner-Seitz du réseau c.f.c. est représentée sur la figure suivante (Figure .I. 3).

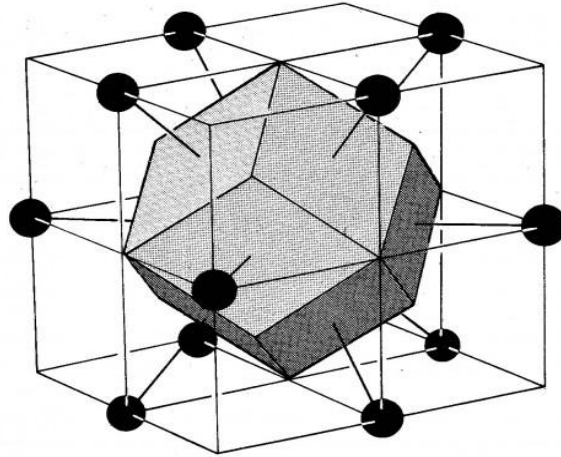


FIGURE .I. 3 : Cellule de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique face centrée (c.f.c.) [3].

I. 4. 3. La structure « Zinc-blende » ou « sphalérite »

La plupart des matériaux III-V ou II-VI cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure suivante (Figure. I.4.b). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.) (Figure. I.4.a), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (c.f.c), l'un d'éléments III ou II et l'autre d'éléments V ou VI, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Ainsi la maille comporte deux types d'atomes différents [4].

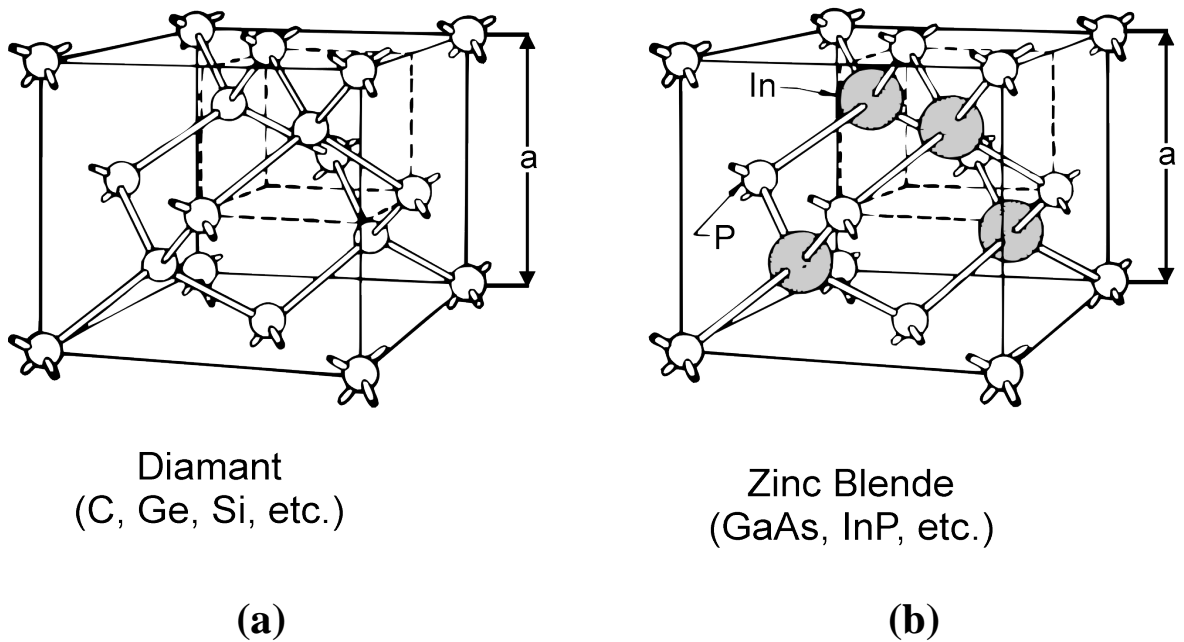


FIGURE .I. 4 : Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

I. 4. 4. La structure hexagonale compacte (HC)

La structure HC est définie par un motif élémentaire de deux atomes, l'un à l'origine et l'autre en position $(2/3, 1/3, 1/2)$. Elle est constituée de six atomes par maille, elle se caractérise par deux paramètres a et c .

La compacité de la structure est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{2a\pi}{3c\sqrt{3}}$$

Pour $c/a = 1.633$, on a $\rho = 0.7404$.

A partir de la structure (H.C), on peut définir la structure « Wurtzite » qui n'est autre que deux structures hexagonales compactes (H.C) décalées l'une par rapport à l'autre de $3/8$ selon la direction de l'axe z . Sur la figure suivante (Figure. I.5), on donne un exemple de la structure « Wurtzite » du ZnS (Sulphide de Zinc).

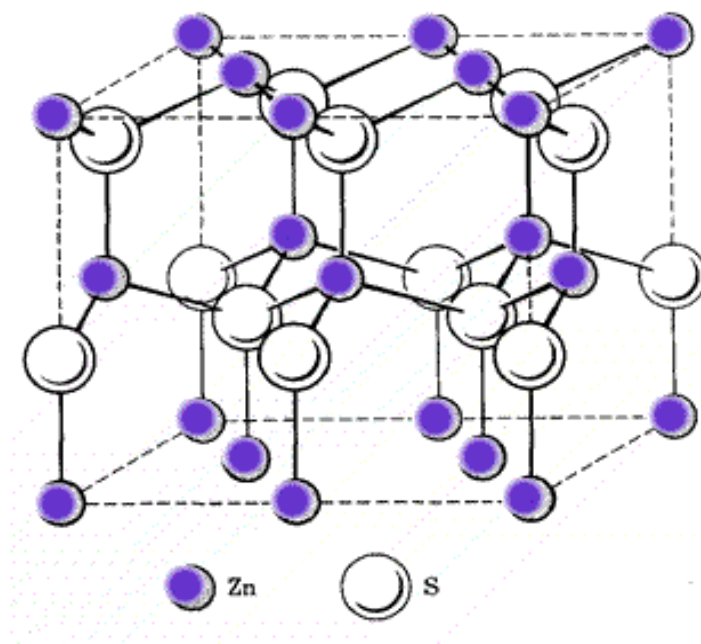


FIGURE. I.5: Structure Wurtzite (ZnS)

Le **tableau I.1** suivant donne les paramètres de maille a et c de quelques semi-conducteurs ayant la structure wurtzite.

TABLEAU I.1. Paramètres de mailles (en Å) de différents composés de structure Wurtzite

Composé	a	c	Composé	a	c
ZnO	3.24	5.20	MnS	3.97	6.43
ZnS	3.81	6.23	MnSe	4.12	6.72
ZnSe	3.98	6.53	AlN	3.11	4.97
ZnTe	4.27	6.99	GaN	3.18	5.16
BeO	2.69	4.38	AgI	4.58	7.49
CdS	4.13	6.74	InN	3.53	5.69
CdSe	4.30	7.02	SiC	3.07	5.04

I. 4. 5. Le réseau réciproque

Le réseau de Bravais correspond à l'espace réel ou physique. Le réseau réciproque est quant à lui étudié dans les phénomènes de diffraction et plus généralement, dans la propagation d'ondes dans le cristal. Ce réseau décrit l'espace des vecteurs d'onde k dont l'unité est l'inverse d'une longueur. Dans un cristal, les ondes planes monochromatiques sont diffusées dans des directions bien définies en raison de la triple périodicité.

L'intérêt d'associer à tout réseau direct un réseau réciproque est très important. Ce dernier permet [5] :

- De simplifier certains calculs de cristallographie géométrique.
- De formuler de façon simple la théorie de la diffraction des rayonnements par les cristaux.

I. 5. Zones de Brillouin

L'espace réciproque associé au cristal est partitionné en régions appelées : Zones de Brillouin. Il en existe une infinité. Elles peuvent être définies à l'aide des plans de Bragg qui sont les plans médiateurs de l'ensemble des vecteurs formés par des combinaisons linéaires des vecteurs du réseau réciproque. Les zones de Brillouin ont une importance

particulière en physique des semi-conducteurs puisqu'elles correspondent à leurs bandes d'énergies.

La première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont les plus proches d'un point G_0 du réseau réciproque (généralement $G_0 = (0, 0, 0)$). L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [6].

Sur la figure ci-dessous (Figure. I.6), on présente la première zone de Brillouin d'un cristal c.f.c.

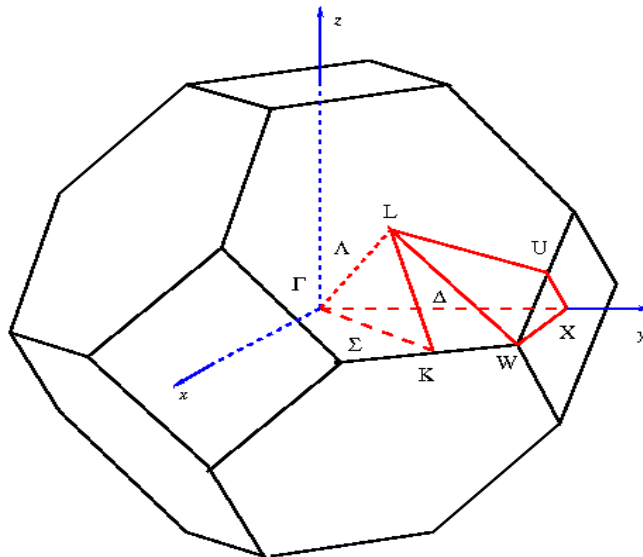


FIGURE. I.6 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie [6]

I. 5. 1. Points critiques

Certains points de haute symétrie présentent un intérêt particulier : ils sont appelés points critiques (Tableau I .2). Tous ces points sont liés par des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Ces descriptions sont utilisées lors de la détermination des propriétés électroniques d'un solide, notamment les diagrammes de bandes électroniques [7].

TABLEAU I .2 Différents points de symétrie pour différentes structures.

Symbole et Description.	Structure
Γ Centre de la zone de Brillouin	
M Milieu d'une arête R Sommet X Centre d'une face	Cubique simple
K Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales L Centre d'une face hexagonale U Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée W Sommet X Centre d'une face carrée	Cubique à faces centrées
A Centre d'une face hexagonale H Sommet K Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires L Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire M Centre d'une face rectangulaire	Hexagonal

I. 6. Structure de bandes d'un semi-conducteur

Un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui dépendent de la configuration de l'atome. On parle de « couches énergétiques » d'un atome ou de niveaux de l'énergie autorisés pour les électrons. Si le système est composé d'un nombre important d'atomes, les niveaux individuels se transforment en zones énergétiques avec un très grand nombre d'états très rapprochés. On parle alors de « bandes d'énergie ».

Les bandes d'énergies permises pour un électron sont séparées par des bandes interdites qui représentent le domaine des énergies que les électrons ne peuvent pas avoir (gap énergétique).

La bande située au dessus du gap est appelée « bande de conduction » (BC). A 0°K, elle ne contient pas d'électrons libres, contrairement à la bande située au dessous appelée « bande de valence » (BV), qui est pleine à 0°K (Figure. I.7). Le fait que ces deux bandes (BC ou BV) soient complètement vides ou pleines suppose que la conduction électrique ne peut exister.

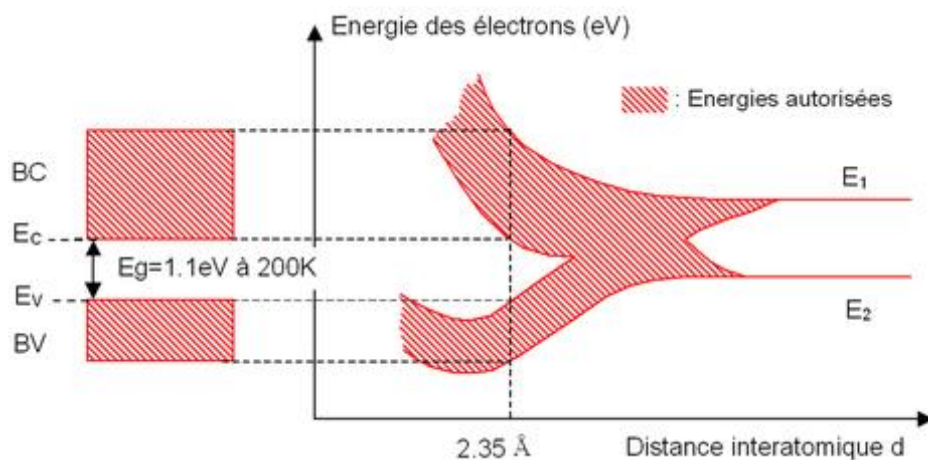


FIGURE. I.7 : Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant [8].

I. 6. 1 Gap direct et Gap indirect

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même vecteur d'onde k . Dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap

indirect. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions étant directes. Ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Du coup les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques (exemple silicium) (voir Figure. I. 8).

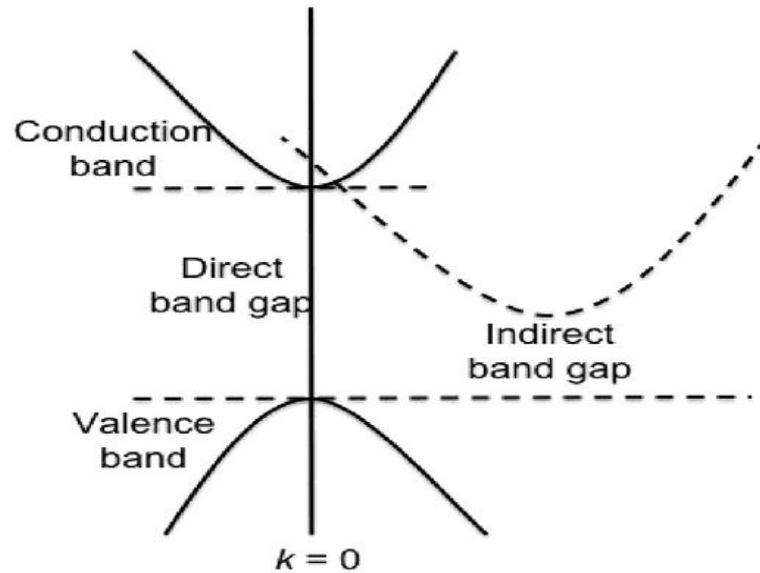


FIGURE. I. 8 : Représentation schématique d'un S.C à gap direct et d'un S.C à gap indirect [9].

I. 7. Types de semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur, il existe deux types de conduction: la conduction par électrons et la conduction par trou. Dans un cristal, lorsque certaines liaisons entre atomes se brisent, les électrons deviennent libres ce qui leur permet de se déplacer. L'emplacement de la liaison brisée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens du champ [10]. On distingue deux principaux types de semi-conducteurs : SC intrinsèque et SC extrinsèque.

I. 7.1. Semi-conducteur intrinsèque

On parle de semi-conducteur intrinsèque lorsque le matériau est pur, c'est-à-dire qu'il ne comporte aucune impureté chimique ou aucun défaut structural. Le comportement électrique du matériau ne dépend donc que de sa structure.

A la température 0°K , un semi-conducteur intrinsèque serait un isolant. Si on augmente sa température, l'ionisation thermique va briser des liaisons covalentes, ceci va donc libérer certains électrons qui vont se propager dans le cristal, laissant derrière eux des « trous » (voir Figure. I.9).

Cette ionisation thermique produit autant d'électrons que de trous. Ainsi, la concentration en électrons n_i est toujours égale à la concentration en trous p_i

$$n_i = p_i \quad (\text{I.1})$$

La création des paires « électron-trou » se fait d'une manière spontanée. Si ce phénomène n'était pas limité, le nombre de porteurs de charge libres ne cesserait d'augmenter. Mais en pratique, on observe un équilibre qui est dû au phénomène de « recombinaison ». En effet, lorsqu'un électron libre rencontre un site vacant (un trou), il peut être attrapé dans celui-ci. En conséquence, on obtient « un équilibre thermique ».

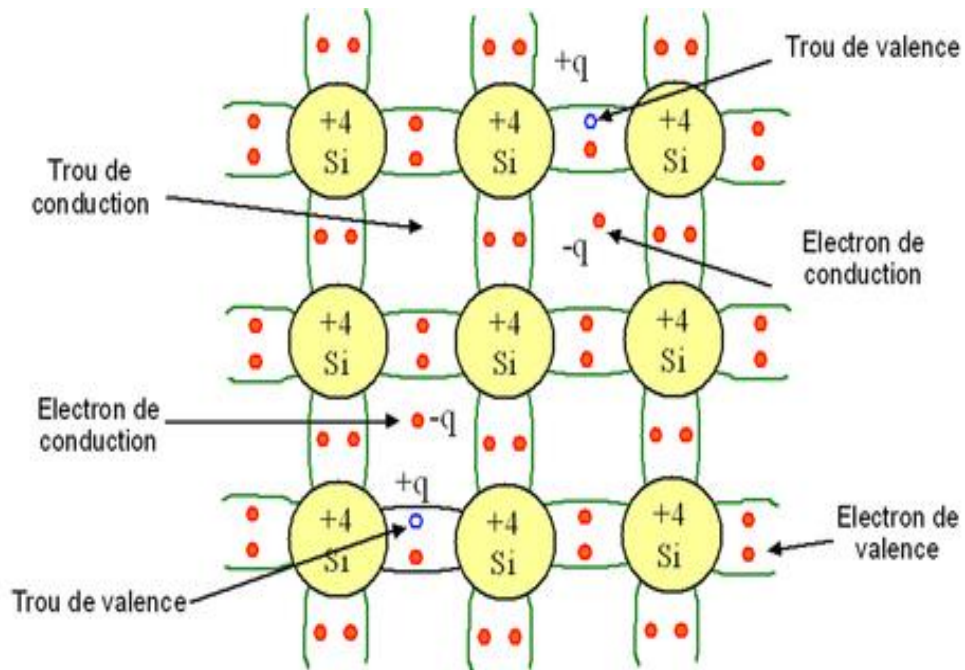


FIGURE. I.9 : Création d'une paire « électron-trou » par rupture d'une liaison de covalence sous l'effet de la température.

A l'équilibre thermique, les densités totales des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence sont données par les expressions suivantes [11]:

$$n = N_c \exp \left[\frac{E_F - E_C}{KT} \right] \quad (I.2)$$

$$p = N_v \exp \left[\frac{E_V - E_F}{KT} \right] \quad (I.3)$$

Avec :

N_v est la densité d'états effectifs dans la bande de valence.

N_c est la densité d'états effectifs dans la bande de conduction.

E_F est l'énergie de Fermi.

E_v est le plus haut niveau de la bande valence et E_c est le plus bas niveau de la bande de conduction.

Sachant que dans un semi-conducteur intrinsèque, on a : $n = p = n_i$, on obtient donc les expressions suivantes pour la concentration intrinsèque des porteurs et pour le niveau de Fermi intrinsèque :

$$n_i = [N_c N_v] \exp \left[-\frac{E_g}{2KT} \right] \quad (I.4)$$

$$E_F = \frac{1}{2} [E_C + E_V] + \frac{1}{2} KT \log \frac{N_V}{N_C} \quad (I.5)$$

Ces dernières relations montrent que la concentration en électrons (trous) dépend de la température et du gap E_g . Il en résulte aussi que le niveau de Fermi intrinsèque est toujours très proche du centre de la bande interdite.

Remarque :

Le silicium intrinsèque a des applications pratiques très limitées. Néanmoins, il est possible en introduisant certaines impuretés, par la technique du dopage, de privilégier un type de conduction : par électrons libres ou par trous libres.

I. 7. 2. Semi-conducteurs extrinsèques

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur intrinsèque conduit à une modification du nombre de ses porteurs libres. De ce fait, un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui donnant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, circuits intégrés etc.) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.). Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques [12] :

I. 7. 2. 1. Semi-conducteur extrinsèque type « n »

On obtient un semi-conducteur extrinsèque de type « n » en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge avec des atomes pentavalents (possédant 5 électrons dans leurs couche de valence : antimoine, phosphore, arsenic..). L'atome pentavalent peut mettre quatre de ses électrons de valence en liaison covalente avec les atomes tétravalents voisins, il lui reste donc un électron excédentaire (voir Figure. I.10). Cet électron peut se déplacer et participer à la conduction. On dit que les impuretés utilisées sont des donneurs (d'électrons). A' la place de cet électron, un trou se crée (chargé positivement) qui n'est cependant pas un trou libre. En effet, l'énergie acquise par l'atome n'est pas assez importante pour capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc pas se propager. Le dopage par des atomes donneurs va donc favoriser la conduction par électrons libres au détriment de la conduction par trous. On dit que les électrons constituent les porteurs majoritaires. Comme ils sont porteurs de charge négatives, le semi-conducteur extrinsèque est dit de type « n ».

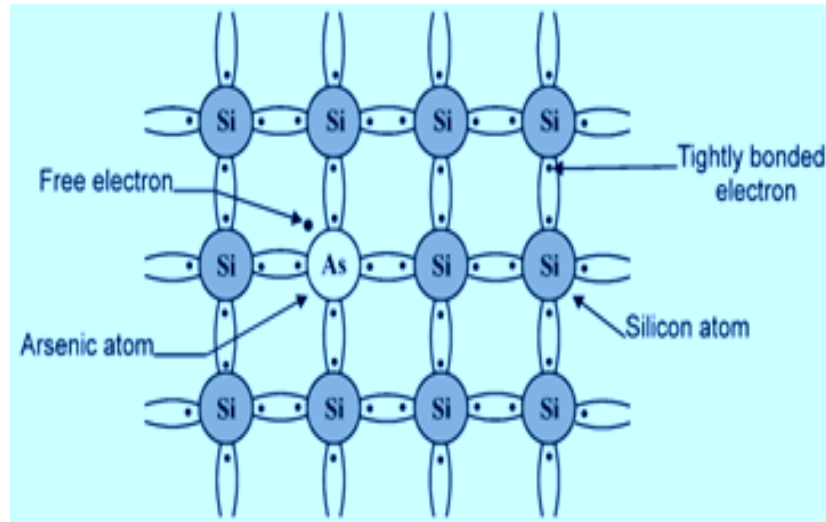


FIGURE. I.10 : Semi-conducteur extrinsèque type « n » [13].

Sur le plan énergétique, les atomes donneurs introduisent un niveau d'énergie juste au dessous de la bande de conduction (voir Fig. I.11). Pour les températures supérieures à 0°K, les atomes pentavalents sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ($N_d \gg N_a$).

La densité des donneurs et celle des porteurs pour un semi-conducteur de type n sont données par les relations suivantes :

$$n = N_d \quad (I.6)$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (I.7)$$

Le niveau de Fermi pour un semi-conducteur de type n s'écrit :

$$E_{Fn} = E_C - KTL \ln \frac{N_C}{N_d} \quad (I.8)$$

En conséquence, plus la densité de donneurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction.

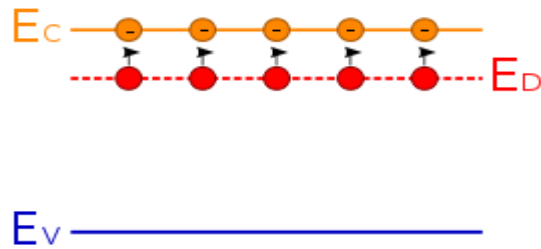


FIGURE. I.11 : Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur type « n »

I. 7. 2. 2. Semi-conducteur extrinsèque type « p »

Un semi-conducteur extrinsèque de type « p » est obtenu en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge avec des atomes trivalents (possédant 3 électrons dans leurs couche de valence : bore, aluminium, gallium, indium...etc) (voir Figure. I.12). La situation est sensiblement la même que pour le dopage de type « n ». Les atomes trivalents mettent en commun leurs 3 électrons avec les 4 atomes du semi-conducteur qui les entourent pour former les liaisons de valence. Ils se retrouvent à la fin avec 7 électrons sur la couche de valence, cette configuration est délicate et aura tendance à capter un électron d'un atome voisin pour compléter sa couche à 8 électrons. A' température ambiante tous les atomes du dopant se lient à un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes. Aucun électron libre n'a été crée lors de la formation du trou, les trous sont donc beaucoup plus nombreux que les électrons, ils constituent les porteurs majoritaires et le semi-conducteur est de type P.

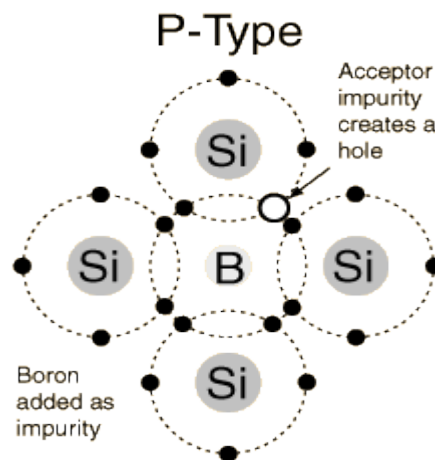


FIGURE. I.12 : Semi-conducteur extrinsèque type « p » [14].

La concentration d'accepteurs est supérieure à la concentration de donneurs ($N_a \gg N_d$). Les relations suivantes donnent la densité d'accepteurs et les densités de porteurs pour un semi-conducteur de type p.

$$p = N_a \quad (I.9)$$

$$n = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (I.10)$$

Le niveau de Fermi pour un semi-conducteur de type p s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{Fp} = E_V - KTLn \frac{N_V}{N_a} \quad (I.11)$$

Ainsi plus la densité d'accepteurs est élevée plus le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence (Figure. I.13).

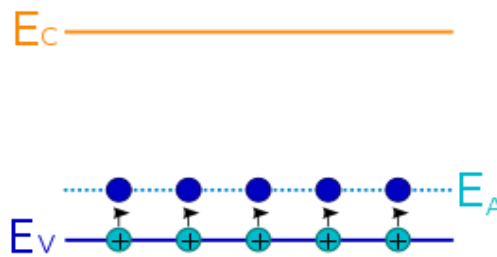


FIGURE. I.13 : Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur type « p »

I. 8. Les semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique de Mendeleïev (Tableau. I. 3).

Par certaines de leurs propriétés, les composés II-VI forment une catégorie de matériaux semi-conducteurs qui peuvent être assimilés aux semi-conducteurs III-V (GaN-InP).

Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge dans les fenêtres de transmission atmosphérique 8–12 μm et 3–5 μm , et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques [15]. Les semi-conducteurs II-VI ont un grand gap d'énergie qui

permet d'envisager par exemple, la possibilité de fabriquer des sources lasers et des filtres optiques travaillant dans le domaine des courtes longueurs d'ondes (bleu et proche ultraviolet).

TABLEAU. I.3. Extrait de tableau périodique des éléments chimiques.

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

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [16] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Une des particularités des semi-conducteurs II-VI, est la possibilité d'incorporer des atomes magnétiques qui vont faire intervenir des spins. La très forte interaction entre ces spins localisés et les porteurs de charge (électrons dans la bande de conduction, trous dans la bande de valence) va permettre au semi-conducteur d'avoir des propriétés magnéto-optiques exceptionnelles comme les DMS (Diluted Magnetic Semiconductor). Ces derniers doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration, un faible pourcentage d'ions magnétiques, est incorporé dans un composé semi-conducteur. Les DMS sont utilisés dans ce qu'on appelle aujourd'hui « **la spintronique** » ou l'électronique de spin qui consiste à tirer profit à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques [17].

I. 8. 1. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite (Figure. I.14(a) et Figure. I.14(b)). Toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes et sont stables à température ambiante [18]. La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) par la séquence d'empilement des

couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon le plan [111] en phase ZB (Figure. I.14(c)) et suivant la séquence ABAB selon le plan [0001] en phase WZ (Figure. I.14(d)) [19].

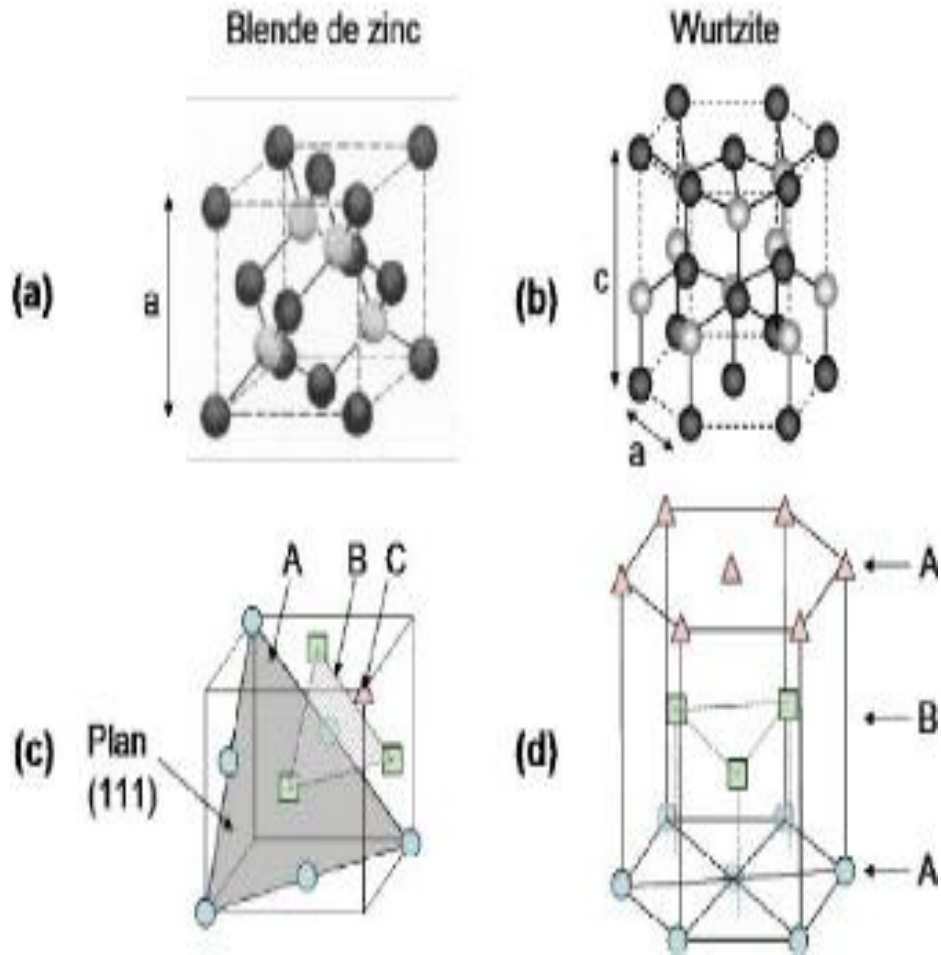


FIGURE. I.14 : Structures cristallographiques des composés semi-conducteurs II-VI : (a) blende de zinc. (b) wurtzite. Empilement de couches atomiques : (c) ABCABC en blende de zinc et (d) ABAB en wurtzite

Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau I.4.

TABLEAU. I. 4: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [18].

Composé	Paramètres de maille		
	Zinc-blende a(Å)	Wurtzite a(Å) c(Å)	
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.25
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.007
CdTe	6.482	4.583	7.484

Dans la structure zinc-blende ou « sphalérite », les atomes du type II sont situés en positions : (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2), (1/2,1/2,0), et les atomes du type VI sont situés en positions : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4). Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Dans la structure wurtzite, les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2), et les atomes du type VI occupent les positions (0,0,u) et (2/3,1/3,1/2+u), avec $u = 3/8$, et de même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés au sommets d'un tétraèdre régulier (voir Figure. I.14(a) et Figure. I. 14(b)).

I. 8. 2. Structure de bande des composés II-VI

Les matériaux binaires II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes

peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) composée principalement des états s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [20].

Pour les composés binaires II-VI, la prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées (Figure. I.15). Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (spin-orbite). Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) [21].

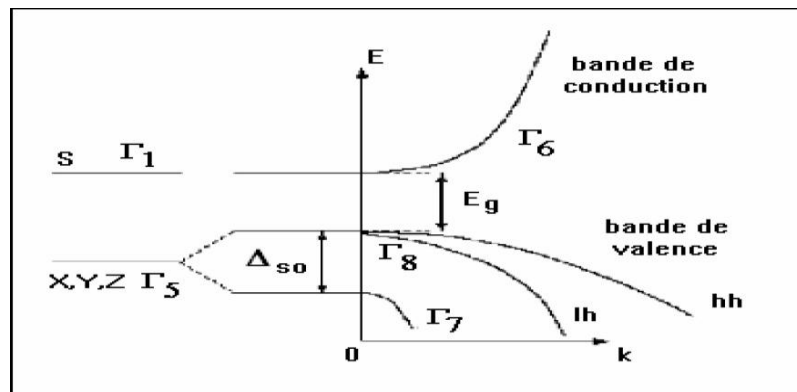


FIGURE. I.15 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin [21].

Ce schéma de transitions entre bandes va nous permettre d'expliquer certains phénomènes optiques.

I. 8. 3. Propriétés physiques du Sulfure de Cadmium CdS

Parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI, le sulfure de cadmium (CdS), que nous avons étudié dans cette thèse, est l'un des plus importants, car il a des applications potentielles pour les diodes électroluminescentes, les cellules solaires et

l'optoélectronique [22]. Il possède une large bande interdite directe de 2,5 eV qui le rend un candidat primordial pour les lasers verts, les photoconducteurs, et les transistors à film mince [23]. Le sulfure de cadmium cristallise dans deux types de structures : la structure cubique zinc blende (sphalérite) et la structure wurtzite. Quelques propriétés spécifiques du CdS, dans ses deux structures sont données dans le tableau I.5.

TABLEAU I.5. Propriétés physiques du CdS (m_0 est la masse de l'électron libre)

Propriétés	Structure CdS	
	Zincblende	Wurtzite
Paramètres de maille (nm) [24]	$a_0=0.582$	$a_0=0.4135$ $c_0=0.664$
Densité (g/cm^3) [25]	4.87	4.82
Phase stable [24]		*
Gap (eV) [24, 25]	2.50 (direct)	2.50 (direct)
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) [24, 25]		1750
Indice de réfraction [25]		2.506 2.529
Constante diélectrique statique ϵ_0 [26]	9.3	
Constante diélectrique optique ϵ_{∞} [27]	6.3	
Masse effective de l'électron m^*/m_0 [25]	0.19	
Masse effective du trou m^*/m_0 [25]	0.8	
Rayon de Bohr (nm) [25]	3	
Mobilité Hall de l'électron à 300 K	$340 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	
Mobilité Hall du trou à 300 K	$340 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	

I. 8. 4. Propriétés physiques du séléniure de zinc : ZnSe

La première caractéristique que l'on peut donner du ZnSe est qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct, d'une valeur de $E_g = 2,7$ eV à 300°K. Le ZnSe contribue dans la conception de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires en film mince, les photodétecteurs bleu-UV, lentille (pour les lasers IR), miroir diélectrique, il est aussi utilisé comme absorbant saturable pour les lasers impulsions grâce à sa valeur de photo-résistivité importante [28-30]. Le ZnSe et les semi-conducteurs II-VI en général, peuvent être utilisés pour la réalisation de semi-conducteurs dilués magnétiques qui présentent des propriétés ferromagnétiques ou antiferromagnétiques suivant la nature du dopant [31-34]. Ils peuvent être ainsi appliqués dans le domaine de la spintronique.

Le séléniure de zinc cristallise dans le système cubique zinc-blende. Chaque atome de Zn (Se) est entouré de 4 atomes de Se (Zn) voisins formant un tétraèdre régulier. Il cristallise aussi dans la forme wurzite (hexagonale) mais elle est moins stable à température ambiante [35]. Les propriétés optiques et physiques appropriées du ZnSe sont résumées dans le tableau I. 6.

TABLEAU I.6. Propriétés physiques du ZnSe (m_0 est la masse de l'électron libre) [36].

Propriétés	Structure ZnSe	
	Zincblende	Wurtzite
Paramètres de maille (Å)	$a_0=5.669$	$a_0=3.996$ $c_0=6.550$
Densité (g/cm^{-3})	5.263	5.292
Phase stable	*	
Gap (eV)	2.70 (direct)	2.70 (direct)
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) [25]		1750
Indice de réfraction à 632.8nm et 10.6 μm		2.593 et 2.4
Constante diélectrique statique ϵ_0	9.6	
Constante diélectrique optique ϵ_{∞}	6.2	
Masse effective de l'électron m^*/m_0	0.13-0.17	
Masse effective du trou m^*/m_0	0.78 (lourd) 0.145 (léger)	
Energie de phonon optique Maximum	31meV	
Mobilité Hall de l'électron à 300 K	500 $\text{cm}^2/\text{V.s}$	
Mobilité Hall du trou à 300 K	30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$	

La conductivité thermique du ZnSe est relativement élevée. Ce qui implique que, les gradients de température inférés au sein du matériau sont faibles. Le coefficient thermo-optique correspond à la variation de l'indice de réfraction lorsque la température varie. L'effet thermo-optique conduit à la formation d'une lentille dans le milieu actif lorsqu'il est soumis à un gradient de température. Le ZnSe présente un fort coefficient thermo-optique, il lui faut donc compenser cet effet en développant un système de refroidissement dans le cas où l'on cherche à réaliser une source opérant en régime continu. La faible valeur d'énergie maximum de phonon optique dans ZnSe (31 meV) est due à la présence de l'ion Se qui est relativement (lourd) et qui induit une transparence de ce matériau dans l'infrarouge [500 nm-22 μm], et justifie par conséquent son utilisation comme fenêtre optique dans ce domaine spectral [37].

I. 9. Propriétés optiques des semi-conducteurs

L'interaction lumière-matière conduit à plusieurs phénomènes parmi lesquels (Figure. I.16) :

- **La réfraction** : Déviation d'un rayonnement à la surface d'un corps, à l'interface entre deux milieux d'indices différents dans une direction fixée par la loi de Snell- Descartes [38].
- **L'absorption** : Elle se produit au cours de la propagation de l'onde. Si la fréquence de la lumière est résonante avec les fréquences de transition des atomes dans le matériau, le faisceau sera atténué à mesure qu'elle progresse.
- **La transmission** : Elle est clairement liée à l'absorption, parce que la lumière non absorbée sera transmise. L'absorption sélective est responsable de la coloration de nombreux matériaux optiques.
- **La réflectivité** : Tout corps qui reçoit une certaine quantité d'énergie radiante d'une source extérieure peut en réfléchir une partie. Le rapport entre l'énergie réfléchie et l'énergie reçue est appelée coefficient de réflectance.

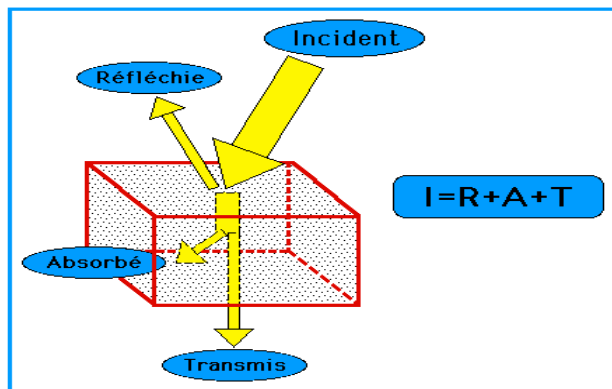


FIGURE. I.16 : Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière matière [39].

D'autres phénomènes peuvent se produire quand la lumière se propage à travers la matière au cas où l'intensité du faisceau est très élevée. Ceux-ci sont décrits par l'optique non linéaire qui a été découverte grâce à l'utilisation de lasers.

L'étude de l'interaction onde-matière est faite à partir des équations de Maxwell qui sont les équations fondamentales de l'électromagnétisme. Elles décrivent l'action du

champ électromagnétique sur la matière : la fonction diélectrique traduit la réponse du milieu à ce champ. Les équations de Maxwell qui régissent les phénomènes électromagnétiques sont données par les relations suivantes [40]:

$$\nabla \times \bar{H} - \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} = \bar{J} \quad (\text{I.12})$$

$$\nabla \times \bar{F} + \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (\text{I.13})$$

$$\nabla \bar{B} = \mathbf{0} \quad (\text{I.14})$$

Avec :

- \bar{F} est le vecteur champ électrique de l'onde se propageant dans le milieu.
- \bar{H} est le vecteur champ magnétique.
- \bar{D} est l'induction (déplacement) électrique décrivant l'action du champ électrique sur la matière.
- \bar{B} est l'induction (déplacement) magnétique décrivant l'action du champ magnétique sur la matière.
- \bar{J} la densité du courant.

Les équations caractéristiques du milieu peuvent s'écrire :

$$\bar{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \bar{F} = \epsilon_r \bar{F} + \bar{P} \quad (\text{I.15})$$

$$\epsilon_r = \mathbf{1} + \chi \quad (\text{I.16})$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (\text{I.17})$$

Où :

- ϵ_r est la constante diélectrique relative, elle relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation.
- ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

- \bar{P} est la polarisation électrique.
- χ représente la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

I. 9. 1. La fonction diélectrique complexe

La nature d'un matériau est décrite par sa fonction diélectrique complexe. Dans le cas d'un champ statique, ϵ est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, ϵ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique. La fonction diélectrique complexe s'écrit sous la forme suivante [41]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{I.18})$$

Avec :

- ϵ_1 est la partie réelle de la fonction diélectrique.
- ϵ_2 est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction complexe N sont liés par l'équation :

$$N^2 = \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (\text{I.19})$$

$$N = n + ik = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (\text{I.20})$$

Où n est l'indice de réfraction lié à la vitesse de propagation de l'onde et le terme k représente l'atténuation de l'onde. Il décrit l'absorption du milieu. Il est aussi appelé le coefficient d'extinction. Ces équations nous montrent que l'indice de réfraction est essentiellement déterminé par la partie réelle de la constante diélectrique, tandis que l'absorption est principalement déterminée par la partie imaginaire. Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{I.21})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{I.22})$$

On définit le coefficient d'absorption (α) (affaiblissement linéique), à partir du coefficient d'extinction :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (I.23)$$

I. 9. 2. Les phénomènes d'absorption dans les semi-conducteurs

L'interaction entre un photon et un électron du semi-conducteur est la base du fonctionnement de la plupart des composants optoélectroniques. Un photon d'énergie suffisante produit un saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence (E_v, K_v) vers un état libre de la bande de conduction (E_c, K_c). Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité du mouvement. Cette transition est directe si les conditions de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde qui imposent que : $K_v=K_c$ (semi-conducteurs à gap direct) sont respectées. Une transition indirecte se produit quand l'absorption s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un phonon (semi-conducteurs à gap indirect) (voir Figure. I.17).

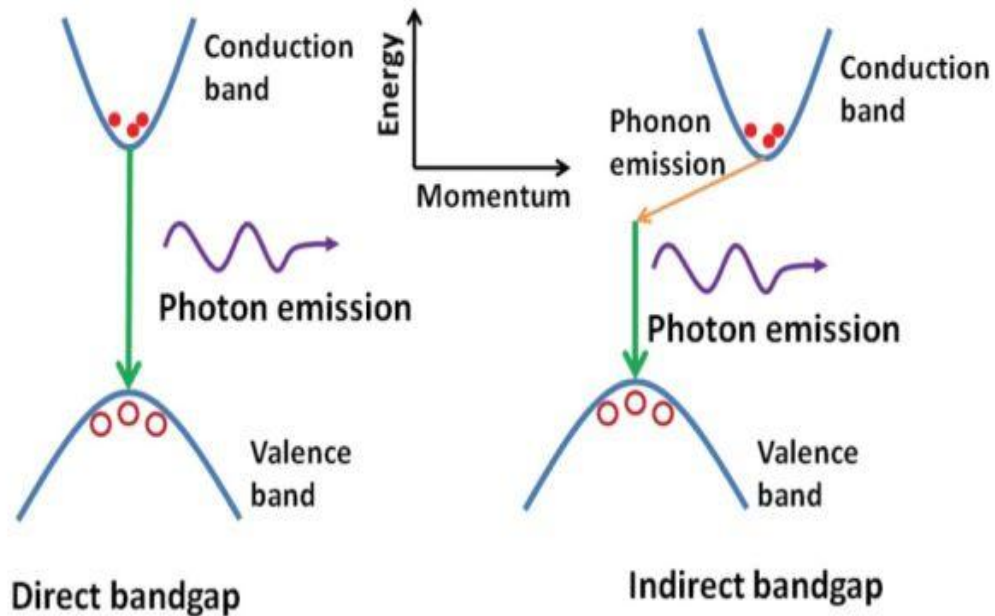


FIGURE. I. 17 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un S.C à gap direct et à gap indirect [42].

I. 10. Semi-conducteurs et magnétisme : la Spintronique

Actuellement, l'électronique classique a commencé à atteindre ses limites au niveau de la miniaturisation. Une activité scientifique prometteuse est apparue permettant d'entrevoir un passage vers une nouvelle gamme de dispositifs capables non seulement d'exploiter la charge de l'électron (ou du trou) mais aussi son spin : c'est la spintronique. Comme son nom l'indique, elle utilise certaines propriétés du spin des électrons pour traiter ou stocker des informations. L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer profit à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques. L'application la plus répandue de la spintronique est basée sur le phénomène de magnétorésistance géante (GMR) [43,44] utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels. La découverte de ce phénomène a d'ailleurs permis à A. Fert et P. Grünberg d'obtenir le prix Nobel de physique de l'année 2007. Les progrès qu'a connus l'électronique de spin ont été assez lents, en raison de la difficulté d'injecter rentablement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux, mais dès que cela fût possible, une nouvelle famille de nouveaux matériaux magnétiques a pris naissance : il s'agit des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Leur principe est basé sur le fait d'injecter un faible pourcentage (typiquement inférieur à 10%) d'une espèce magnétique dans une matrice semi-conductrice pour rendre le semi-conducteur soit paramagnétique soit ferromagnétique.

I. 10. 1. Injection de spin et composants actifs

Un exemple d'injection et de détection de spin est le SpinFET (Spin Field Effect Transistor) qui nécessite l'injection de porteurs de charge spin polarisés dans des nanostructures semi-conductrices comme cela est illustré sur la figure suivante (Figure. I.18).

Dans cet exemple, un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétique, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur peut être modulé par une tension de grille et/ou un champ magnétique.

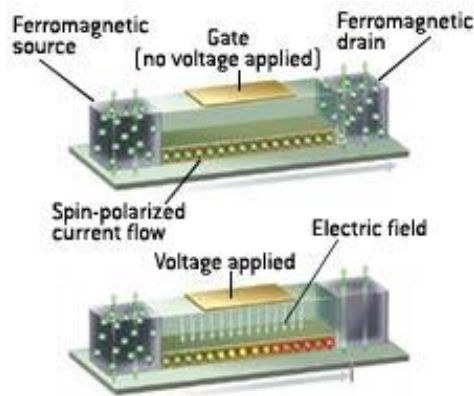


FIGURE. I.18 : Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor) [45].

I. 10. 2. Impuretés magnétiques et Métaux de transition

On a vu précédemment qu'il fallait injecter des impuretés magnétiques dans un semi-conducteur pour avoir un DMS. Ces impuretés sont souvent des métaux de transition. Ce sont les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes IIIb à IIb (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisées dans la vie de tous les jours (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons et des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines) [46].

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplète. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. Les métaux de transition se caractérisent par leurs propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions. Ces matériaux présentent aussi des températures de Curie élevées ($>1000^\circ\text{K}$) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ($\approx 40\%$) [47]. Dans le tableau I.7 ci-après, on présente quelques propriétés physico-chimiques des métaux de transitions utilisés dans cette thèse.

TABLEAU. I. 7 : Quelques propriétés physico-chimiques de certains métaux de transition [47].

Elément	Nombre d'isotopes naturels	Température de fusion / °C	Température d'ébullition / °C	Masse volumique / kg.m ⁻³	Résistivité électrique /μΩ.cm ²
Chrome	4	1900	2690	7140	13
Manganèse	1	1244	2060	7430	185
Fer	4	1535	2750	7874	9.71
Cobalt	1	1495	3100	8900	6.24
Nickel	5	1455	2920	8908	6.84
Cuivre	2	1083	2570	8950	1.673
Zinc	5	419.5	907	7140	5.8

I. 11. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé quelques principes de bases sur le fonctionnement des Semi-Conducteurs. Nous avons aussi défini les principales caractéristiques de deux composés étudiés dans cette thèse : le ZnSe et le CdS.

Nous avons par ailleurs donné un aperçu sur des notions que nous avons largement développés dans notre étude telles que : les structures Zinc Blend et Wurtzite, les zones de Brillouin, la Spintronique, les métaux de transitions et les propriétés optiques et magnétiques des matériaux.

Dans le chapitre suivant, nous allons définir les principaux outils (les méthodes et le logiciel) utilisés dans ce travail de thèse.

Références bibliographiques :

- [1] A. Poty, « Etude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2011.
- [2]<http://ressources.univlemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/deug/CHIM103B.html#solide>
- [3] <http://physicsofsemiconductors.myblog.it/>
- [4] G. Jacopin, « Nanofils de semiconducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université Paris-sud, 2012.
- [5] A. Saidane, « Physique des semi-conducteurs » tome 1, éd. OPU, Alger, 1992.
- [6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin
- [7] Harald Ibach and Hans Lüth, Solid-State Physics, “An Introduction to Principles of Materials Science”, corrected second printing of the second edition, 1996, Springer-Verlag.
- [8] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu.html
- [9] <http://solarwiki.ucdavis.edu>
- [10] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université, 5^{ème} édition, p 103, 1983.
- [11] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 1981.
- [12] A. Beiser, « Physique Appliquée : Cours et Problèmes ». Mc GrawHill, Série Schaum, 1979 .
- [13] <http://electronix2012.blogspot.com/2012/04/extrinsic-semiconductor.html>
- [14] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html>
- [15] A. Hreibi, « Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices Application aux sources lumineuses », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2012.
- [16] P. Faller, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [17] R. Bouzerar, « Théorie pour les systèmes désordonnés de spins localisés en interaction avec des porteurs itinérants : Les semi-conducteurs magnétiques dilués », Thèse de Doctorat, Université De Picardie, 2008.
- [18] P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « Electronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow, 1978.
- [19] A. Taabouche, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.

- [20] X. Brokmann, « Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels », Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (2004).
- [21] F. ROL, « Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2007.
- [22] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Mater. Lett. **63**, 1538 (2009).
- [23] J.C.Lee, N.G.Subramaniam, J. W. Lee, T. W .Kang, Appl. Phys. Lett. **90**, 262909 (2007).
- [24] V. Albe, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [25] <http://www.semiconductors.co.uk>.
- [26] N. A. Efremov and S. I. Pokutnii, Soviet. Phys. Solid. State, **32**, 955 (1990).
- [27] Claude. J. A. Monty, “Nanomaterials :The state of the art”. CNRS/LEA. Simap Font. Romeu, France p.1.13, 1994.
- [28] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, K. Kim, J. Yi, Physica B, **358**, 27 (2005).
- [29] B. Xiang, H.Z. Zhang, G.H. Li, F.H. Yang, F.H. Su, R.M. Wang, J. Xu, G.W. Lu, X.C. Sun, Q. Zhao, D.P. Yu, Appl. Phys. Lett. **82** (19), 3330 (2003).
- [30] A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, Material Chemistry and Physics, **106**, 215 (2007).
- [31] M. Jouanne, J. F. Morhange, E. Dynowska, E. Lusakowska, W. Szuszkiewicz, L.W. Molenkamp, G. Karczewski. Journal of Alloys and Compounds, **382**, 92 (2004).
- [32] W. Mac, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, H. J. M. Swagten, Y. Shapira, M. Demianiuk, Phys. Rev. B, **50**, 14144 (1994).
- [33] J. E. Williams, V. V. Fedorov, D. V. Martyshkin, I. S. Moskalev, R. P. Camata, and S. B. Mirov, Opt. Express, **18**(25), 25999 (2010).
- [34] N. Myoung, D. V. Martyshkin, V. V. Fedorov, and S. B. Mirov, Opt. Lett. **36**(1), 94, (2011).
- [35] C.X. Shan¹, Z. Liu, X.T. Zhang, C.C. Wong, S.K. Hark, Nanotechnology, **17**, 5561 (2006).
- [36] M. Luo, «Transition-Metal Ions in II-VI Semiconductors: ZnSe and ZnTe», Thesis (phd), Morgantown, West Virginia, 2006.
- [37] N. Vivet, « Elaboration et caractérisation de films minces Cr²⁺: ZnSe nanostructurés pour la fabrication de microlasers émettant dans le moyen infrarouge », Thèse de Doctorat, Université De Caen Basse-Normandie, 2008.

- [38] S. Bouhedja, « Etude des vitesses des ondes de surface et de l'atténuation du mode de Rayleigh via un capteur fonctionnant en champ noir », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [39] <http://www.eumetcal.org/euromet/french/nwp/n9100/n9100107.htm>
- [40] H. Chouaib, « Spectroscopie de modulation optique pour la qualification d'hétérostructures GaAsSb/InP destinées à la réalisation de TBH ultra-rapides », Thèse de Doctorat, l'Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, 2005.
- [41] M. Fox, "Optical Properties of Solids," Oxford University Press, 2001
- [42] <http://www.intechopen.com/books/advances-in-lasers-and-electro-optics/theintersubband-approach-to-si-based-lasers>
- [43] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [44] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [45] T. Chanier, « Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI », Thèse de Doctorat, Aix-Marseille I, 2008.
- [46] M. Sandra, « Etude mécanistique de la biosynthèse des centres [Fe-S] chez Escherichia coli : Quel rôle pour la protéine SufA ? », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2007.
- [47] N. Brahim, « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués », Thèse de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen, 2011.

II. 1. Introduction

Les méthodes ab-initio sont des techniques théoriques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux chercheurs ont contribué au perfectionnement de ces méthodes de calcul, l'évolution de l'informatique aidant, cela a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger.

Dans ce deuxième chapitre, nous allons nous intéresser à la définition des principales méthodes de calcul et à la présentation du logiciel utilisé dans notre thèse.

II. 2. Equation de Schrödinger

La mécanique classique est insuffisante pour expliquer les propriétés électroniques des particules constituant les différents solides. Il faut donc faire appel à la mécanique quantique qui fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : Ψ . Ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux au sein du formalisme de la mécanique quantique. L'équation de Schrödinger des états stationnaires (indépendante du temps) s'écrit sous la forme :

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

Où H est l'opérateur hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction propre et E représente l'énergie propre du système. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction qui sont la répulsion ou l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2]. Pour un système chimique donné, l'hamiltonien total du système est un opérateur qui peut s'écrire comme suit [3]:

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\hat{T}_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2(\mathbf{R}_i) \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{U}_{en} = - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} = \sum_i \sum_{j > i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (\text{II.7})$$

Où :

\hat{T}_n : Représente l'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e : Représente l'énergie cinétique des électrons.

\hat{U}_{en} : Représente l'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

\hat{U}_{ee} : Représente l'interaction coulombienne répulsive électron- électron.

\hat{U}_{nn} : Représente l'interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.

M_i est la masse du noyau i , Z_i et Z_j sont les nombres atomiques des noyaux i et j respectivement.

R_i et R_j définissent la position des noyaux i et j respectivement.

r_i et r_j définissent la position des électrons i et j respectivement

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes simples (ions hydrogénéoides), et d'étudier quelques unes de leurs propriétés. Mais pour les atomes poly-électroniques cette équation va se compliquer davantage et devenir impossible à résoudre. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant des théorèmes et des approximations adaptés.

II. 3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'Hamiltonien défini par la relation (II.2) est très complexe. Le principe de l'approximation de Born-Oppenheimer [4] consiste à dissocier le mouvement des noyaux de celui des électrons en considérant que la mobilité électronique ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais de leurs positions seulement. Les électrons se déplacent alors sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux. Pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. On définit alors à partir de la relation (II.2), l'Hamiltonien électronique par :

$$H_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.4. Spin-orbitales

L'Hamiltonien électronique dépend seulement des coordonnées spatiales des électrons. Cependant, la description des électrons ne se complète qu'avec l'ajout d'une composante de spin. Le spin a deux valeurs : $+1/2$ (spin up), $-1/2$ (spin down), auxquelles on associe respectivement les fonctions de spin $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ qui possèdent les propriétés suivantes :

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad (\text{II.9})$$

$$\int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (\text{II.10})$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (\text{II.11})$$

La fonction d'onde doit tenir compte de cette coordonnée de spin. Elle se réécrit donc $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, avec $x = \{r, \omega\}$. L'ajout de la composante de spin nous conduit à définir la notion spin-orbitale $\Phi(x) = \psi(r)\beta(\omega) = \psi(r)\alpha(\omega)$

Où $\psi(r)$ est la fonction d'onde spatiale.

II.5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer ne peut nous permettre de trouver une solution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes contenant 2 électrons ou plus. D'autres approximations sont nécessaires. La théorie de Hartree-Fock (HF) [5] se base sur le principe que si E_1 est l'énergie de l'état fondamental d'un système, donc pour toutes les fonctions d'onde possibles du système la valeur moyenne W de l'énergie est supérieure ou égale à E_1 :

$$W = \frac{\int \Psi^* \hat{H} d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (\text{II.12})$$

Pour trouver la solution de l'équation de Schrödinger il faut chercher la fonction d'onde qui minimise W . Dans la théorie d'Hartree-Fock, on fait appel à l'approximation du champ auto-cohérent (SCF), qui consiste à considérer que chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres. En conséquence, la fonction d'onde peut être écrite comme un produit de fonctions mono-électroniques appelées orbitales moléculaires (OM) [6]:

$$\Psi_{el}(\vec{r}) = \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.13})$$

Les fonctions d'onde mono-électroniques Φ_i sont les solutions de l'équation :

$$\hat{F}\Phi_i = E_i \Phi_i \quad (\text{II.14})$$

Où \hat{F} est l'Hamiltonien mono-électronique effectif appelé l'opérateur de Fock. Dans le cas d'une molécule à couches électroniques complètes, la fonction d'onde totale est représentée par le déterminant de Slater [7].

La méthode Hartree-Fock ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent. Mais l'approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme

des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer.

II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [8-10]. Contrairement aux méthodes Hartree-Fock, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [11] et Fermi [12]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant que la densité électronique est homogène. Néanmoins, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [10] a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

La DFT a véritablement été développée en deux temps, en 1964 et en 1965 avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [13, 14]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Autrement dit, il suffit de remplacer la contribution d'échange de l'opérateur de Fock \hat{F} par un potentiel d'échange et de corrélation qui correspond à la dérivation de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité. Le problème de la DFT est que l'énergie d'échange et de corrélation n'est pas connue de manière précise. Cependant les formules approchées pour cette énergie donnent des résultats qui s'avèrent très intéressants.

II. 6. 1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT s'appuie sur les deux théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn [13] :

➤ Le premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le potentiel extérieur V_{ext} est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E [\rho (r)] \quad (\text{II.15})$$

➤ Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn:

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale de tout système possède un minimum, qui correspond à l'état fondamental et à la densité exacte des particules de l'état fondamental $\rho_0 (r)$, avec :

$$E (\rho_0) = \min E (\rho) \quad (\text{II.16})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme une somme de deux termes :

$$E [(\rho)] = F [\rho] + \int V_{\text{ext}} (r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$F(\rho) = T(\rho) + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Où :

$T(\rho)$: Représente la valeur moyenne de l'énergie cinétique.

$\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$: Représente l'interaction coulombienne de Hartree.

$E_{xc}[\rho]$: Représente l'énergie d'échange-corrélation.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont l'inconvénient de ne pas montrer comment calculer $E (\rho_0)$ à partir de $\rho (r)$ ou comment trouver $\rho (r)$ sans trouver Ψ en premier.

II. 6. 2. Les équations de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham [14], est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} . L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (II.19)$$

Le potentiel effectif s'écrit sous la forme suivante :

$$\widehat{V}_{eff} = \widehat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (II.20)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie E_{xc} par rapport à la densité ρ :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (II.21)$$

La densité ρ est définie comme étant une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (II.22)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

II. 7. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

La génération des approximations pour E_{xc} a conduit à un vaste champ de recherche, par conséquent, nous pouvons trouver de nombreuses fonctionnelles différentes qui sont plus ou moins appropriées pour une étude particulière.

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la méthode DFT est que le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

II. 7. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (de l'anglais Local Density Approximation) proposée par Kohn et Sham en 1965 [14] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. En fait, en tout point r de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation réelle est remplacée par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Avec :

ε_{XC}^{LDA} : est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ est obtenu à partir de l'équation (II.21) :

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})])}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.24})$$

II. 7. 2. Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)

En prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, l'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale pour devenir la LSDA.

Cette dernière utilise le même principe que la LDA sauf que l'énergie d'échange et de corrélation dépend des deux densités de spin up et down ($\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$).

L'expression de l'énergie d'échange et corrélation [15,16] s'écrit :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.25})$$

La LSDA est performante pour les systèmes à distribution électronique homogène, elle est aussi une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est assez lente (systèmes électroniques itinérants). Cependant, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, le fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes certaines erreurs sont systématiques : par exemple la LSDA surestime les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [17].

II. 7. 3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se base sur le modèle du gaz d'électrons et admet une densité électronique uniforme. Néanmoins, les systèmes atomiques ou moléculaires sont généralement très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut admettre que tous les systèmes réels sont inhomogènes ce qui signifie que la densité électronique possède une variation spatiale. Le concept du GGA consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.26})$$

$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$: représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Par ailleurs, on doit préciser que de nombreuses fonctionnelles ont été développées, pour l'échange et pour la corrélation. Plusieurs exemples sont cités dans les références [18-21].

II. 8. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ou FP-LAPW :

Trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est la principale difficulté rencontrée lorsqu'on veut appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de structures électroniques dans les solides. En se basant sur les propriétés de symétrie de translation inhérentes au solide périodique infini, Bloch [22] a supposé que celles-ci peuvent prendre la forme d'une fonction ayant la périodicité du réseau multipliée par une onde plane. En théorie, les ondes planes s'imposent donc naturellement comme une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, elles peuvent se révéler insuffisantes quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex : les excitations des états du cœur). Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème [23]. La première est la base APW (Augmented Plane Wave) introduite par Slater [24], qui a remarqué qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « Muffin-Tin » (MT) (sphères), ces derniers (le potentiel et les fonctions d'onde) sont similaires à ceux d'un atome : ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R .

II. 8. 1. La méthode des ondes planes (APW):

Selon l'approximation APW la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- ✓ Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne chevauchent pas entre elles et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- ✓ Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir

Figure. II.1), dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

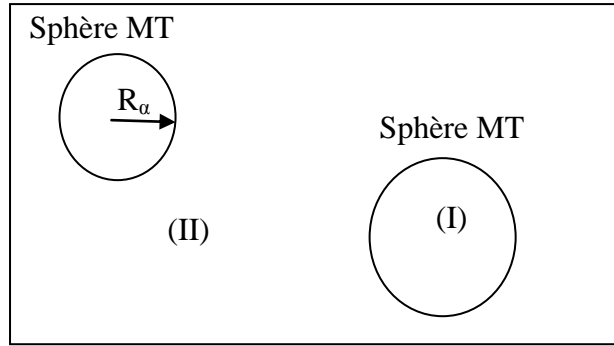


FIGURE. II.1 : Partition de l'espace par la méthode APW

A la base de ces données, la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où :

Ω : Représente le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : Représentent les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique Y_{lm} .

\mathbf{K} : Représente le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).

\mathbf{G} : Le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r U_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$V(\mathbf{r})$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation [25].

Slater a justifié l'emploi de ces fonctions en précisant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Les coefficients A_{lm} sont déterminés d'une manière à garantir la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y parvenir, les coefficients A_{lm} doivent

être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles. On obtiendra alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^* \quad (\text{II.29})$$

j_l est la fonction de Bessel donnée par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$

Au centre de la sphère se trouve l'origine. Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients variationnels de la méthode APW.

On remarque que l'équation (II.29) contient le terme $U_l(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. Et par conséquent, les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus ardues quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [26] et par Andersen [27].

II. 8. 2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.30})$$

Dans le cas non-relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions

d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} (\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

B_{lm} : sont des coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Si on veut comparer les deux méthodes APW et LAPW on peut citer les points suivants:

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point k est obtenue avec une seule diagonalisation alors que dans la méthode APW, il faut calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote dans la méthode APW est résolu par l'ajout de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

II. 8. 3. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [28] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ou sur la densité de charge. Les deux sont développées en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » (Figure. II.2). Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [29] à été ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Cette méthode assure la continuité du potentiel $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT. Ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{V}_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{lm} \mathbf{V}_{lm}(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Et la densité de charge devient :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

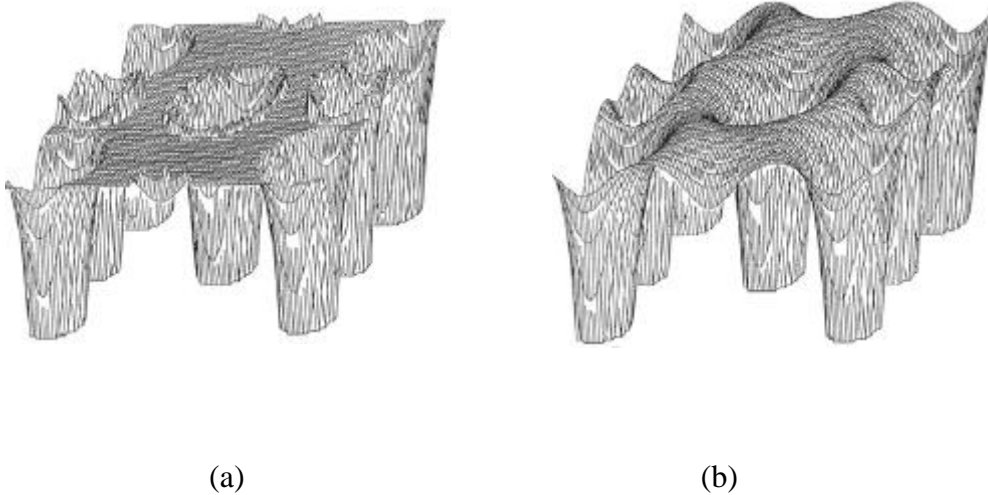


FIGURE. II.2 : La forme du potentiel :

- (a)- l'approximation muffin-tin avec une symétrie sphérique dans les sphères et constant dans la région interstitielle.
- (b)- le potentiel total sans aucune approximation utilisé dans la méthode FP-LAPW.

II. 8. 3. 1. Construction des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions $U_l(r)$ sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. En conséquence, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

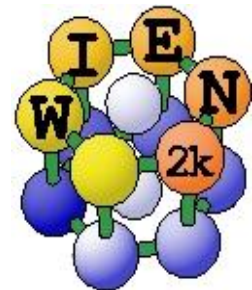
- Les fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent la détermination du moment angulaire de coupure l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de « Muffin-Tin » pour un rayon R_{α} . Une méthode cohérente consiste à choisir des cutoff de manière à avoir $R_{\alpha} \cdot G_{max} = l_{max}$. Les calculs de FP-LAPW sont souvent très convergents pour $R_{\alpha} \cdot G_{max}$ dans l'intervalle 7-9.

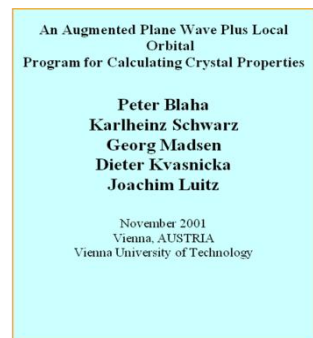
La méthode FP-LAPW est la base du logiciel de simulation « Wien2k » que nous avons utilisé dans notre thèse.

II. 9. Le code Wien2k

Le Wien2k [30] est un logiciel qui permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.



Après l'étape d'initialisation, et en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, le Wien2k va exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente.



II. 9. 1. Initialisation

On commence par concevoir la structure du cristal étudié en donnant ses paramètres de maille et les positions atomiques des différents éléments qui la composent. On passe ensuite à l'étape d'initialisation qui fait intervenir cinq programmes s'exécutant d'une manière successive. Ces programmes sont [31] :

- NN : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre plus proches voisins. Il permet ainsi de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- LSTART : Il effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par

DSTART. Il détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

- SYMMETRY : Il détermine les opérations de symétrie du groupe spatial du cristal, ainsi que le groupe ponctuel des sites atomiques individuels. Il génère aussi l'expansion LM pour les harmoniques du réseau.
- KGEN : Il génère la grille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin.
- DSTART : Il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

II. 9. 2. Calcul auto-cohérent

Le calcul du cycle self consistant (SCF) est obtenu par la répétition de plusieurs cycles jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Tous les cycles passent par les étapes suivantes :

- LAPW0 : génère les différents potentiels à partir de la densité électronique.
- LAPW1 : les fonctions d'onde sont développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation.
- LAPW2 : détermine le niveau de Fermi et calcule la densité des électrons de valence.
- LCORE : effectue le calcul relativiste des états de cœur.
- MIXER : calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence.

La figure II.3 résume le fonctionnement et la structure du Wien2k.

Remarque :

Plusieurs paramètres fondamentaux vont être déterminants pour la précision du calcul (ils seront plus détaillés dans les chapitres suivants pour chaque calcul effectué). Ils sont cités ci-contre :

- i. Les rayons de sphères « Muffin-Tin » ou R_{mt} sont choisis de manière à ce que les sphères MT ne doivent pas se couvrir, sachant aussi qu'ils correspondent aux différents atomes, ils ne doivent donc pas être trop différents entre eux pour éviter l'apparition de « bandes fantômes » [32].
- ii. Le $R_{mt} \cdot K_{max}$ est le produit du rayon de la plus petite sphère MT par la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{mt} \cdot K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base utilisée et donc la taille des matrices à diagonaliser, qui est égale à la somme du nombre d'ondes planes et du nombre d'orbitales locales.
- iii. Il faut échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.
- iv. Le paramètre l_{max} qui correspond au moment angulaire maximum.
- v. Le type de fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA, LSDA, GGA...etc) utilisée.

Après le calcul auto-cohérent, il est possible grâce au Wien2k d'avoir plusieurs informations sur les propriétés physiques des cristaux (moments magnétiques, énergie totale, densités d'états (DOS), la structure de bandes, la densité de charge...etc).

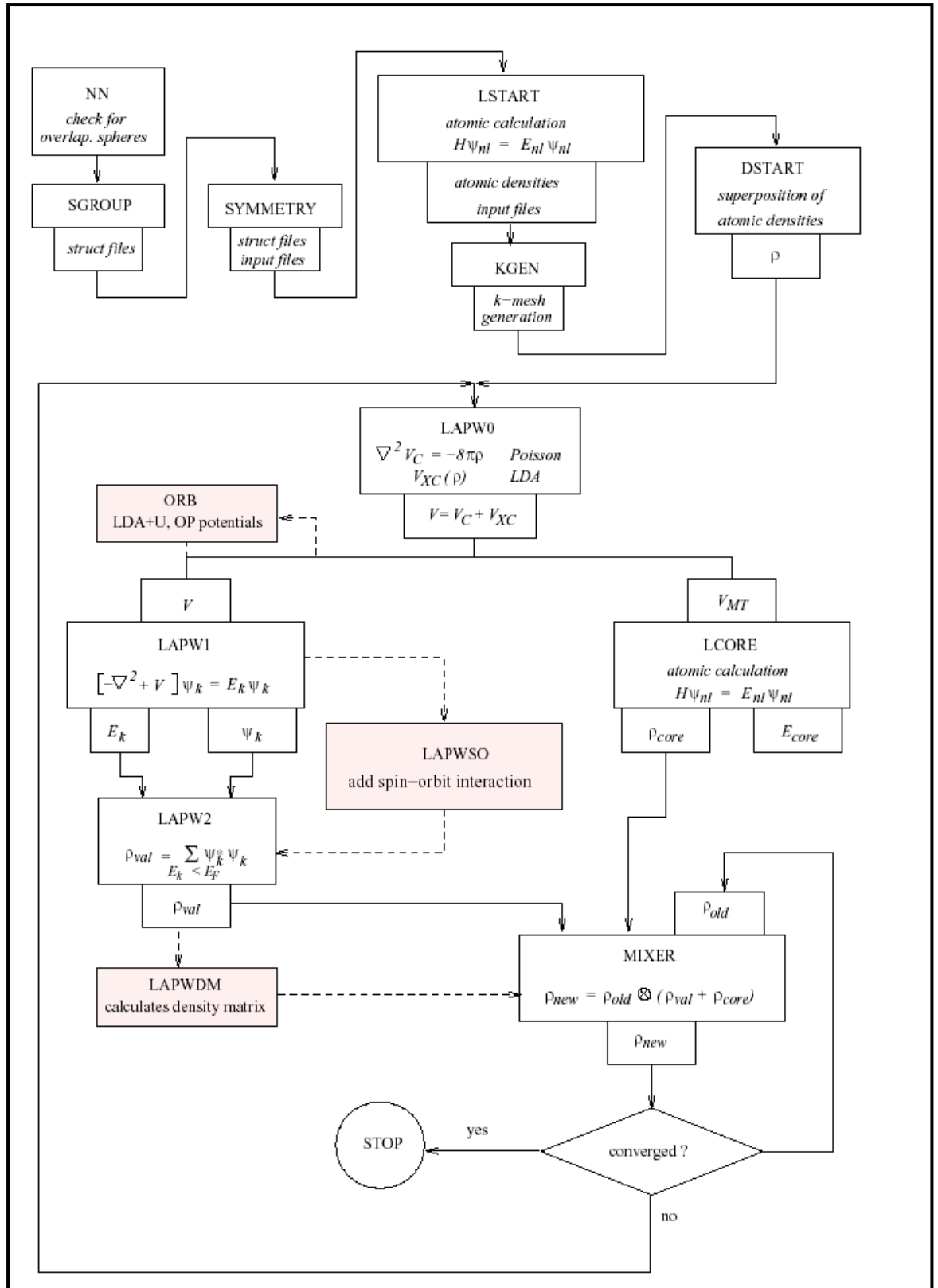


FIGURE II.3 : Cycle utilisé par l'organigramme du code Wien2K

II. 10. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie sur laquelle se base notre travail de thèse. Il s'agit d'une méthode de calcul d'une structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations qui permettent de la rendre exploitable pour la majeure partie des simulations. Sa mise en œuvre est obtenue dans notre cas à l'aide du code de calcul Wien2k.

Les deux chapitres suivants vont être consacrés au développement des différents résultats obtenus.

Références Bibliographiques:

- [1] E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », Phys. Rev., vol. 28, **1926**, p. 1049-1070
- [2] A. R. Leach, « *Molecular Modelling - Principles and Applications* ». Addison Wesley Longman Limited, (1996). [3] I. N. Levine. « *Quantum Chemistry* ». 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84**, 457 (1927)
- [5] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [6] C. David, « Mécanismes de réduction des ponts S-S dans les protéines étudiés par spectroscopie Raman et modélisation moléculaire », thèse de doctorat, Université de Franche-comté, 2009.
- [7] A. Szabo and N.S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory”, Ed. McGraw-Hill, New York (1989).
- [8] C. K. Skylaris, “The Computing Modelling of Heavy Atom Chemistry”, thèse de doctorat, Université de Cambridge, 1999.
- [9] C. Adamo et al, Journal of Molecular Structure, Theochem, **493**, 145 (1999).
- [10] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure: Theochem. **762**, 1 (2006)
- [11] L. H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B. **136**, 864 (1964).
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A. **140**, 1133 (1965).
- [15] P. M. Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp. **1**, 567(1967).
- [16] N. Elyashar and D.D. Koelling, Phys. Rev. B. **13**, 5362 (1976).
- [17] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **38**, 3098 (1988).
- [19] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B, **54**, 16533 (1996).
- [20] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. **108**,664 (1998).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B, **33**, 8800 (1986).
- [22] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin. “Solid State Physics”, (Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, 1976).

- [23] D. J. Singh, "Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method", (Kluwer Academic, 1994).
- [24] C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [25] K. Benguerine, "Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe », thèse de doctorat, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes, 2008.
- [26] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. **5**, 2041 (1975).
- [27] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, **12**, 3060 (1975)
- [28] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [29] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B, **24**, 864 (1981).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, "An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit " at Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [31] G. Radtke, « Approche expérimentale et simulation des structures fines en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons ; application aux cas des composés $Al_xGa_{1-x}N$ », thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.
- [33] P. Blaha, userguide Wien97, (2000).

III.1. Introduction

Le séléniure de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs II-VI. C'est un des composés à grand gap, particulièrement intéressant pour son application dans le domaine des températures élevées, les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre et pour la réalisation de composants en optoélectronique. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI.

Les métaux de transition (MT), tels que Ni, Fe, Cr et Co, ont suscité un grand intérêt pendant des décennies lorsqu'ils sont incorporés dans les semi-conducteurs [1-10] où les ions (MT) forment des niveaux profonds dans le gap. Les premières recherches sur les semi-conducteurs dopés avec des métaux de transition ont porté sur les effets de ces impuretés sur les propriétés électroniques des matériaux hôtes [11,12]. Au milieu des années 90, des chercheurs [13] ont trouvé que les chalcogénures de zinc dopés avec des métaux de transition, sont des candidats prometteurs, à température ambiante, pour des sources laser infrarouge. Ce travail initial a conduit à la réalisation de laser continu et pulsé à l'aide de Cr: ZnSe, Cr: ZnS, et d'autres semi-conducteurs II-VI dopés MT [14-18].

Récemment, les (MT) dopés ZnSe [19-28] ont reçu beaucoup d'attention pour leur application potentielle dans beaucoup de dispositifs de la spintronique. Malgré tous ces aboutissements motivants, la littérature du séléniure de zinc reste appauvrie de résultats, notamment théoriques, par rapport à d'autres semi-conducteurs. Cette raison, nous a poussé à faire une étude ample sur ce semi-conducteur dopé avec cinq métaux de transitions différents (Mn, Fe, Cr, Cu et Co), et d'exposer une grande partie de ses propriétés distinctes : structurales, magnétiques, électronique et optiques. Les métaux de transition choisis possèdent des rayons ioniques peu différents de celui du zinc de 0,905Å. Il y a donc peu de déformation de la maille cristalline lors du dopage [29]. Nous envisageons principalement de tester la possibilité d'une utilisation de ces matériaux en spintronique.

III. 2. Détails de calcul

Les calculs ont été effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab-initio Wien2K [30]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [31]. Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons adopté l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) [32]. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont développés en harmonies sphériques autour des sites atomiques avec un moment angulaire $l_{max}= 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec rayon de coupure $R_{mt}^{min} K_{max}$ (où R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape de ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps, le coût et la précision du calcul :

- Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des valeurs de R_{mt}^{min} pour notre calcul est basé sur deux critères :
 - 1- Garantir l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère MT.
 - 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le paramètre de coupure : $R_{mt}^{min} K_{max}$.
- Un nombre suffisamment grand de points k, et bien placés, considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Vu que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points k employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [33,34]. Nous avons utilisé 172 points spéciaux correspondant à la convergence du calcul.

Le tableau III. 1 regroupe les différents paramètres utilisés dans le calcul :

TABLEAU III.1 : Valeurs de quelques paramètres utilisés

Structure	Approximation	$R_{mt}^{min} K_{max}$	K-points	R_{mt}
ZnSe	LSDA	7.5	400	2.0/2.1
CrZnSe	LSDA	7.5	400	1.88/2.0/2.1
MnZnSe	LSDA	7.5	400	1.90/2.0/2.1
FeZnSe	LSDA	7.5	400	1.90/2.0/2.1
CoZnSe	LSDA	7.5	400	1.95/2.0/2.1
CuZnSe	LSDA	7.5	400	2.0/2.0/2.1

La configuration électronique de chaque élément utilisé dans ce chapitre est la suivante :

Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Se: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Co: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Mn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Ces différentes configurations vont nous permettre d'expliquer certains phénomènes physiques que nous allons observer dans notre étude.

III .3. Les Propriétés Structurales

Le séléniure de zinc cristallise dans les deux structures zinc-blende et wurtzite. Dans ce travail nous avons opté pour la structure wurtzite en raison du fait qu'elle n'est pas souvent utilisée en littérature. Elle est déterminée par ses paramètres de maille a et c , le rapport c/a ainsi que par le paramètre interne u .

Sa cellule primitive est un hexagonal contenant 4 atomes positionnés à :

Zn ($1/3, 2/3, 0$) a, ($2/3, 1/3, \eta/2$) a, et ($1/3, 2/3, \eta u$) a et ($2/3, 1/3, \eta(u+0.5)$) a, avec $\eta=c/a$ et u est le paramètre interne qui représente l'emplacement du sélénium (Se) par rapport au zinc (Zn). Le groupe spatial de cette structure est P63mc. La représentation schématique de cette structure est donnée par la figure III.1. Les composés ZnTMSe (TM= Mn, Cr, Co, Cu et Fe) ont été étudiés dans la phase ferromagnétique dans laquelle les spins s'alignent selon la même direction. Ils ont été modélisés en utilisant une super-cellule de 16 atomes, dans laquelle les métaux de transition ont été substitués au zinc, à une concentration $x = 0.125$.

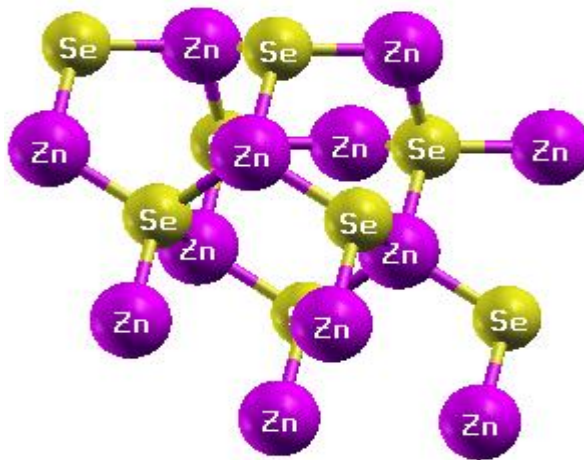


FIGURE. III.1 : Représentation de la structure du ZnSe utilisée

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, en effet, elle permet de rassembler les informations sur la structure microscopique des matériaux et par conséquent, elle permet la prédiction des autres propriétés. Pratiquement et pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être recueillies par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon suffisamment précise théoriquement, en utilisant certaines approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou celle du gradient généralisé (GGA).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de mailles c/a et du volume V et en minimisant cette énergie pour trouver les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés par l'équation de Murnaghan [35], donnée par :

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

Où V_0 est le volume à l'état fondamental, $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , B_0 et B' sont respectivement le module de compressibilité (bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression nous renseigne sur la rigidité du cristal, ou bien, sur l'énergie requise pour produire une déformation du cristal : plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Il est donné par :

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

Les résultats obtenus pour les paramètres de maille à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée première sont reportés dans le tableau III.2. Les résultats que nous avons obtenus pour les paramètres de réseau d'équilibre pour le ZnSe sont en bon accord avec les résultats expérimentaux donnés dans les références [36,37].

TABLEAU III.2 : Quelques paramètres obtenus après optimisation

Composé	a(Å)	c(Å)	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPA})$	B'
ZnSe						
Nos calculs	3.9178	6.5533	1.67	2337.14	64.03	5.28
Exp	3.9204 [36]	6.5607 [36]			65.17 [36]	4.92 [36]
	3.9213 [37]	6.5618 [37]			66.85 [37]	5.01 [37]
CrZnSe	3.9372	6.5192	1.65	2352.44	67.90	4.40
MnZnSe	3.9405	6.5247	1.65	2358.40	66.31	4.46
FeZnSe	3.9208	6.4921	1.65	2323.25	73.36	4.58
CoZnSe	3.9116	6.4768	1.65	2306.86	78.21	3.61
CuZnSe	3.9045	6.4716	1.65	2296.68	88.63	4.33

L'optimisation structurale dans la phase Wurtzite du ZnSe a été effectuée en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Les figures (III.2 à III.7), illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe respectivement dans l'approximation LSDA. La forme des différentes courbes et les valeurs de B' montrent que les optimisations obtenues sont assez bonnes.

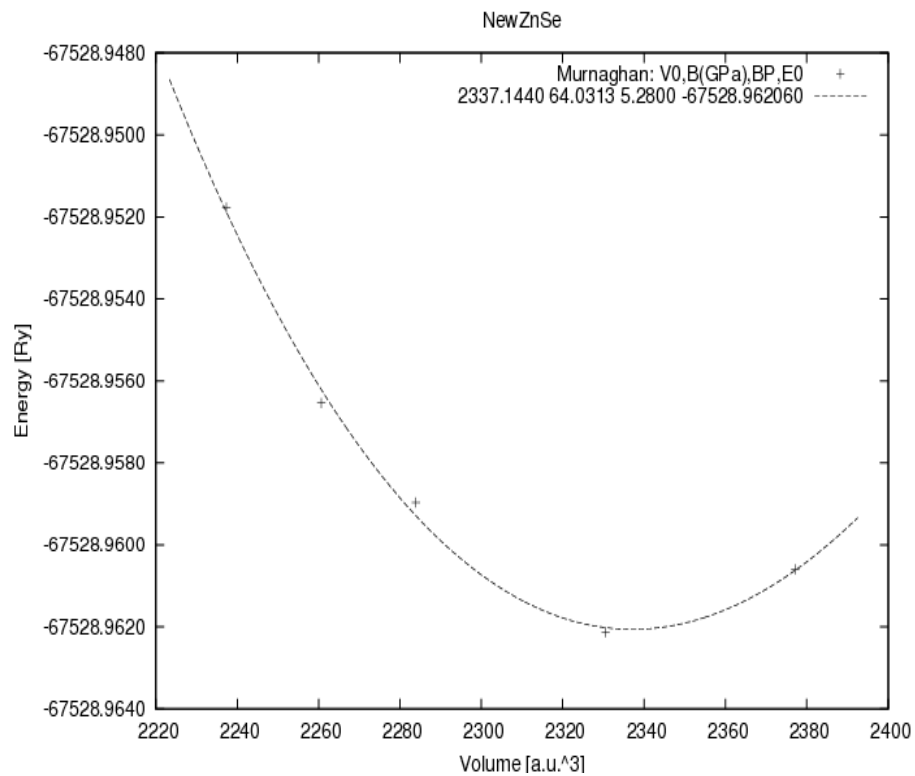


FIGURE. III.2 : Variation de l'énergie totale du ZnSe en fonction du volume

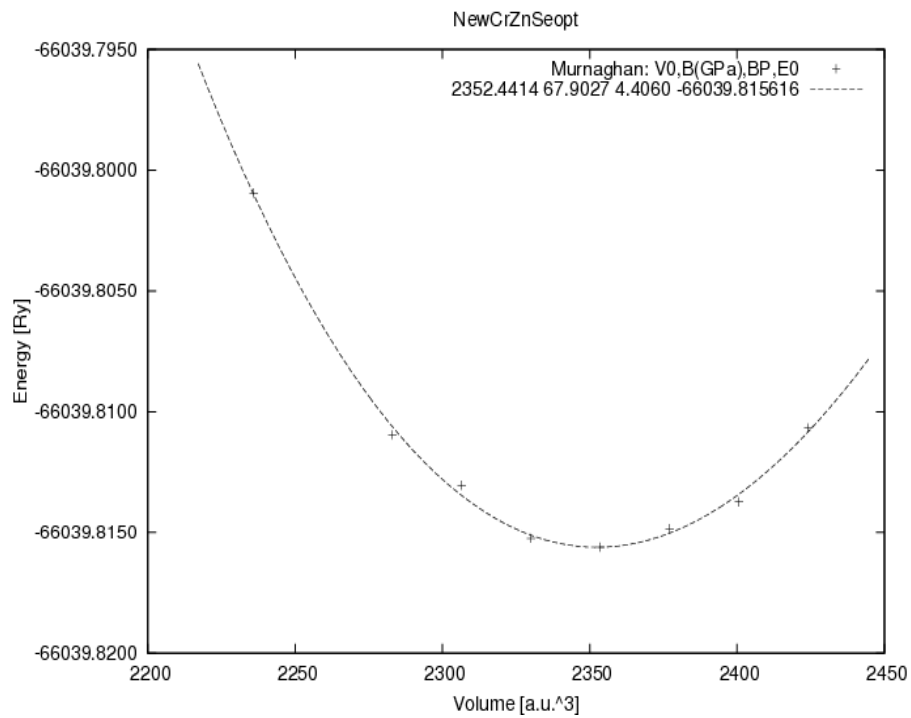


FIGURE. III.3 : Variation de l'énergie totale du CrZnSe en fonction du volume

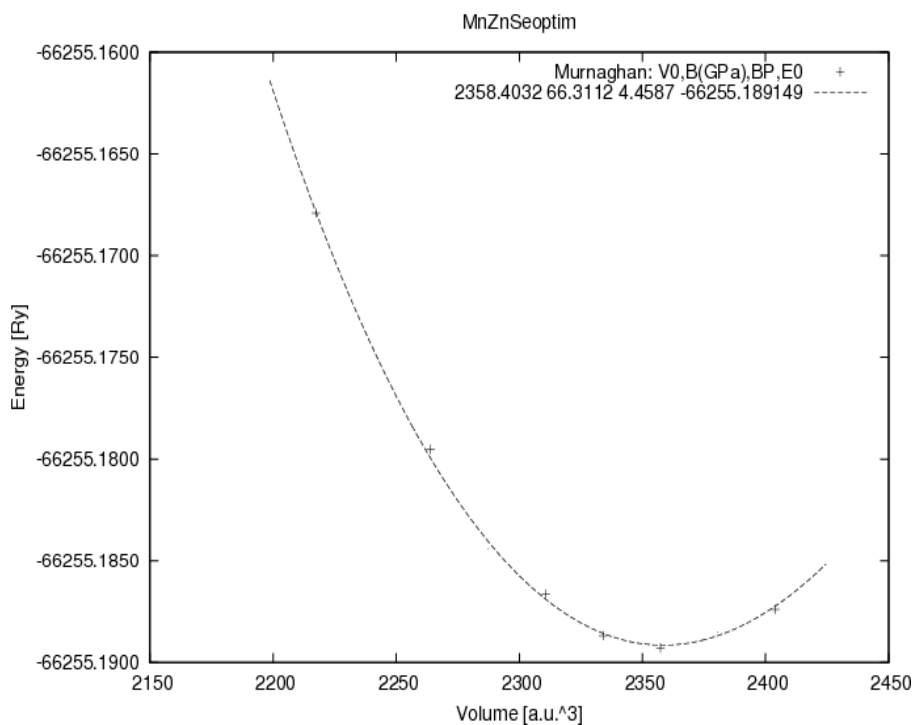


FIGURE. III.4 : Variation de l'énergie totale du MnZnSe en fonction du volume

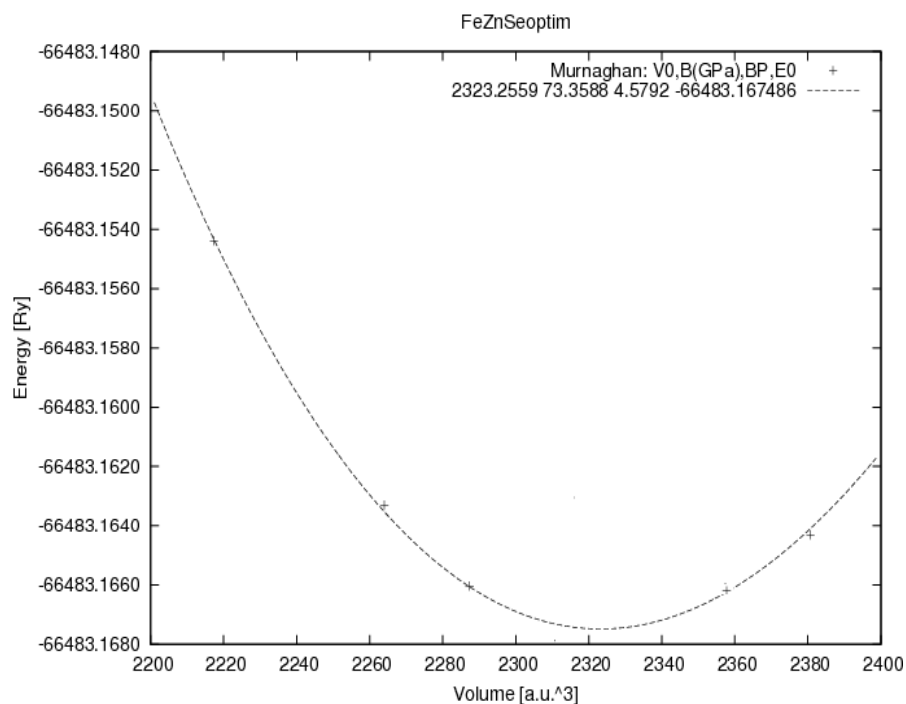


FIGURE. III.5 : Variation de l'énergie totale du FeZnSe en fonction du volume

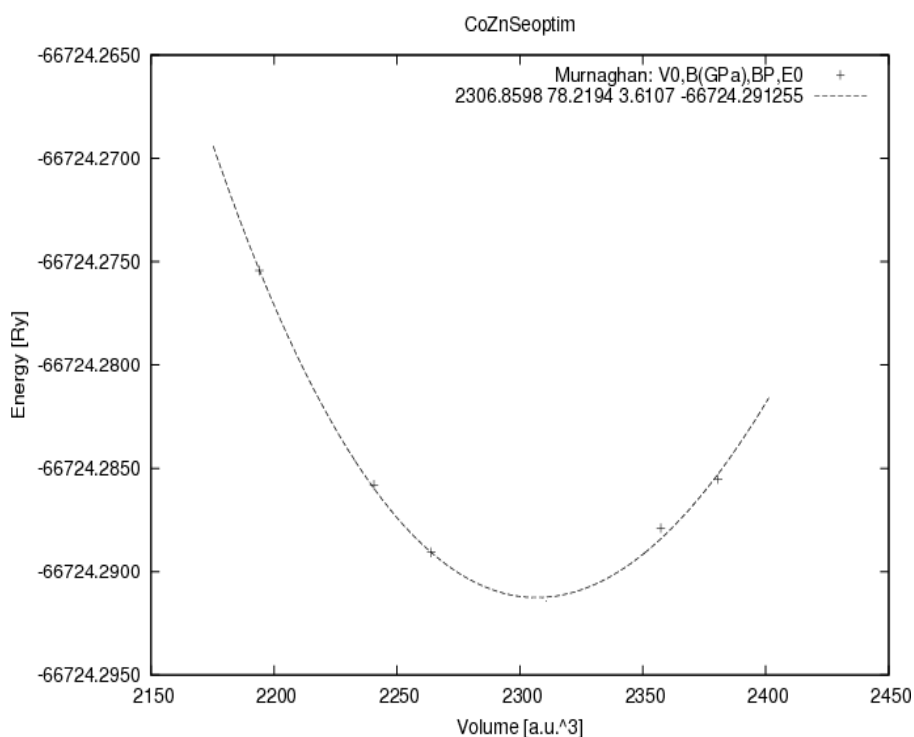


FIGURE. III.6 : Variation de l'énergie totale du CoZnSe en fonction du volume

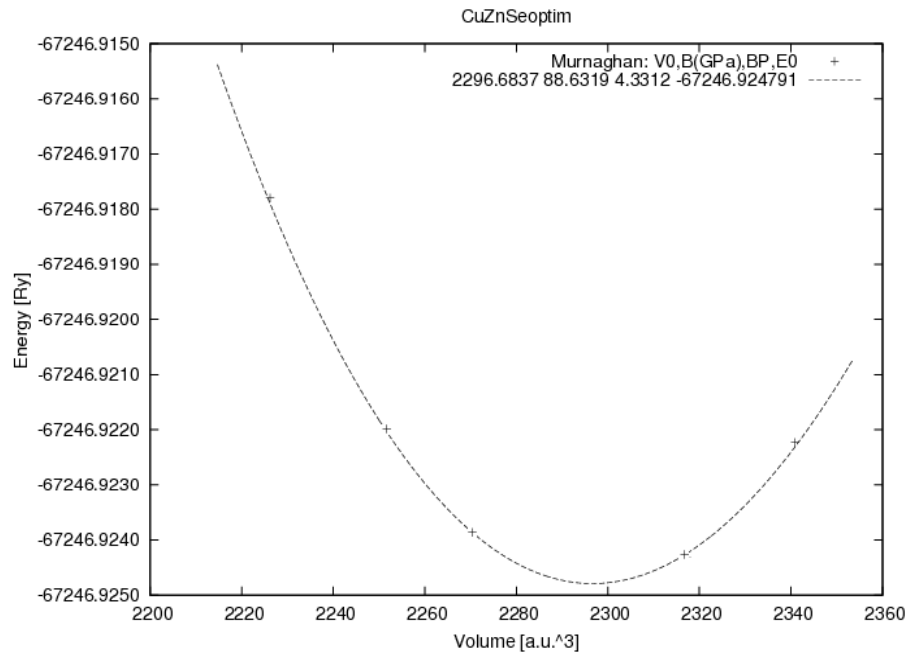


FIGURE. III.7 : Variation de l'énergie totale du CuZnSe en fonction du volume

III. 4. Propriétés électroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux. Dans notre cas, les systèmes étudiés sont magnétiques, par conséquent les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down indépendamment. Les propriétés électroniques étudiées sont : la structure de bande, la densité de charge et les densités d'états.

III. 4. 1. Structure de bandes

En physique du solide les électrons d'un solide n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, qui sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Ce fait conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque où seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont étudiées.

Les structures de bande électronique du ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe sont représentées par les figures (III.8 à III.13) respectivement pour les différents points de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les calculs des structures de bandes pour tous les composés ont donné un gap direct en Γ (le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point Γ). On peut remarquer aussi l'effet de l'impureté sur le composé pur ZnSe. En effet, à partir des figures schématisées ci-dessous, pour les structures dopées, on peut apercevoir des différences, dans la structure de bande, entre le spin haut et le spin bas de chaque matériau étudié, sauf pour le cas du CuZnSe où les structures de bandes pour le spin haut et le spin bas sont identiques.

L'introduction de l'impureté conduit à une introduction des électrons de l'état d autour du niveau de Fermi, ce qui mène à un changement des propriétés électroniques du matériau semi-conducteur ZnSe. Le CrZnSe a un comportement métallique pour les spins majoritaires des électrons, et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires. Pour les deux composés FeZnSe et CoZnSe, nous avons un comportement contraire, les composés sont semi-conducteurs pour les spins majoritaires et métalliques pour les spins minoritaires. Pour le MnZnSe, le matériau ne présente aucun changement par rapport au ZnSe pur. Enfin, pour le CuZnSe, le niveau de Fermi passe dans la bande valence pour les deux spins (majoritaires et minoritaires), ce qui confirme son caractère métallique. On en conclut que les trois composés FeZnSe, CrZnSe et CoZnSe sont à caractère semi-métallique et sont de bons candidats pour des applications en spintronique.

Les calculs montrent un gap direct, pour le ZnSe (WZ), estimé à 1.06 eV qui est inférieure à la valeur expérimentale (2.7 eV) [38]. Cette sous-estimation du gap est un phénomène bien connu qui n'affecte en rien la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques, et qui s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisée dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [39-40]. Pour les autres composés, les valeurs calculées pour les gaps sont : 1.48eV pour le CrZnSe, 0.57eV pour le gap haut du MnZnSe et 1.49 eV pour son gap bas, 0.73 eV pour le FeZnSe, 0.48eV pour le CoZnSe et enfin, 0.84eV pour le ZnSe.

Remarque Importante : *Pour le tracé de toutes les structures de bandes, nous n'avons pas procédé à un décalage de E_F alors que pour toutes les DOS, le niveau de Fermi tracé est égal à $E-E_F$. La différence entre les structures de bande et les DOS réside dans un décalage de E_F . (La valeur du gap pour les Structures de Bandes et pour les DOS est la même mais décalée de E_F).*

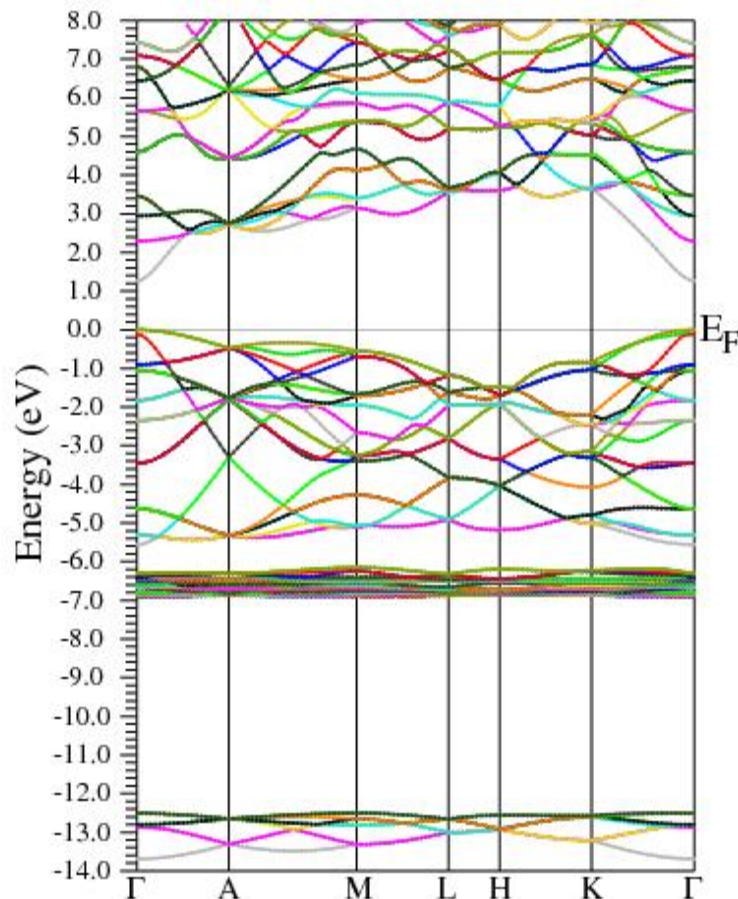
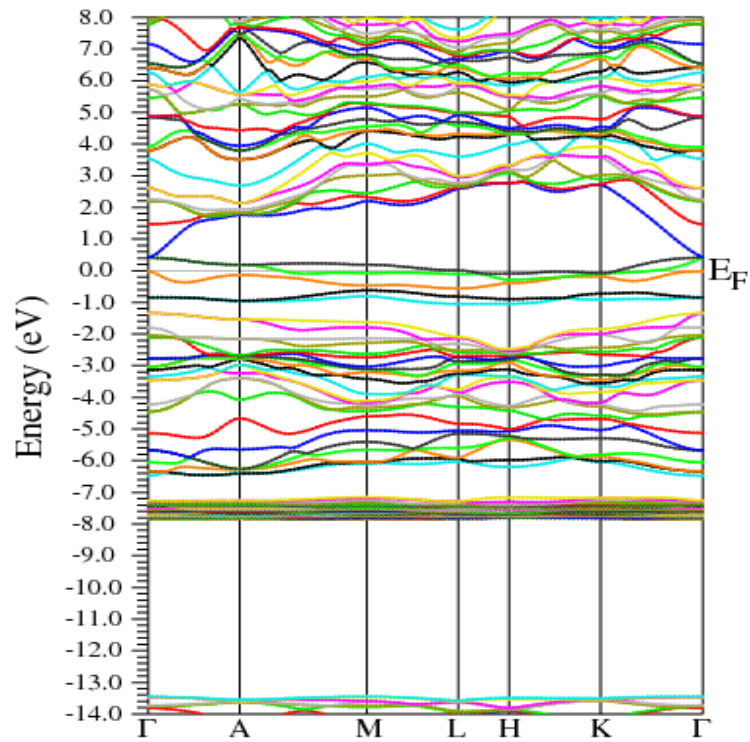


FIGURE. III.8 : Structure de bandes du ZnSe obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin down

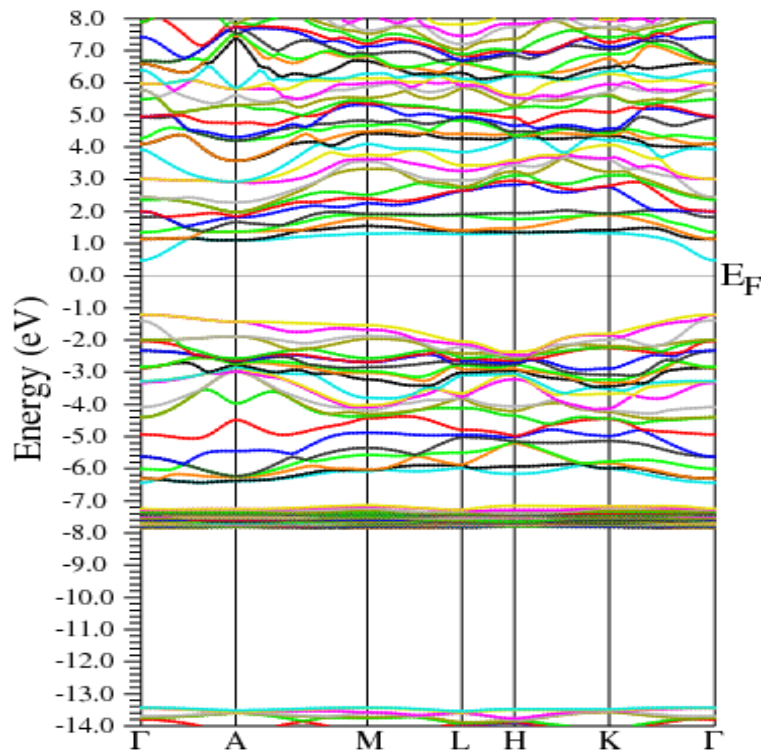
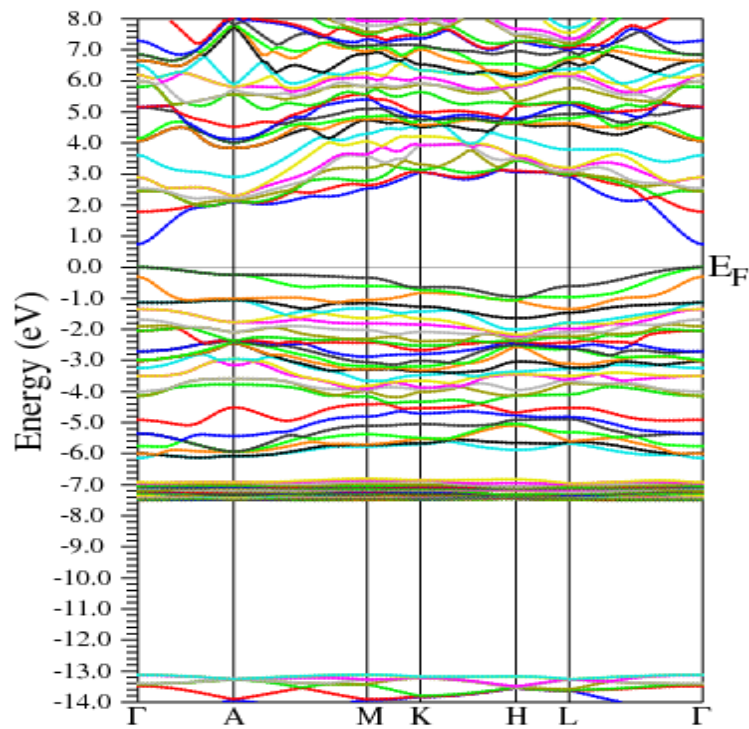


FIGURE. III.9: Structure de bandes du CrZnSe obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

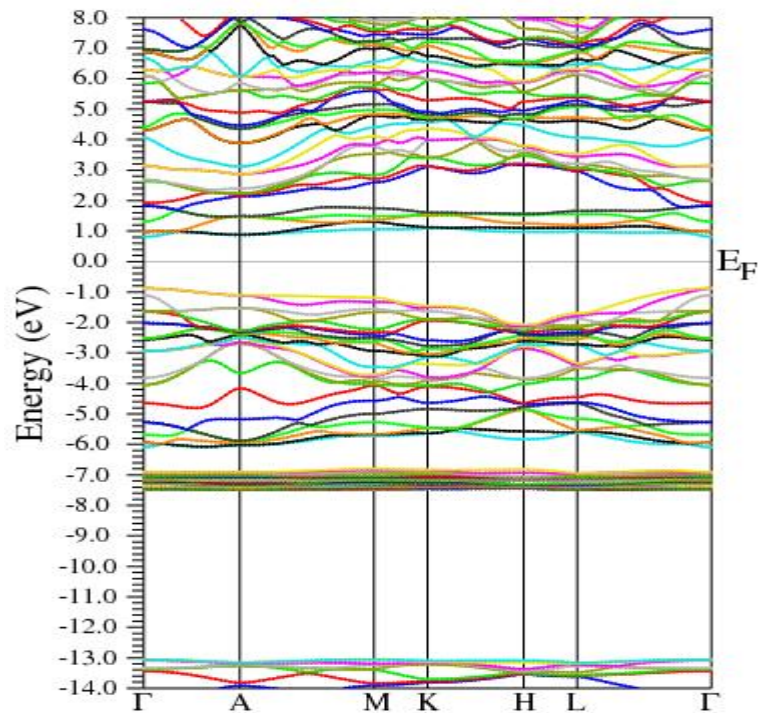
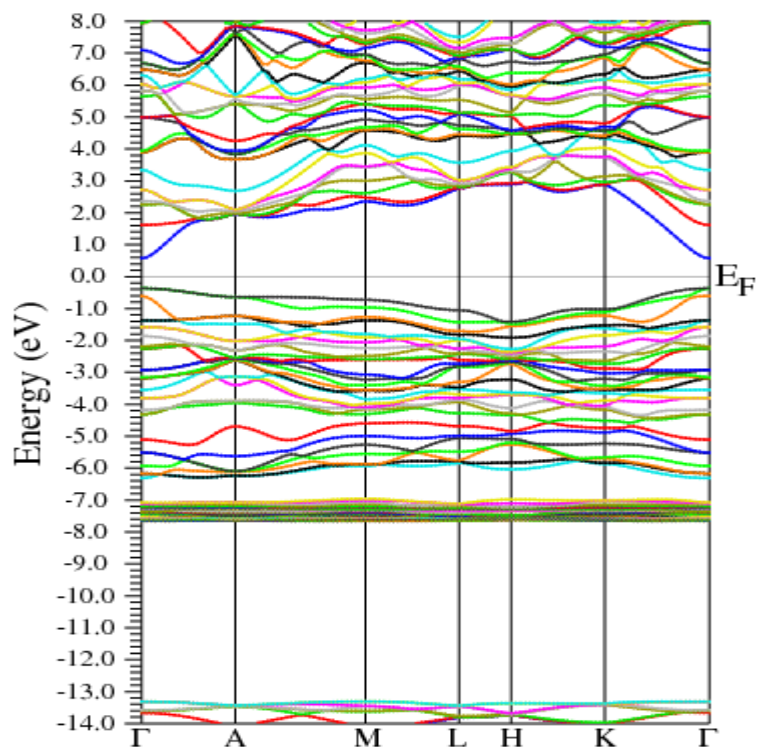


FIGURE. III.10: Structure de bandes du MnZnSe obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

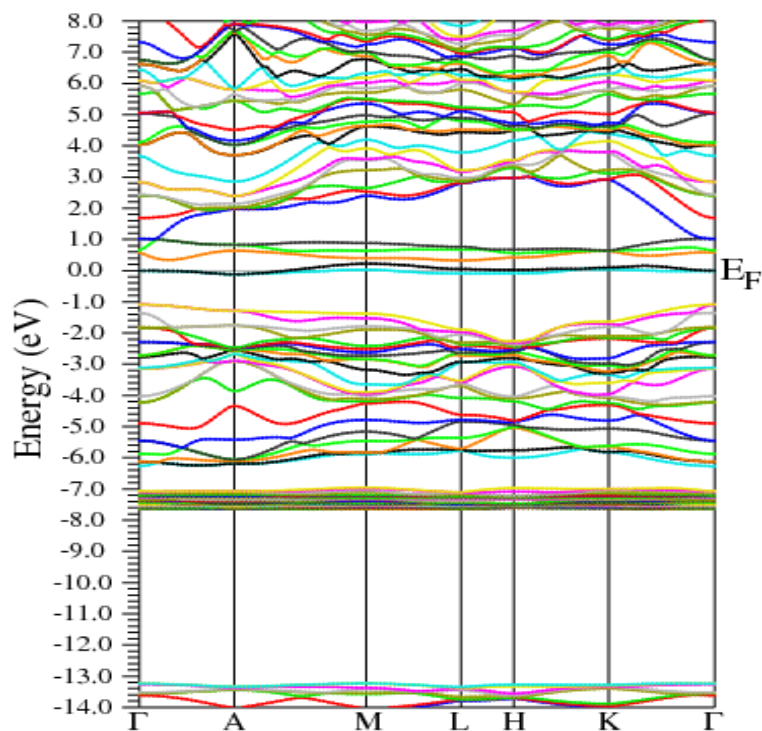
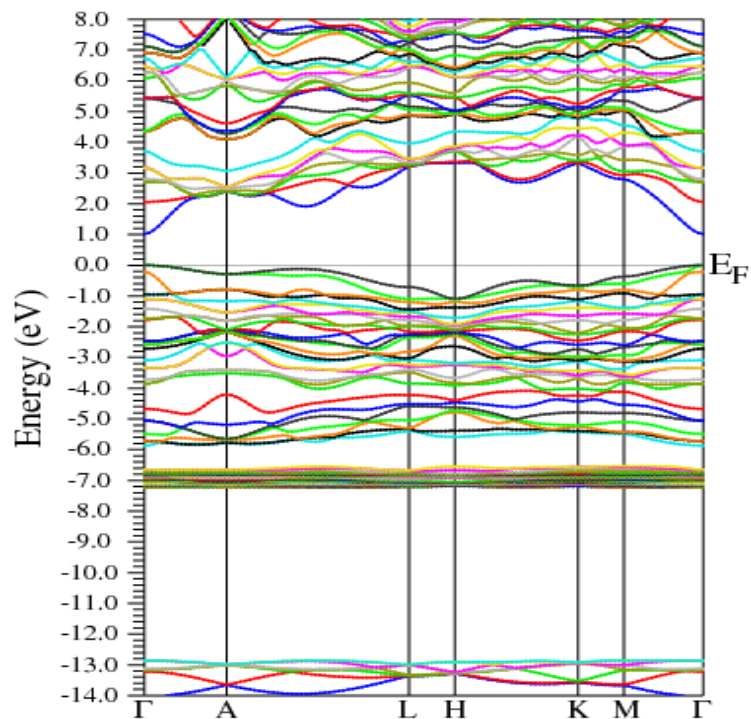


FIGURE. III.11: Structure de bandes du FeZnSe obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

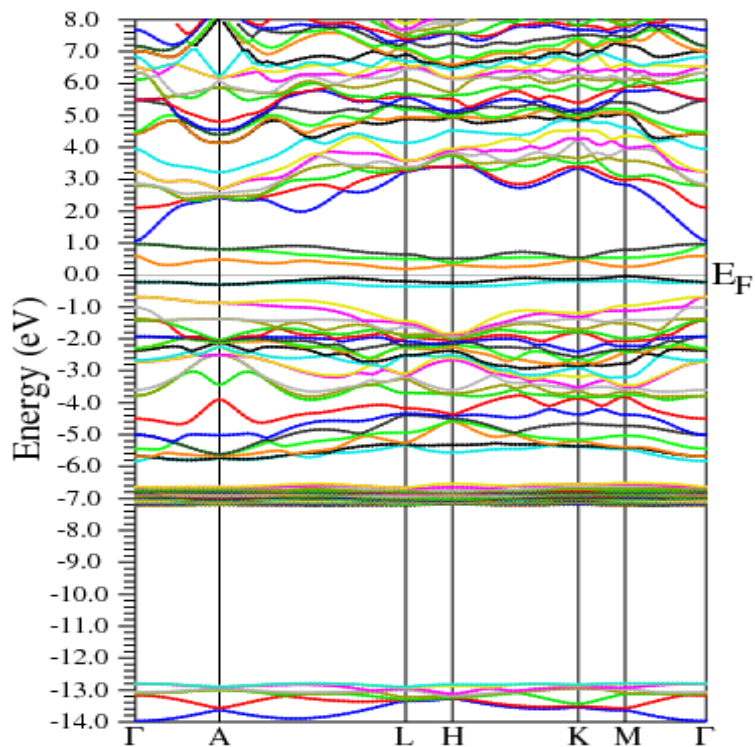
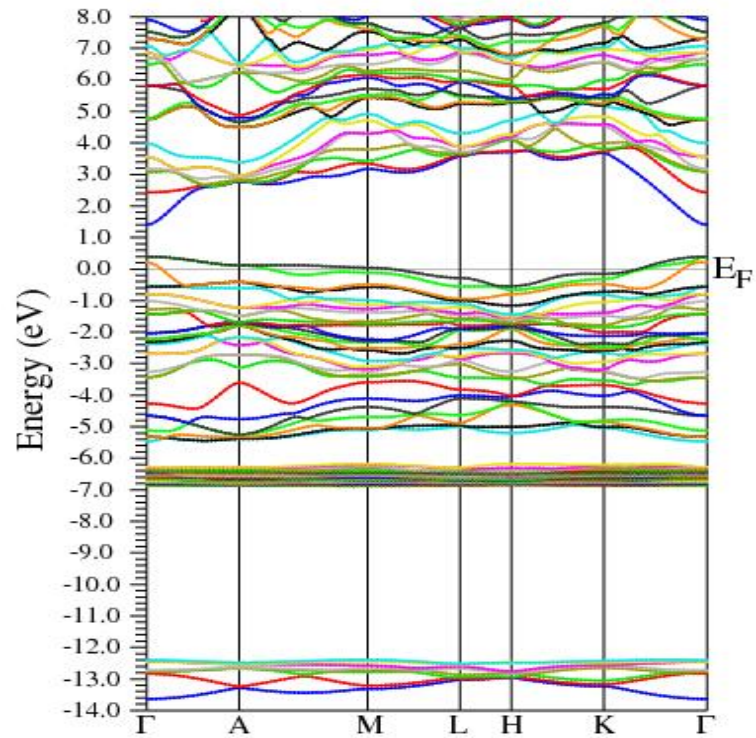


FIGURE. III.12: Structure de bandes du CoZnSe obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

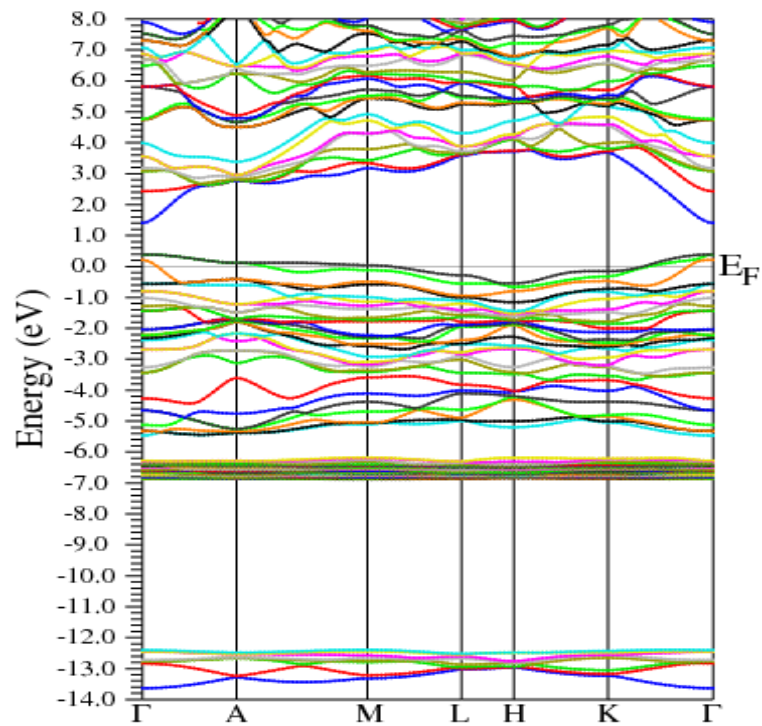


FIGURE. III.13: Structure de bandes du CuZnSe obtenue par LSDA.

III. 4. 2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une caractéristique physique très intéressante pour mieux comprendre la structure de bande. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées par la densité d'état. Les Figures (III -14 à III -20), illustrent les densités d'états totales et partielles du ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe, respectivement, obtenues par la LSDA. La densité d'état des bandes de valence et de conduction pour le ZnSe est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct. La densité d'états de ce matériau montre que les contributions des états p des atomes Se sont dominantes dans la zone proche du maximum de la bande de valence (VB) avec une légère contribution des états p et d du zinc. La partie inférieure de la bande de valence est dominée par les états s et d du Zn avec une contribution des états p du sélénium. La bande de conduction est constituée essentiellement des états s du zinc. Après dopage, on distingue une caractéristique importante de la DOS pour ces matériaux qui est la forte contribution des états d de l'impureté magnétique autour du niveau de Fermi. Pour le CrZnSe, on remarque que le pic qui apparaît pour le spin haut et qui coïncide avec le niveau de Fermi est un mélange entre les états p du Se, ainsi que les états d du Cr. Il n'existe aucune contribution des états du spin bas au niveau de Fermi (même si on a l'apparition d'une asymétrie) ce qui confirme le caractère semi-métallique du matériau.

Certains états partiels ne sont pas présentés sur nos figures car leurs contributions sont très faibles par rapports à ceux représentés, en plus les états profonds dans la bande de valence ne sont pas aussi schématisés, car pour notre étude ce qui nous intéresse c'est surtout la densité d'état autour du niveau de Fermi. Pour le composé MnZnSe, on voit clairement l'introduction de quelques états d de l'impureté Mn en dessous et en dessus du niveau de Fermi, mais ce dernier passe toujours dans le gap et par conséquent ce matériau reste un semi-conducteur. Les DOS partielles des deux composés FeZnSe et CoZnSe présentent une forte hybridation des états d de l'impureté magnétique et des états p de l'anion (Se) autour du niveau de Fermi, pour le spin haut, donc les matériaux dans cette direction du spin sont métalliques. Tandis que pour le spin bas, aucun état n'est détecté et les matériaux sont semi-conducteurs. Ce caractère différent pour les deux spins (d'un côté métallique et d'un autre semi-conducteur) est très bénéfique pour la spintronique d'où l'application de ces deux composés. Le CuZnSe présente une DOS identique pour le spin haut et le spin bas. On remarque qu'il y a une forte hybridation entre les états d du cuivre et les états p du sélénium, ce qui conduit à une DOS non négligeable au niveau de Fermi, qui

passé dans les deux bandes du spin haut et du spin bas. Par conséquent ce composé est un métal, et vu sa DOS qui est totalement symétrique, il est inapproprié pour des applications en spintronique.

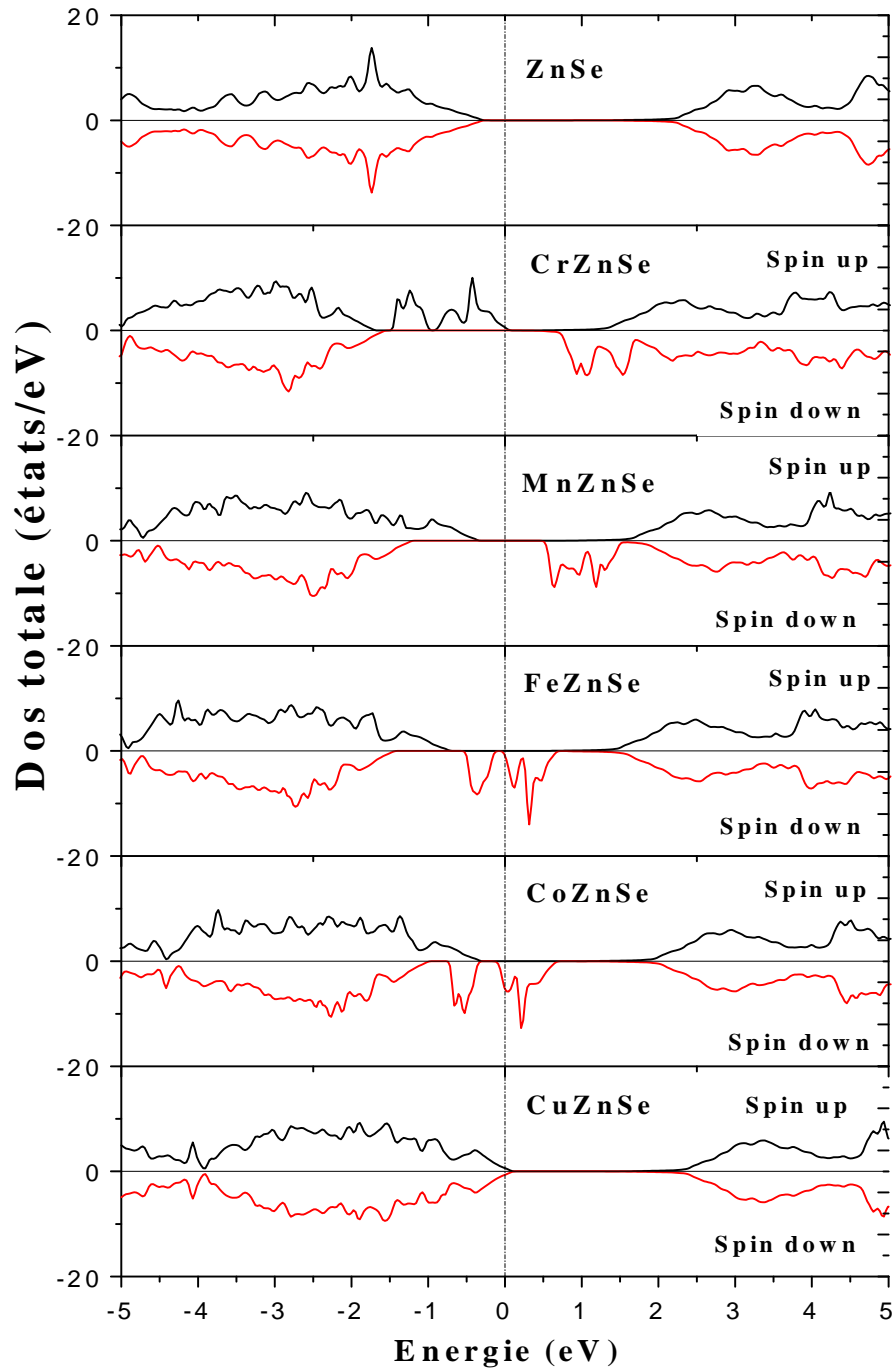


FIGURE. III.14: La densité d'états totale du ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe ($E-E_F$)

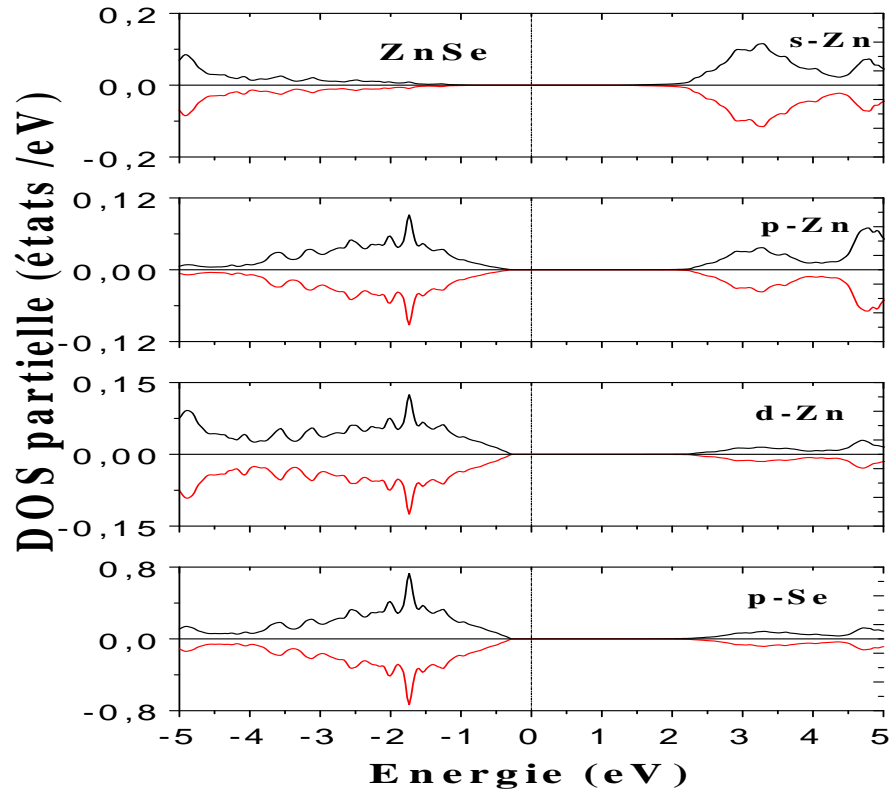


FIGURE. III.15: Densité d'état partielle du ZnSe ($E-E_F$),

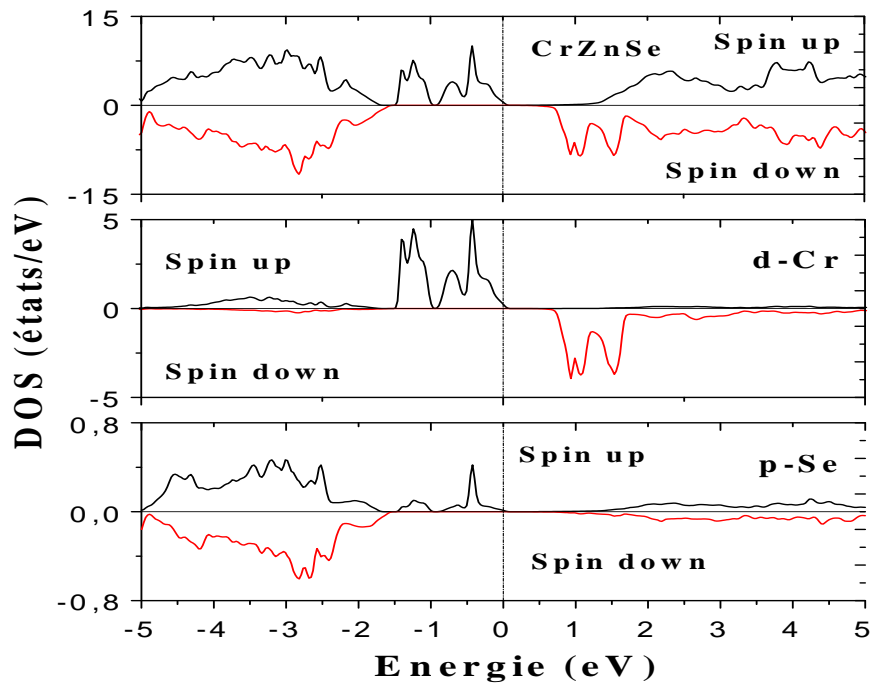


FIGURE. III.16: Densité d'états totale et partielle du CrZnSe ($E-E_F$).

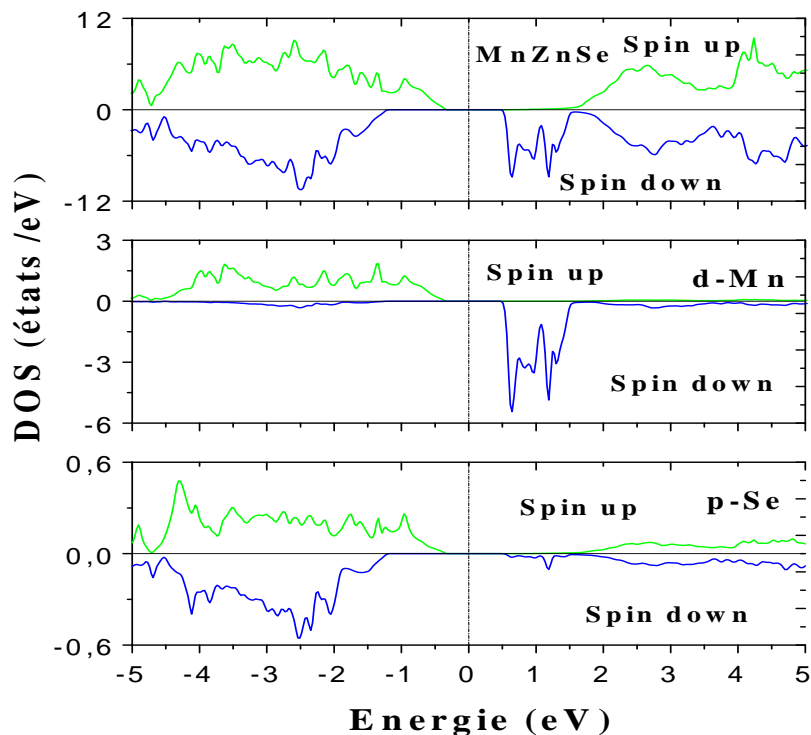


FIGURE. III.17: Densité d'états totale et partielle du MnZnSe ($E-E_F$).

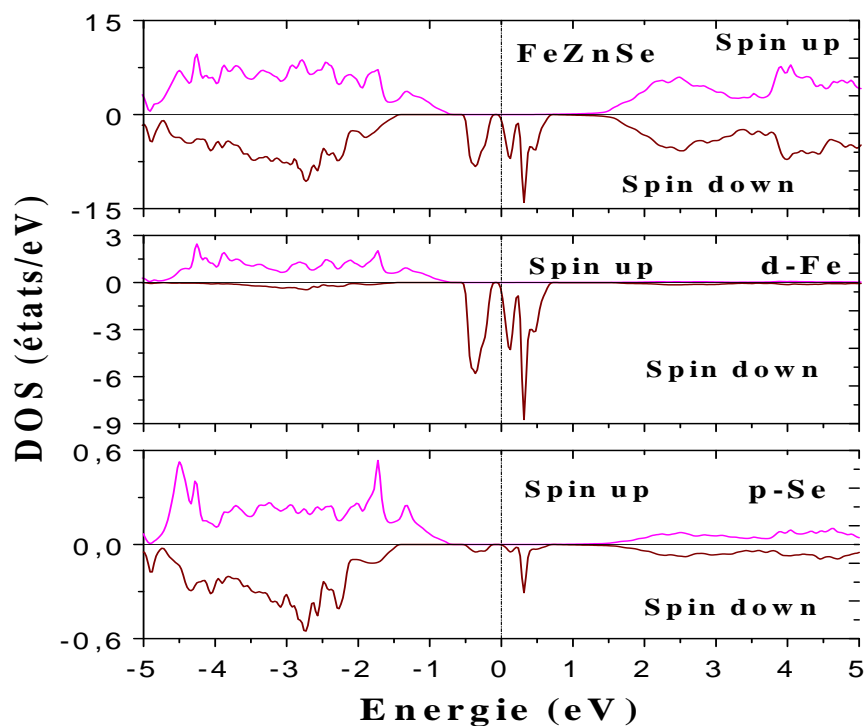


FIGURE. III.18: Densité d'états totale et partielle du FeZnSe ($E-E_F$).

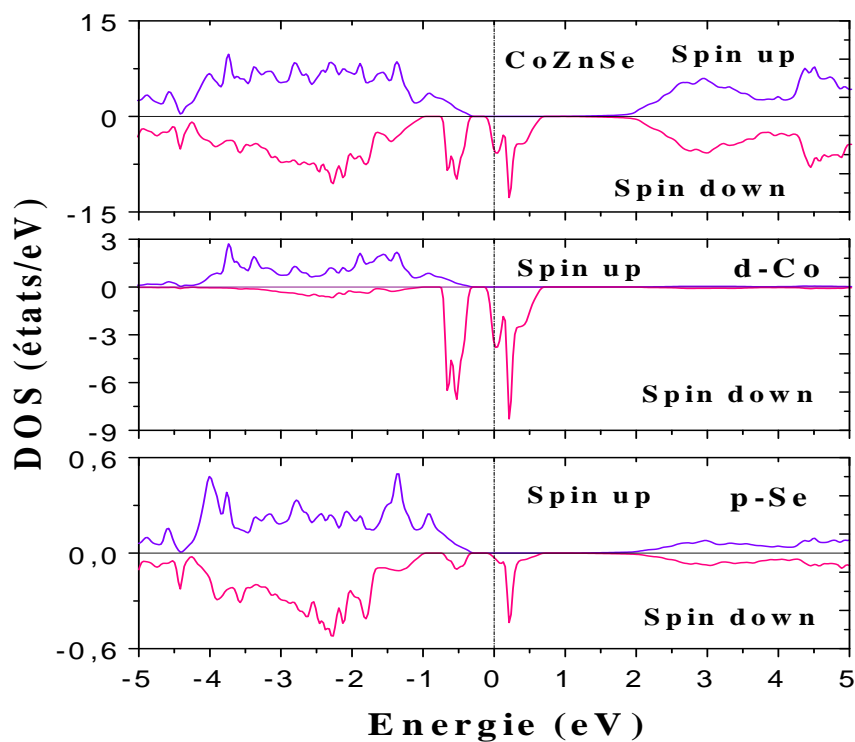


FIGURE. III.19: Densité d'états totale et partielle du CoZnSe ($E-E_F$).

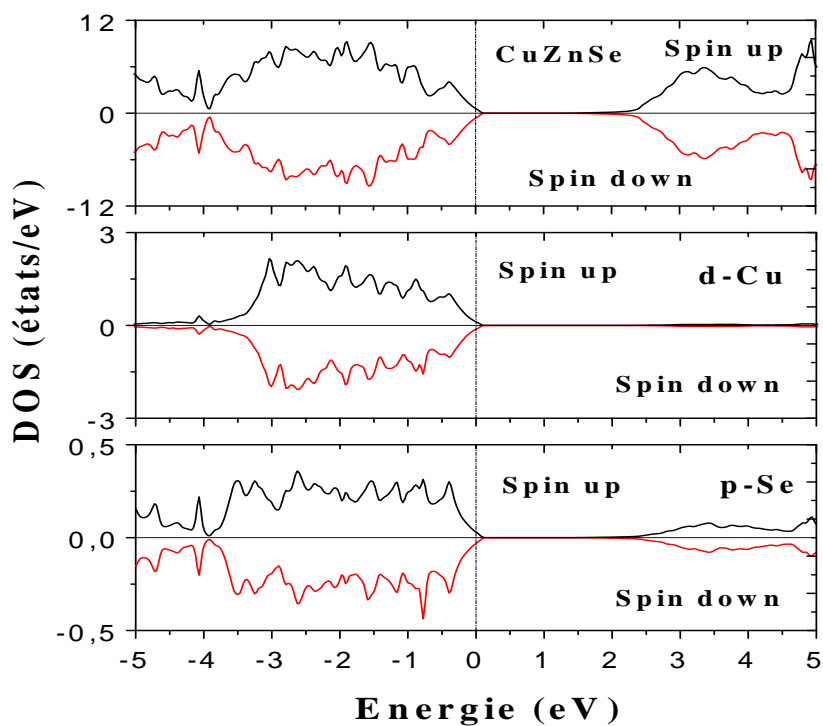


FIGURE. III.20: La densité d'états totale et partielle du CuZnSe ($E-E_F$).

III. 4. 3. Densité de charge

Les semi-conducteurs ont plusieurs propriétés qui découlent de leurs interactions électroniques. Ces interactions créent un bon nombre de liaisons, telles que les liaisons covalentes et les liaisons ioniques. La connaissance de ces liaisons nécessite la détermination de la densité de charge électronique.

La densité de charge électronique est la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace. En étudiant la distribution de charge dans un plan donné, il est possible de connaître la nature des liaisons chimiques, et ainsi expliquer le transfert de charge. Les figures (III.21 à III.26) représentent la densité de charge pour le ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe respectivement, dans le plan (110). On remarque des résultats à peu près similaires dans tous les matériaux traités. Le transfert de charge d'un atome vers l'autre dépend fortement de l'électronégativité. En effet, il augmente avec l'augmentation de la différence des valeurs d'électronégativité.

Dans le tableau III.3 on présente l'électronégativité et le numéro atomique des éléments examinés dans cette étude.

TABLEAU. III.3 : Numéro atomique et électronégativité des éléments utilisés dans ce chapitre.

Atome	Numéro atomique	Electronégativité
Zn	30	1.65
Se	34	2.55
Cr	24	1.66
Mn	25	1.55
Fe	26	1.83
Co	27	1.88
Cu	29	1.9

On remarque que les contours de la densité de charge montrent que la charge est concentrée autour des sphères atomiques, alors qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Les distributions de charge indiquent, pour tous les composés, un mélange entre le caractère ionique et celui covalent. Pour le ZnSe, il y a un transfert de charge du cation (Zn) vers l'anion (Se). Ce transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Pour les structures dopées, on remarque des résultats similaires du fait que l'électronégativité des impuretés utilisées dans le dopage ne varie pas beaucoup. Pour le CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe nous avons présenté la densité de charge pour les spins hauts et les spins bas afin d'étudier l'effet des états d de l'impureté magnétique. Les liaisons sont beaucoup plus prononcées dans les spins hauts que dans les spins bas dans le cas du CrZnSe. Dans le cas du FeZnSe et CoZnSe, les états d de l'impureté participent à la liaison d'une manière beaucoup plus significative dans le cas des spins minoritaires, ce qui confirme une forte hybridation entre les états p de l'anion et les états d de l'impureté. Pour le MnZnSe, les densités de charge dans les deux directions de spins sont identiques et ceci est dû à son caractère semi-conducteur.

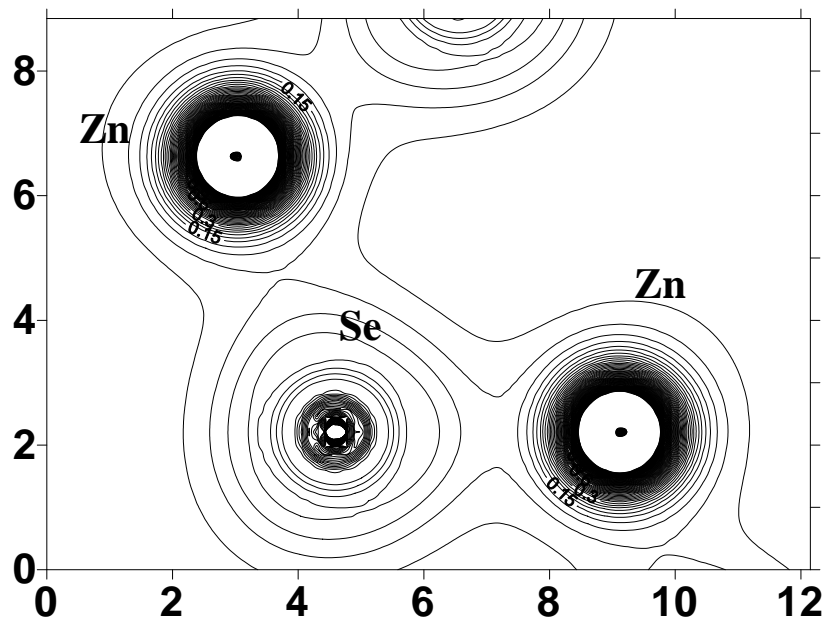


FIGURE. III.21 : La densité de charge du ZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

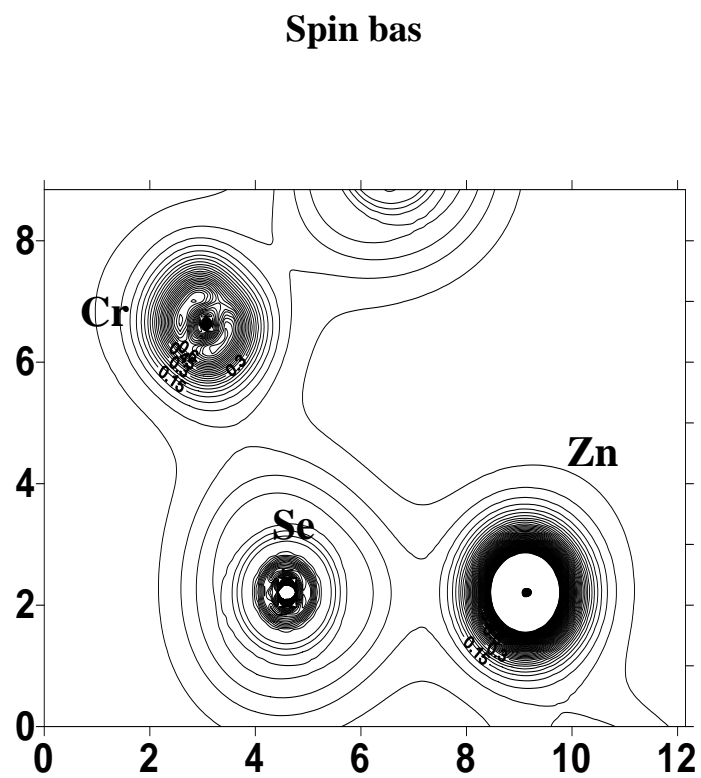
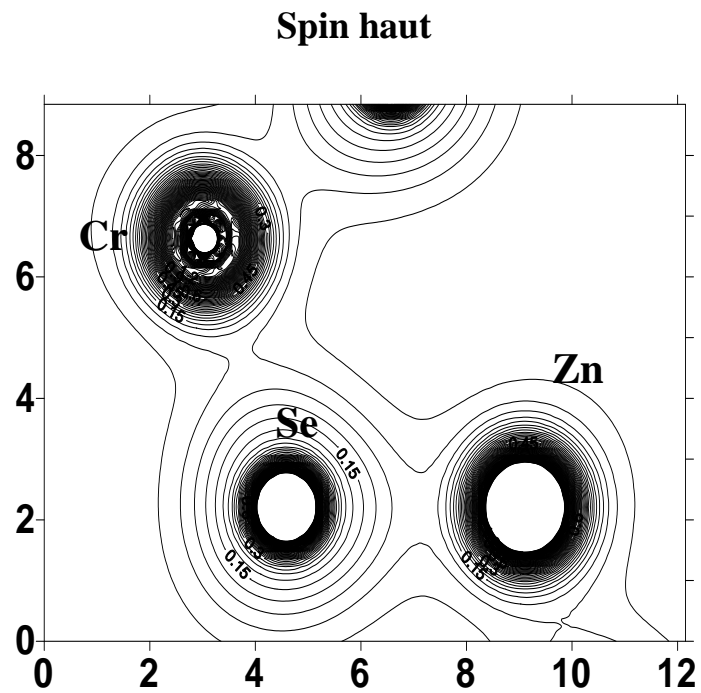


FIGURE. III.22 : La densité de charge du CrZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

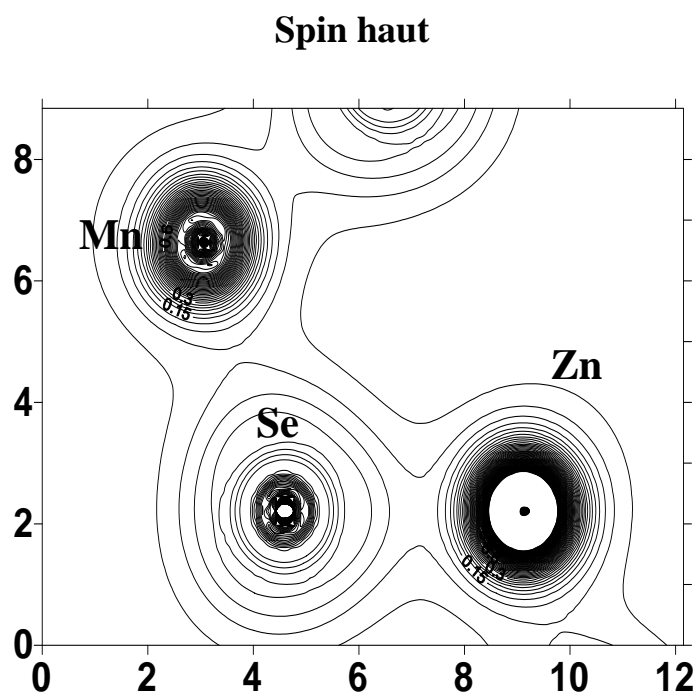


FIGURE. III.23 : La densité de charge du MnZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

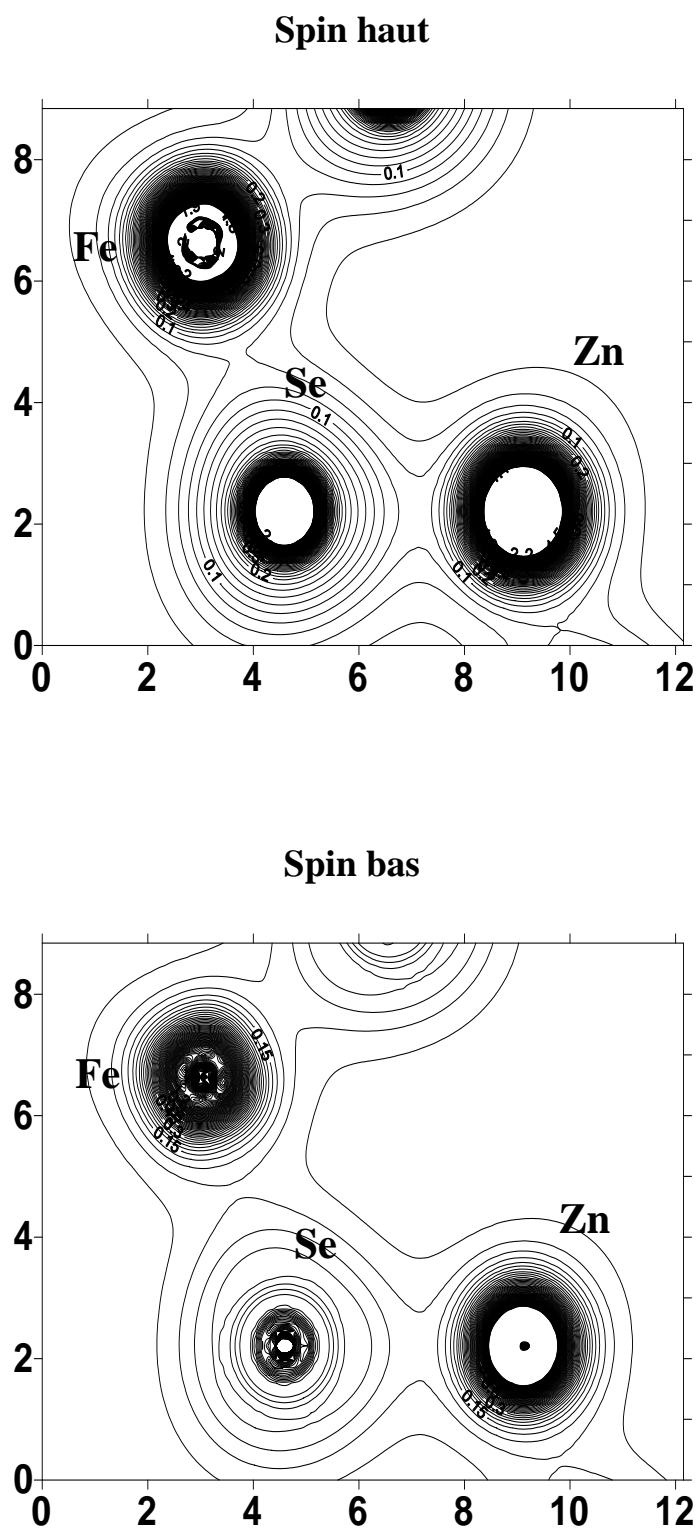


FIGURE. III.24 : La densité de charge du FeZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

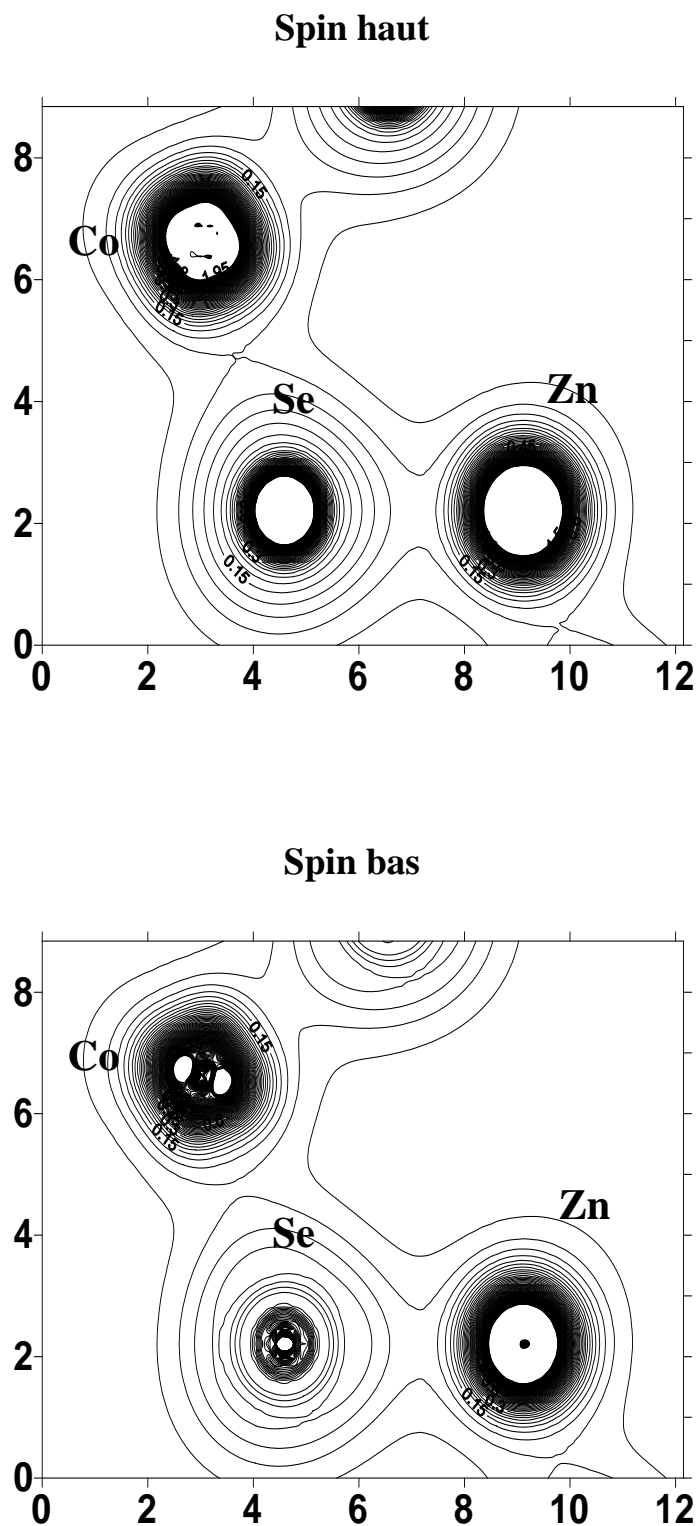


FIGURE. III.25 : La densité de charge du CoZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

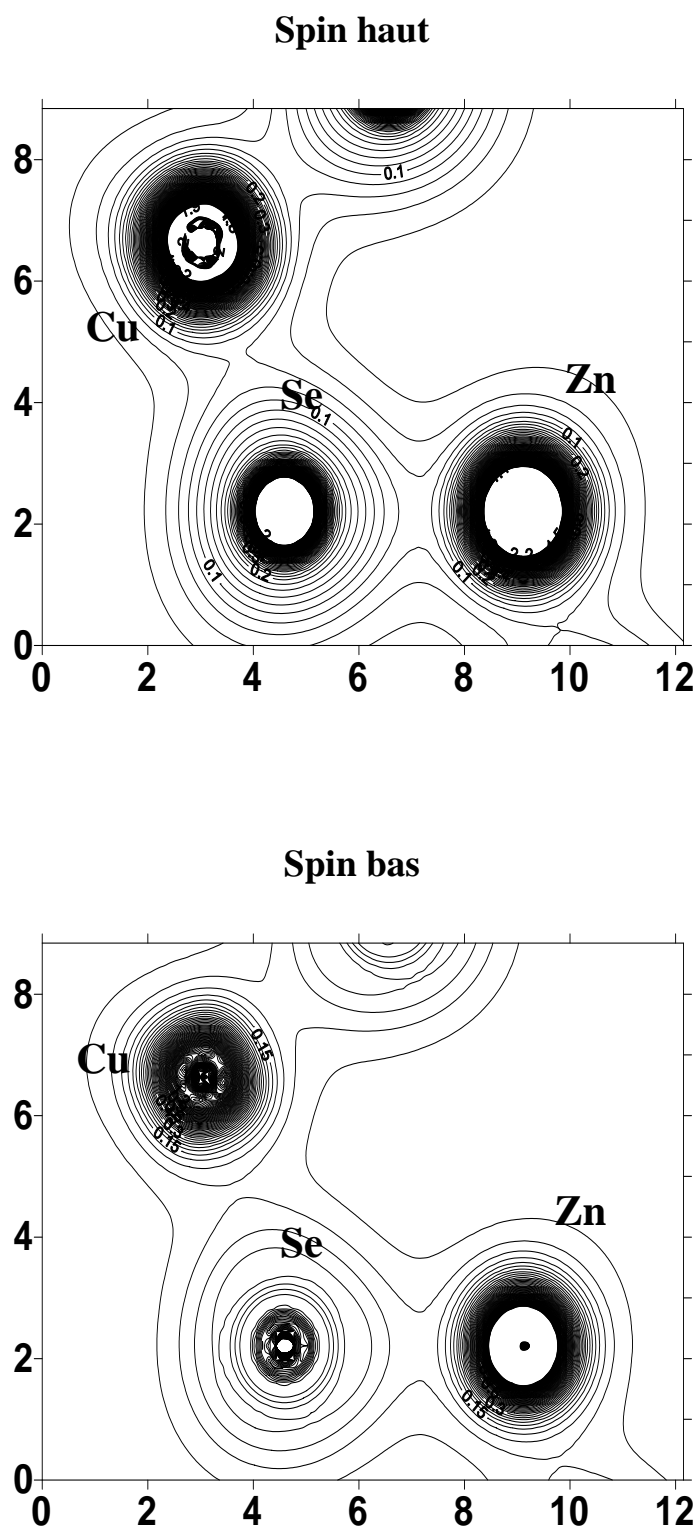


FIGURE. III.26 : La densité de charge du CuZnSe dans la structure wurtzite dans le plan

(110)

III. 5. Propriétés Magnétiques

L'objectif premier de doper le ZnSe par des métaux de transition est d'essayer de le rendre magnétique afin de le rendre exploitable en spintronique. Le tableau III-4 suivant nous donne les principaux moments magnétiques obtenus pour les différents composés étudiés.

TABLEAU. III.4 : Moments Magnétiques Totaux, Interstitiels et Partiels du ZnSe et (TM)ZnSe (μ :Magneton/Bohr)

Composé	μ_{Tot}	$\mu_{Interstitiel}$	μ_{TM}	μ_{Zn}	μ_{Se}
ZnSe	-0.012	-0.014	-	-0.0001	0.0003
CrZnSe	4.04	1.03	2.97	0.003/0.01	0.001/0.003
MnZnSe	5	0.97	3.73	0.001/0.015	0.005/0.048
FeZnSe	3.90	0.59	2.98	0.005/0.008	0.007/0.07
CoZnSe	3.03	0.53	2.09	0.009/0.012	0.0008/0.08
CuZnSe	0.016	0.019	0.003	0.001	-0.002/0.002

A partir du tableau ci-dessus, on remarque que le dopage du ZnSe par les métaux de transitions (Cr, Mn, Fe et Co) a provoqué un changement significatif des propriétés magnétiques du ZnSe qui est devenu magnétique étant donné que le μ_{Tot} est supérieur à 2. Alors que le dopage du ZnSe par Cu, n'a apporté aucun changement de ses propriétés magnétiques car Cu a une couche d totalement remplie ($3d^{10}$) ce qui ne permet pas d'avoir une différence entre les spins haut et bas.

On peut remarquer aussi que le moment magnétique total est grandement dû au moment magnétique du (TM) avec une très légère contribution de Zn et Se.

On peut conclure donc, qu'en plus des changements des propriétés électroniques introduits par le dopage sur ZnSe, nous avons aussi un changement considérable des propriétés magnétiques pour la plupart des composés dopés (hormis le CuZnSe).

III. 6. Propriétés Optiques

Le ZnSe est un matériau d'un grand intérêt pour les applications optoélectroniques. L'étude de ses propriétés optiques permet une meilleure compréhension de ses propriétés électroniques. L'interaction onde électromagnétique-matière, induit des effets de polarisation et des déplacements des électrons. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et sont caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ décrite dans le premier chapitre.

III. 6.1. Calcul de la fonction diélectrique complexe

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe est obtenue à partir du calcul de la structure de bande électronique. Après le calcul de la structure électronique par auto-cohérence, pour un très grand nombre de points k , la routine « optic » calcule donc, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire (équation : III.3). Le calcul des composantes de ϵ_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint » (figure III.27).

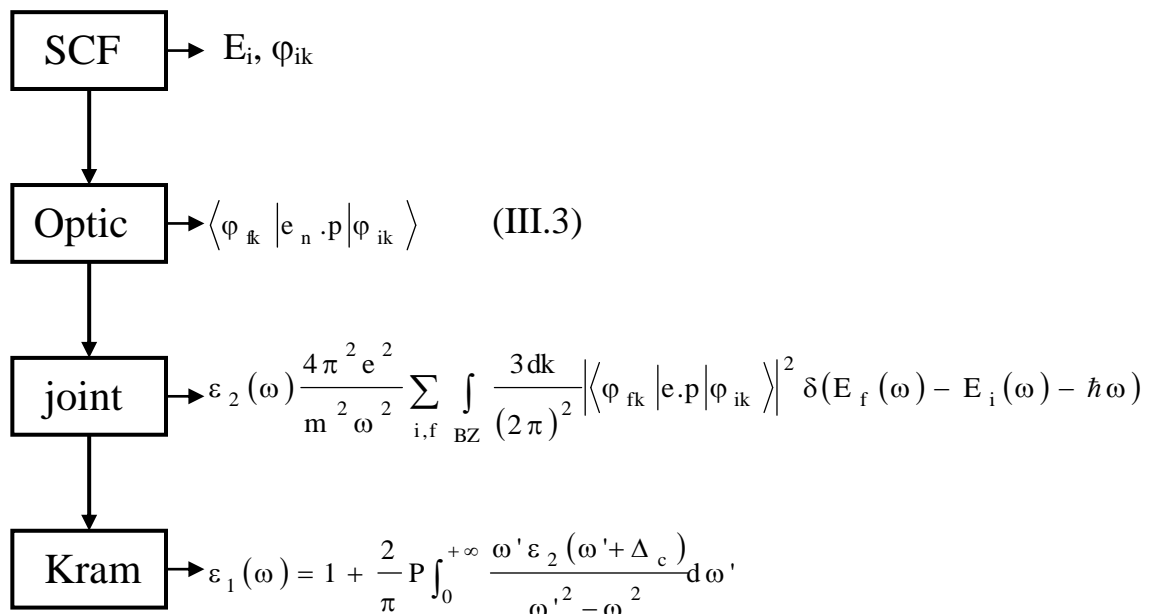


FIGURE (III.27): Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

Après le calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, la partie réelle, $\varepsilon_1(\omega)$, est obtenue à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ par les relations de Kramers-Kronig. Pour la structure wurtzite, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes : $\varepsilon_2^\perp(\omega)$ qui correspond à la composante du champ électrique perpendiculaire à l'axe c (polarisation ordinaire), et $\varepsilon_2^\parallel(\omega)$ correspond à celle parallèle à l'axe c (polarisation extraordinaire).

Nous avons vu précédemment, que le gap est sous-estimé de manière systématique par la DFT, ce qui pose une insuffisance lors de l'utilisation de la relation de Kramers-Kronig. Ce problème peut être contourné par l'utilisation d'un opérateur ciseau [41,42], qui décale les bandes situées au-dessus du niveau de Fermi d'une énergie Δ_c . La sous-routine « kram » applique la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$. C'est à ce niveau que nous introduisons la valeur de l'opérateur ciseau Δ_c ; qui est déterminé par la différence entre le gap optique mesuré expérimentalement et le gap optique calculé. Dans notre calcul nous avons utilisé différentes valeurs de l'opérateur ciseau selon le composé étudié.

Les figures (III.28 à III.33) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe dans la gamme d'énergie (0-40 eV).

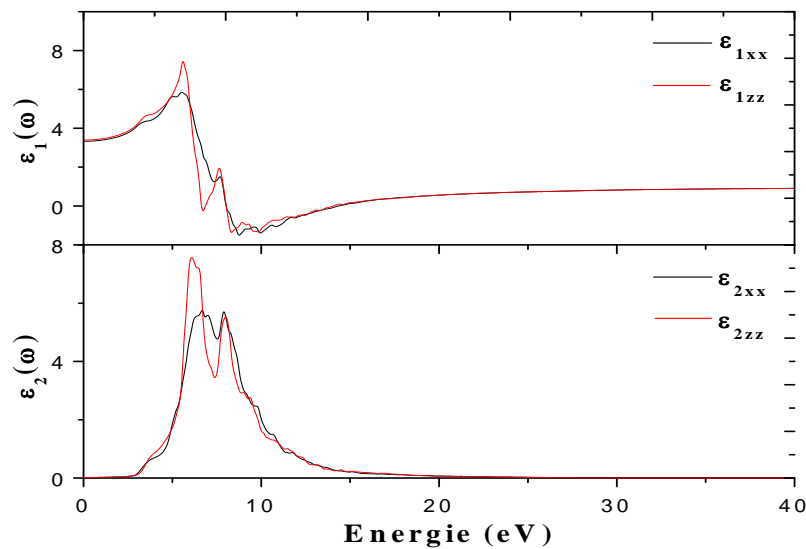


FIGURE. III.28: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire du ZnSe.

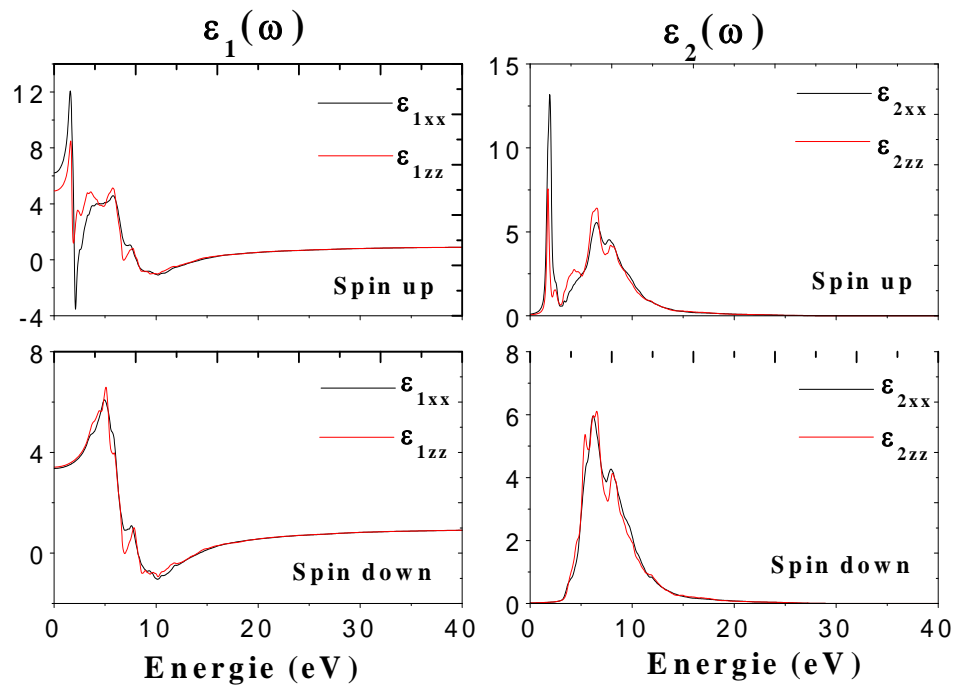


FIGURE. III.29: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire de CrZnSe.

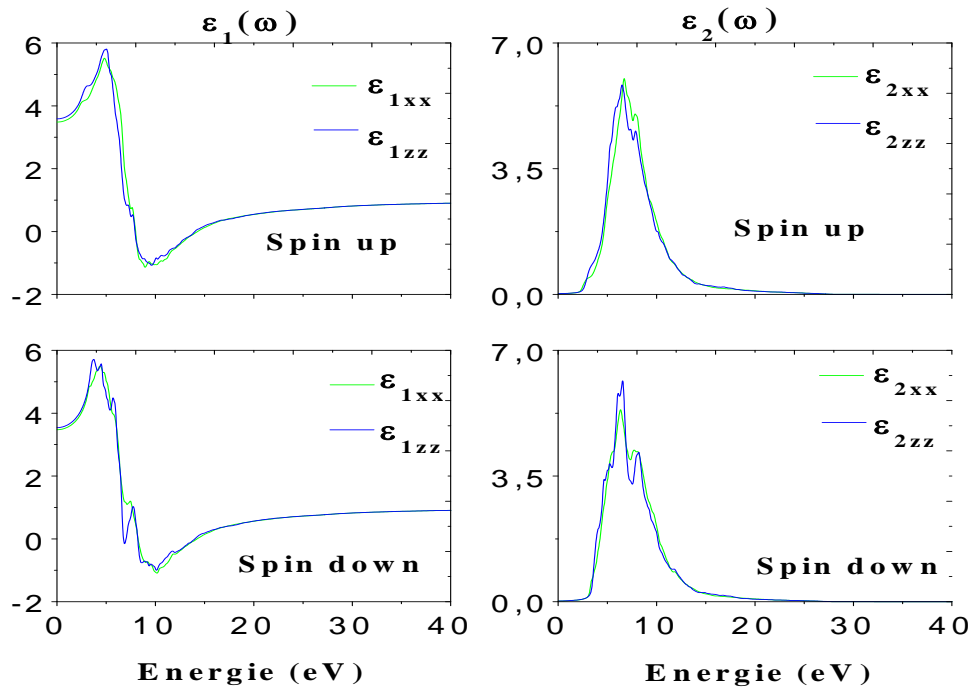


FIGURE. III.30: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire de MnZnSe.

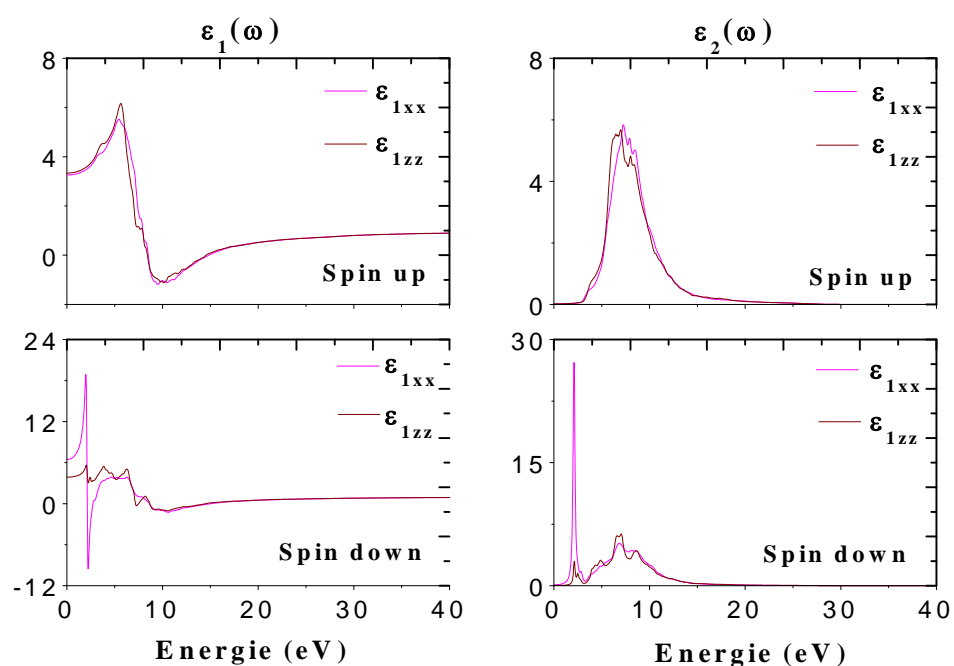


FIGURE. III.31: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire de FeZnSe

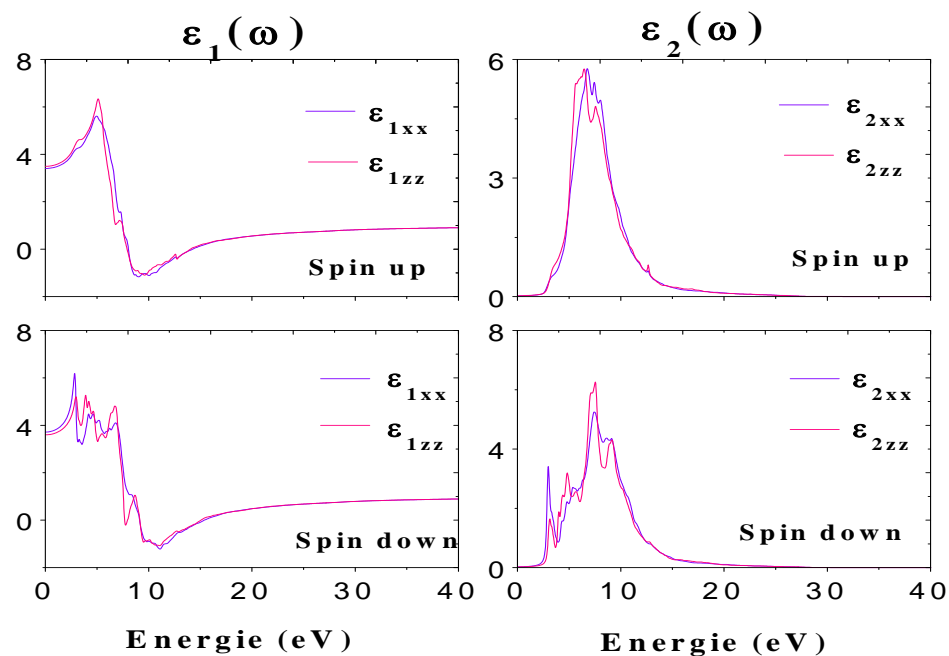


FIGURE III.32: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire du CoZnSe

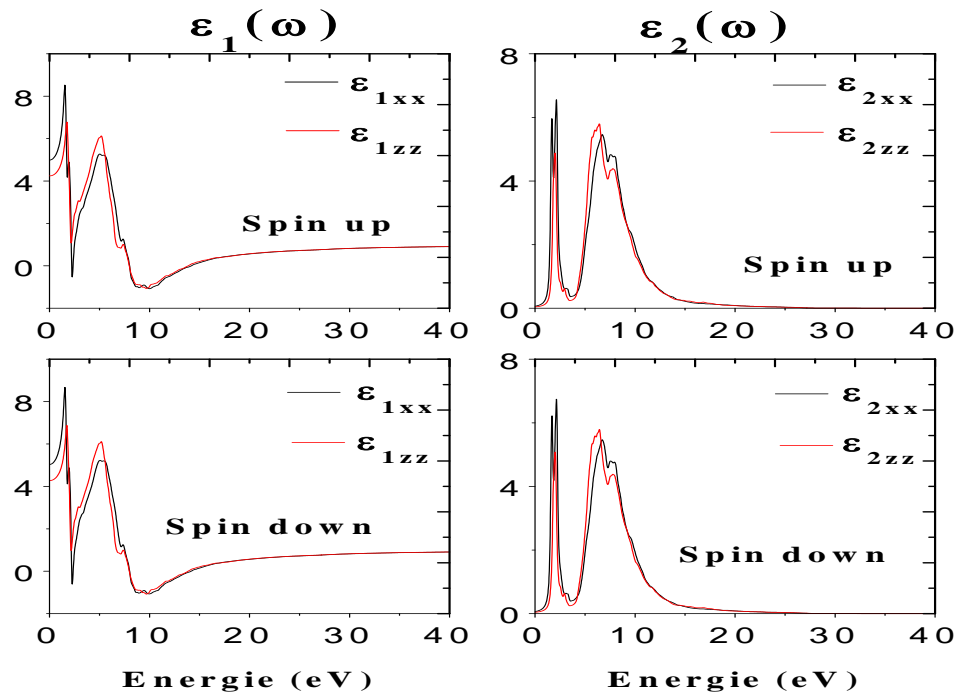


FIGURE. III.33: Fonction Diélectrique Réelle et Imaginaire du CuZnSe

Les transitions dans la réponse optique sont provoquées par les transitions des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces pics, dans les spectres optiques linéaires, correspondent aux transitions dans la structure de bandes. Les premiers points critiques de la fonction diélectrique se trouvent à 2.19 eV pour ZnSe, 1.89 eV pour, CrZnSe, pour les spins bas, 2.13 eV et 2 eV pour FeZnSe et CoZnSe, pour les spins hauts, respectivement, et 0.31 eV pour le CuZnSe et on note que pour ce dernier composé ses propriétés optiques sont identiques dans les deux directions du spin, et cela est due au fait que sa couche d est totalement remplie ($3d^{10}$).

Ces points sont les énergies qui donnent le seuil des transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Au-delà de ces points, les courbes augmentent brusquement. Nous remarquons une forte anisotropie ($\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{zz}$) à partir de 3.1 eV jusqu'à 9 eV pour le pure ZnSe. Au-delà, le matériau devient isotrope ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz}$) car l'énergie introduite devient trop forte pour l'électron.

Pour les structures dopées on voit que l'anisotropie dépend des deux directions des spins. En effet pour le CrZnSe, elle est beaucoup plus prononcée pour les spins hauts, alors qu'elle est importante, pour le FeZnSe et le CoZnSe pour les spins bas. Cela est lié aux

DOS vues précédemment autour du niveau de Fermi. On peut remarquer aussi que la partie réelle de la fonction diélectrique décroît progressivement et devient négative pour un certain intervalle d'énergies et cela pour toutes les structures étudiées. On peut expliquer ce phénomène par la dispersion des ondes électromagnétiques incidentes dans ces zones [43].

La valeur limite de la fonction diélectrique à la fréquence zéro $\varepsilon(0)$ (la partie électronique de la constante diélectrique statique) dépend fortement du gap par la relation de Penn [44]. L'anisotropie statique est donnée par la relation :

$$\Delta\varepsilon(0) = \varepsilon_1^{\parallel}(\omega) - \varepsilon_1^{\perp}(\omega) \quad (III.4)$$

Dans le tableau III.4 nous donnons nos résultats pour la fonction diélectrique statique et l'anisotropie statique pour tous les composés étudiés.

TABLEAU. III.4 : Fonction diélectrique statique et anisotropie statique.

Composé	$\varepsilon_1^{\perp}(0)_{up}$	$\varepsilon_1^{\perp}(0)_{dn}$	$\varepsilon_1^{\parallel}(0)_{up}$	$\varepsilon_1^{\parallel}(0)_{dn}$	$\Delta\varepsilon(0)_{up}$	$\Delta\varepsilon(0)_{dn}$
ZnSe	3.33	3.33	3.39	3.39	0.06	0.06
CrZnSe	6.21	3.36	4.92	3.41	-1.29	0.05
MnZnSe	3.48	3.47	3.58	3.54	0.1	0.07
FeZnSe	3.25	6.45	3.33	3.87	0.08	-2.58
CoZnSe	3.40	3.71	3.49	3.59	0.09	-0.12
CuZnSe	4.98	5.03	4.24	4.27	-0.74	-0.76

Pour le ZnSe pur, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe pour la polarisation extraordinaire, présente deux pics importants et étroits, situés à environ 5.59 eV et 7.63 eV respectivement. Il est de même pour la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ où les pics sont situés à 6.08 eV et 7.98 eV.

Pour la polarisation ordinaire (pour $\varepsilon_1(\omega)$ et pour $\varepsilon_2(\omega)$), on remarque que l'intensité de ces deux pics est moindre mais ils deviennent plus larges.

Les figures représentant la fonction diélectrique des structures dopées révèlent l'apparition d'un pic important dans la région des basses énergies. Cela est lié aux états ($3d$ et $4s$) de la configuration électronique de chaque impureté magnétique. Par exemple, pour le CrZnSe, on remarque que $\varepsilon_1(\omega)$ présente deux pics importants situés à 1.59 eV pour la

polarisation ordinaire et à 1.61 eV pour la polarisation extraordinaire. $\epsilon_2(\omega)$ présente lui aussi deux pics à 1.91 eV pour la polarisation ordinaire et à 1.75 eV pour la polarisation extraordinaire, ceux-ci n'étant visibles que pour les spins majoritaires. Ces pics n'existent pas pour les spins minoritaires car dans cette direction de spin le matériau reste semi-conducteur comme cela a été observé dans les densités d'état DOS et les structures de bande.

III. 6. 2. Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Selon la formule de Kramers-Kronig (voir chapitre I), on constate, que les spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et le coefficient d'extinction k évoluent identiquement. Les interprétations données sur le spectre de $\epsilon_2(\omega)$ sont donc valables pour le spectre de k . La même remarque est valable pour l'indice de réfraction qui évolue d'une manière similaire à la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_1(\omega)$ [45].

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont énumérées dans le tableau III.5. Ces valeurs nous ont permis de vérifier la relation entre la constante diélectrique (tableau III.4) et l'indice de réfraction : $n^2 = \epsilon$.

TABLEAU. III.5 : Les indices de réfraction $n(0)$ et la biréfringence $\Delta n(0)$.

$$(\Delta n(0) = n^{\parallel}(0) - n^{\perp}(0)).$$

Composé	$n^{\perp}(0)_{up}$	$n^{\perp}(0)_{dn}$	$n^{\parallel}(0)_{up}$	$n^{\parallel}(0)_{dn}$	$\Delta n(0)_{up}$	$\Delta n(0)_{dn}$
ZnSe	1.82	1.82	1.84	1.84	0.02	0.02
CrZnSe	2.49	1.83	2.22	1.84	-0.27	0.01
MnZnSe	1.86	1.86	2.22	1.84	0.36	-0.02
FeZnSe	1.80	2.53	1.82	1.96	0.02	-0.57
CoZnSe	1.84	1.92	1.86	1.89	0.02	-0.03
CuZnSe	2.23	2.24	2.06	2.06	-0.17	-0.18

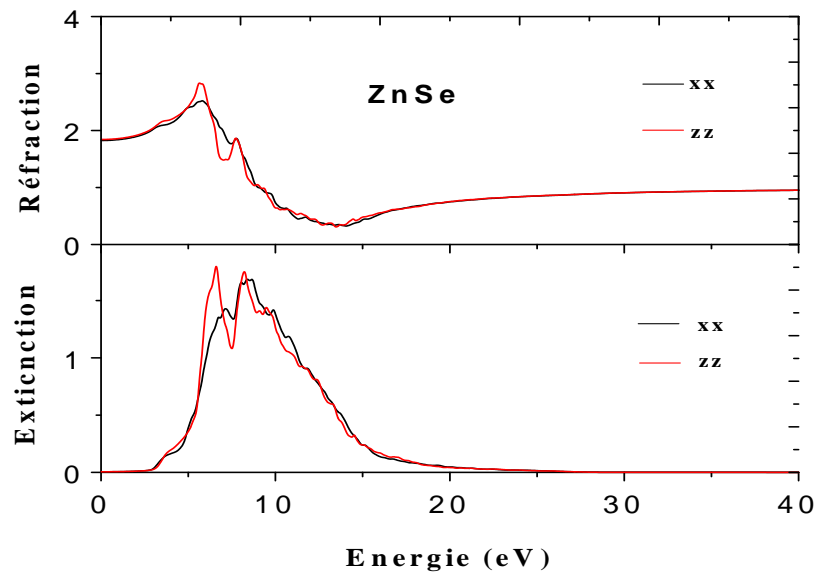


FIGURE. III .34: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du ZnSe.

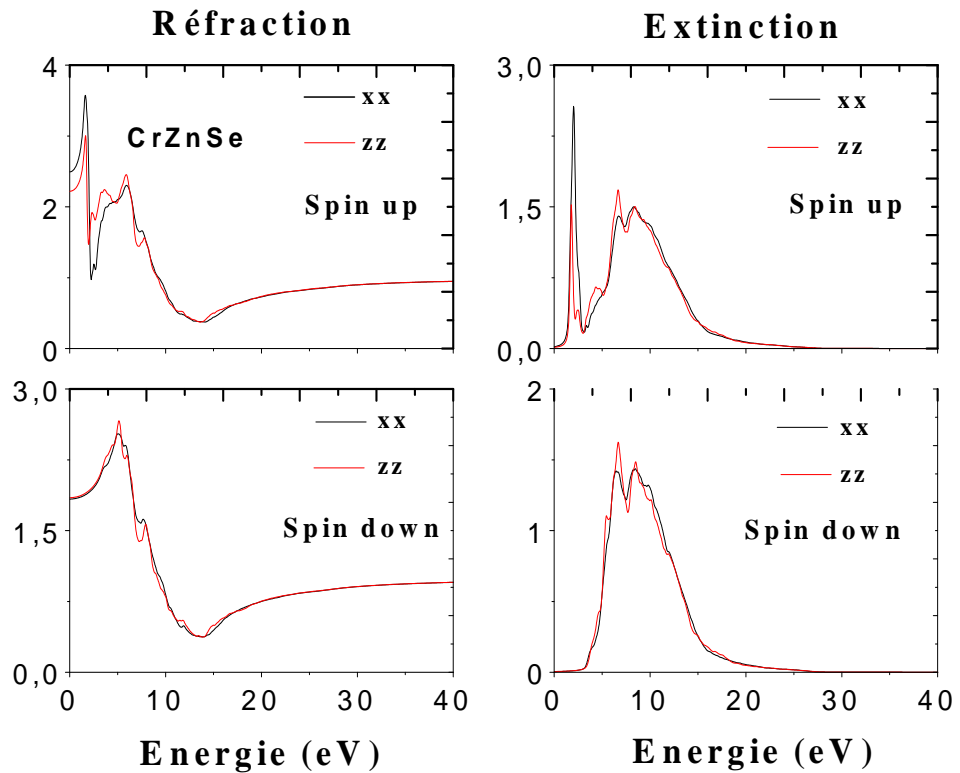


FIGURE. III.35: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du CrZnSe.

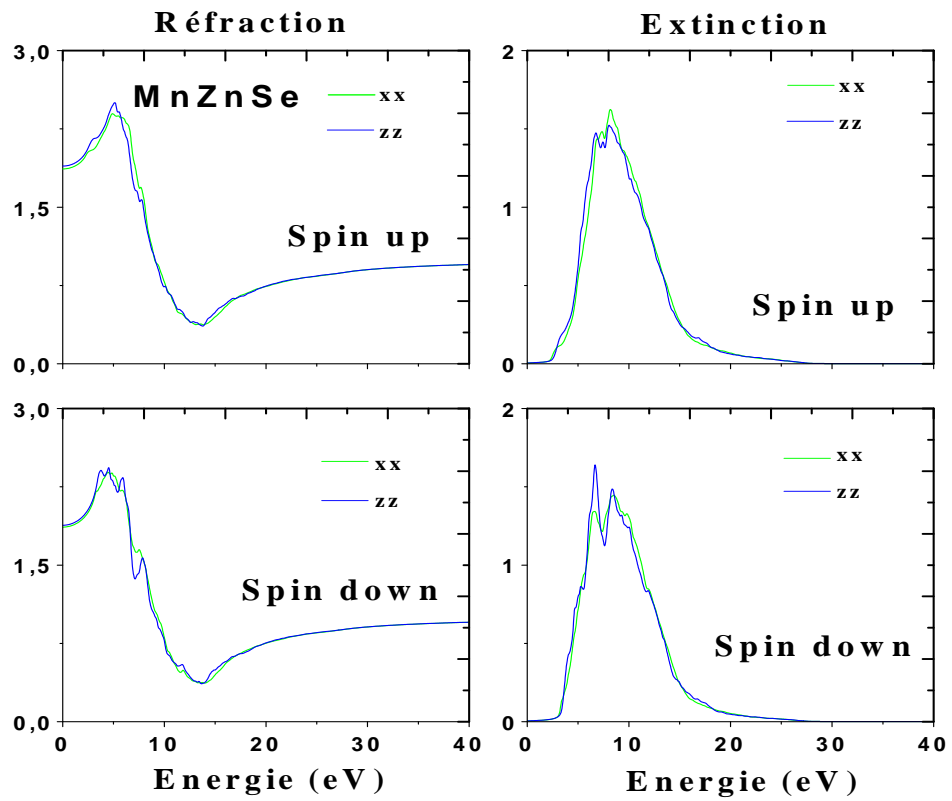


FIGURE. III.36: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du MnZnSe.

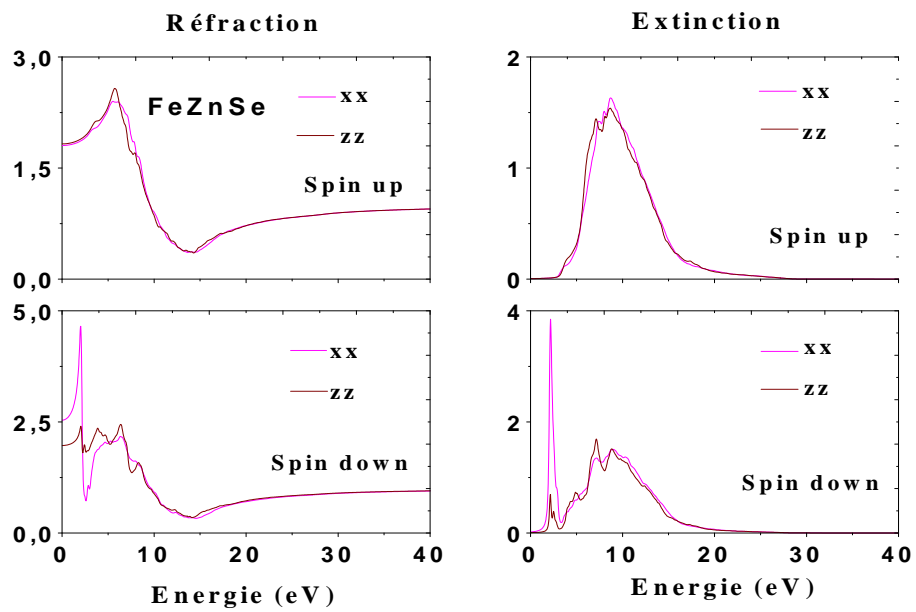


FIGURE. III.37: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du FeZnSe.

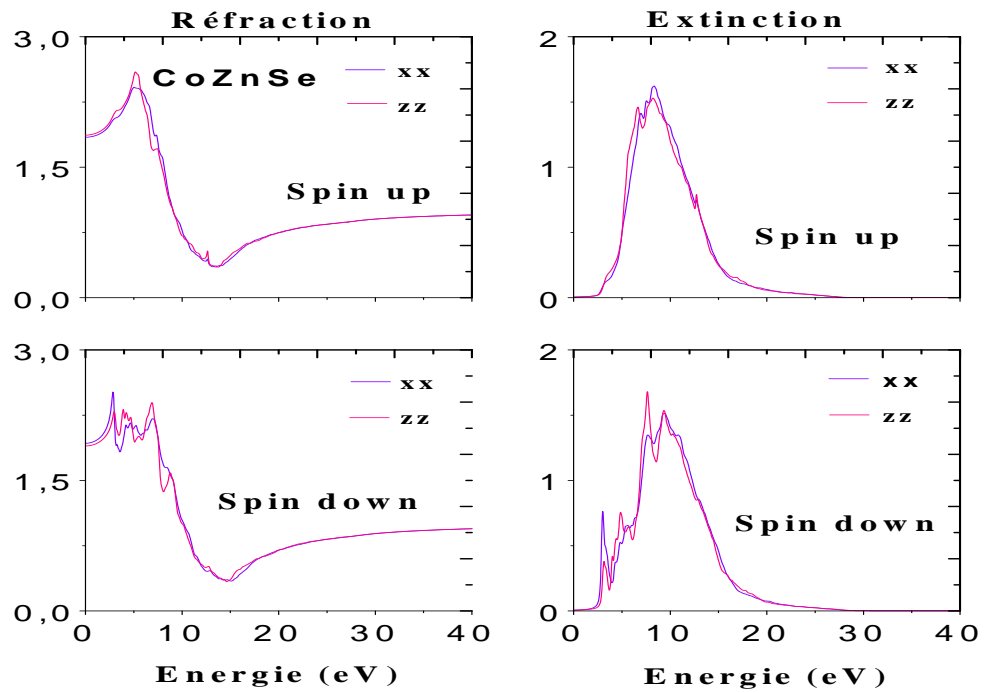


FIGURE. III.38: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du CoZnSe.

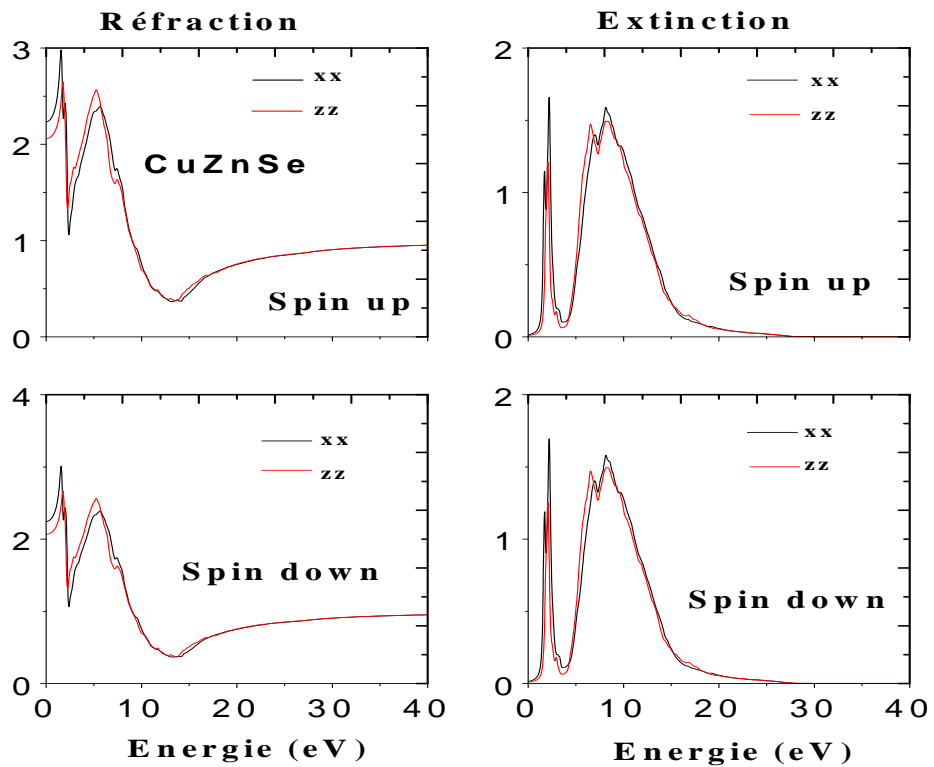


FIGURE III.39: Indice de Réfraction et le Coefficient d'Extinction du CuZnSe

Nos calculs des indices de réfraction et des coefficients d'extinction obtenus pour les deux polarisations sont schématisés dans les figures (III.34 à III.39) pour ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe respectivement. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes pour le ZnSe pur et cela dans l'intervalle d'énergie, entre 3eV et 16eV approximativement. Cette anisotropie devient encore plus importante après l'introduction des métaux de transition et varie pour chaque composé selon la direction du spin et le sens de polarisation. En effet, nous remarquons à partir des graphes, que pour le CrZnSe l'anisotropie est bien prononcée pour les spins majoritaires pour la polarisation ordinaire. Le cas contraire est observé pour le FeZnSe et MnZnSe où l'anisotropie est claire pour les spins minoritaires et cela pour la polarisation ordinaire et extraordinaire respectivement. Dans le cas du CoZnSe, l'anisotropie est prononcée pour les deux directions du spin et cela dans les deux types de polarisation et enfin pour le CuZnSe l'anisotropie est identique pour les deux directions du spin, elle est néanmoins plus prononcée pour la polarisation ordinaire. Toutes ces interprétations font rappel à la structure de bandes de ces composés et à leurs densités d'états. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale à environ 5.64eV pour le ZnSe, à 1,61eV pour le CrZnSe pour les spins majoritaires selon la polarisation ordinaire, à 5.12eV pour MnZnSe pour les spins majoritaires selon la polarisation extraordinaire, à 2.02eV pour FeZnSe pour les spins minoritaires selon la polarisation ordinaire, à 5.15eV pour CoZnSe, pour les spins majoritaires selon la polarisation extraordinaire et enfin à 1.56eV pour CuZnSe pour les deux directions du spin selon la polarisation ordinaire.

Il est important de noter que l'indice de réfraction croît dans une certaine gamme d'énergie pour tous les composés, mais pour certaines valeurs il décroît devenant même inférieur à 1 ce qui veut dire que la vitesse du groupe des radiations incidentes est supérieure à celle de la lumière. On peut parler d'anomalie. Dans ce cas, le matériau est dit « super-luminaire » ou « méta-matériau » pour les hautes énergies [46,47].

La biréfringence est un phénomène dû à l'anisotropie optique observée dans beaucoup de matériaux de structure non cubique. Les cristaux avec une structure tétragonale, hexagonale ou trigonale sont appelés « les cristaux uniaxes ». Ils possèdent un seul axe optique qui est l'axe des z. Par exemple pour les structures hexagonales, les propriétés optiques selon les axes x et y sont identiques mais différentes pour l'axe z et le

matériau possède une « double réfraction » représentée par deux principaux indices de réfraction : indice ordinaire et extraordinaire, qui sont notés respectivement ($n_o = n^\perp(\mathbf{0})$) et ($n_e = n^\parallel(\mathbf{0})$). La biréfringence est définie comme la différence entre l'indice de réfraction extraordinaire et l'indice de réfraction ordinaire : $\Delta n(\mathbf{0}) = n^\parallel(\mathbf{0}) - n^\perp(\mathbf{0})$. Elle peut être positive et dans ce cas le matériau est dit uniaxe positif ou bien, elle peut être négative et dans ce cas le matériau est dit uniaxe négatif. La notion de biréfringence est très importante car les cristaux biréfringents uniaxes trouvent une large application dans la fabrication de composants optiques pour contrôler l'état de polarisation de la lumière.

III. 6. 3. Absorption et Réflectivité

Les résultats obtenus pour le coefficient d'absorption pour ZnSe, CrZnSe, MnZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe sont représentés sur les figures (III.40 à III.45) respectivement. L'absorption du ZnSe est caractérisée par une succession de pics bien distincts à partir du premier point critique qui représente le gap. Ces pics sont situés à 6.62 eV, 8.20 eV et 9.51 eV pour la polarisation extraordinaire et sont liés aux transitions inter-bandes. L'anisotropie est très claire pour ce composé et s'étend de 2.65 eV jusqu'à 21 eV, elle est due à sa structure cristalline wurtzite.

Les pics observés précédemment deviennent moins aigus après l'introduction de l'impureté magnétique, mais d'un autre côté, on remarque l'apparition d'un pic important dépendant de l'orientation du spin et du sens de la polarisation et cela dans la région des basses fréquences où le semi-conducteur est normalement transparent. Ce phénomène est observé dans tous les semi-conducteurs dopés, il est lié au processus du dopage. Il est appelé « l'absorption des charges libres », ces charges sont les électrons ou les trous générés durant le processus [48-51]. Cette remarque exclue le cas du MnZnSe qui a un comportement semblable d'un semi-conducteur. L'absorption atteint son maximum qui est $132.56 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 10.11 eV, $135.76 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 8.31 eV et $145.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 8.88 eV pour CrZnSe, MnZnSe et FeZnSe respectivement, et cela pour les spins majoritaires et selon la polarisation ordinaire. Pour le CoZnSe l'absorption maximale se produit à 11 eV et équivaut $148.89 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour les spins minoritaires et selon la polarisation ordinaire. L'absorption du CuZnSe ne dépend que du sens de la polarisation de la lumière, du fait que sa structure de bande est identique pour les deux directions du spin et on obtient un maximum de $132.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour la polarisation ordinaire. Dans la région des basses énergies, le pic considérable, dont on a parlé précédemment, est situé à environ 2.05 eV,

2.19 eV, 3.03 eV et 2.21 eV pour CrZnSe, FeZnSe, CoZnSe et CuZnSe respectivement, et cela pour la polarisation ordinaire. On peut conclure que tous les matériaux traités ont une grande absorption, et peuvent être utilisés en applications optoélectroniques et cela dans une grande gamme d'énergie du spectre lumineux qui s'étend du visible jusqu'à l'ultraviolet. Les matériaux dopés qui possèdent un pic d'absorption important dans la région des basses fréquences, peuvent être utilisés comme capteurs pour les fréquences concernées.

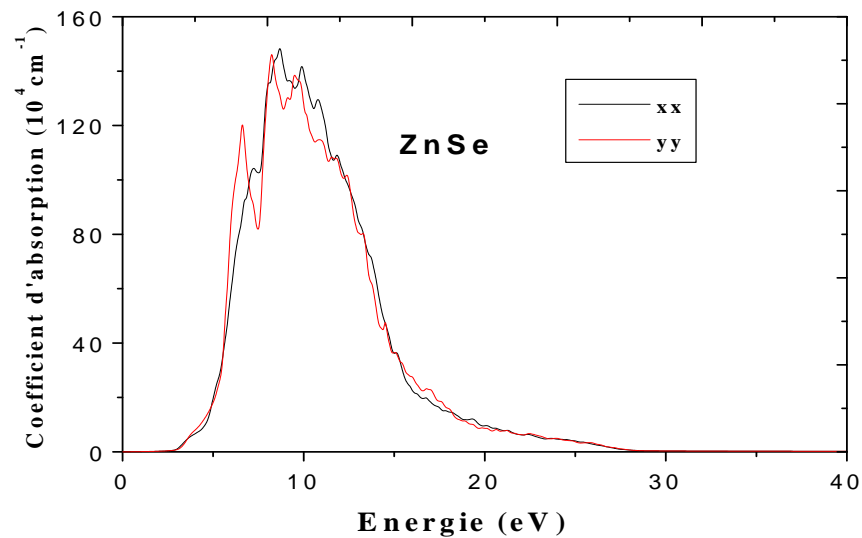


FIGURE. III.40: Coefficient d'Absorption du ZnSe.

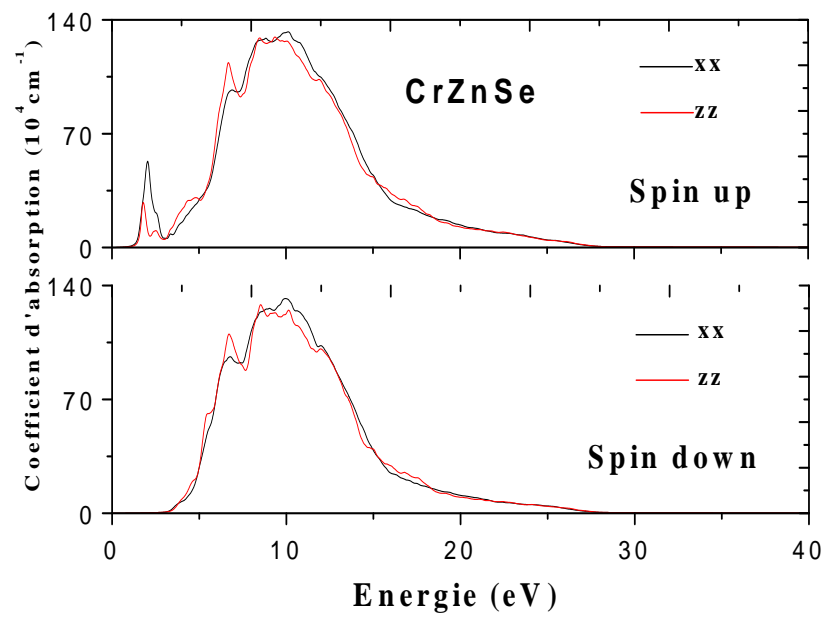


FIGURE. III.41: Coefficient d'Absorption du CrZnSe.

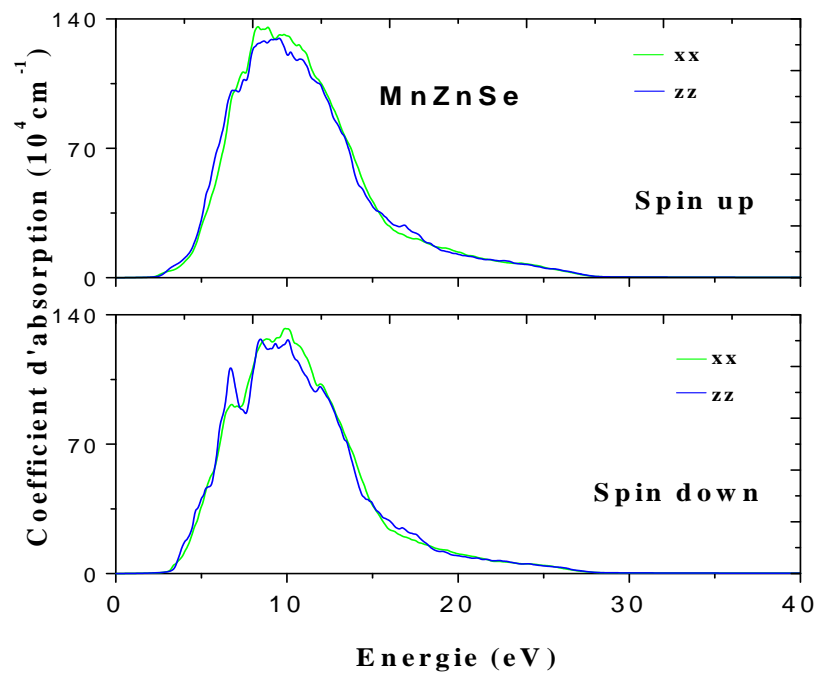


FIGURE. III.42: Coefficient d'Absorption du MnZnSe

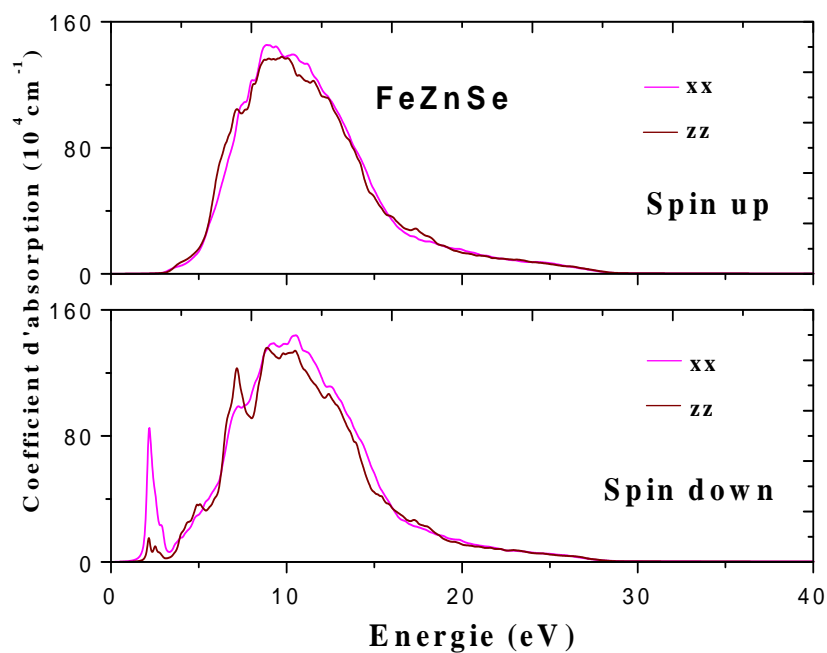


FIGURE. III.43: Coefficient d'Absorption du FeZnSe.

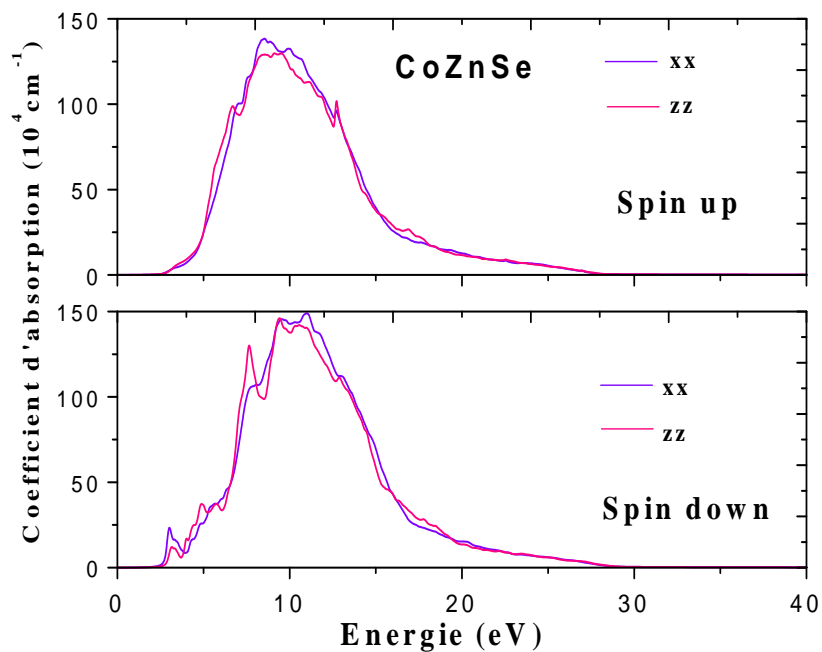


FIGURE. III.44: Coefficient d'Absorption du CoZnSe.

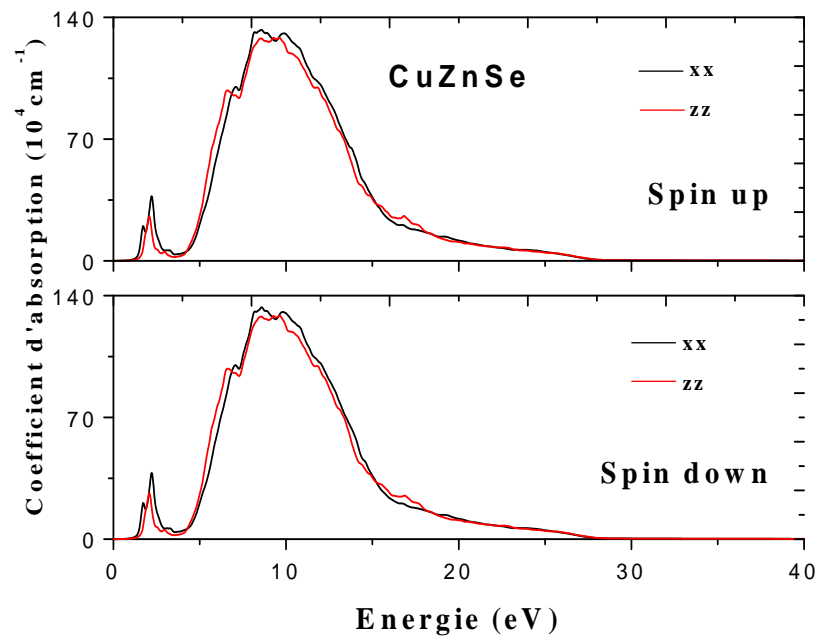


FIGURE. III.45: Coefficient d'Absorption du CuZnSe.

La variation de la réflectivité des six composés en fonction de l'énergie est présentée dans les figures (III.46 à III.51). La réflectivité nous informe sur les différents points de transition dans le cristal. Comme pour l'absorption, on remarque une succession de pics très importants qui sont liés à la fonction diélectrique complexe. Cette dernière s'approche du zéro dans la région [10eV ; 20 eV], bien que la réflectivité dans cette région soit importante [51]. Les pics observés pour le ZnSe sont dus aux transitions inter-bandes entre les différents états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction et l'anisotropie est considérable dans une large gamme d'énergie. Dans ce composé la réflectivité atteint sa valeur maximale de 43% à 11.19 eV.

Comme pour toutes les autres propriétés optiques étudiées précédemment, les structures dopées ont une réflectivité qui dépend de la direction des spins et du sens de polarisation, on retrouve en plus un pic plus ou moins important dans la région des basses fréquences. Ainsi, pour le CrZnSe et le FeZnSe, la réflectivité maximale est de 50 % à 2.16 eV (spins hauts) et 65 % à 2.27 eV (spins bas) respectivement et cela pour la polarisation ordinaire. Pour les autres composés, le maximum de réflectivité se trouve dans une région de haute énergie et toujours pour la polarisation ordinaire ; on a 40 % pour le MnZnSe à 11.25 eV pour les spins hauts, 40 % à 12.14 eV et à 10.92 eV, pour CoZnSe et CuZnSe

respectivement. Il est important de noter que l'anisotropie dans la réflectivité est bien plus considérable par rapport à d'autres propriétés optiques.

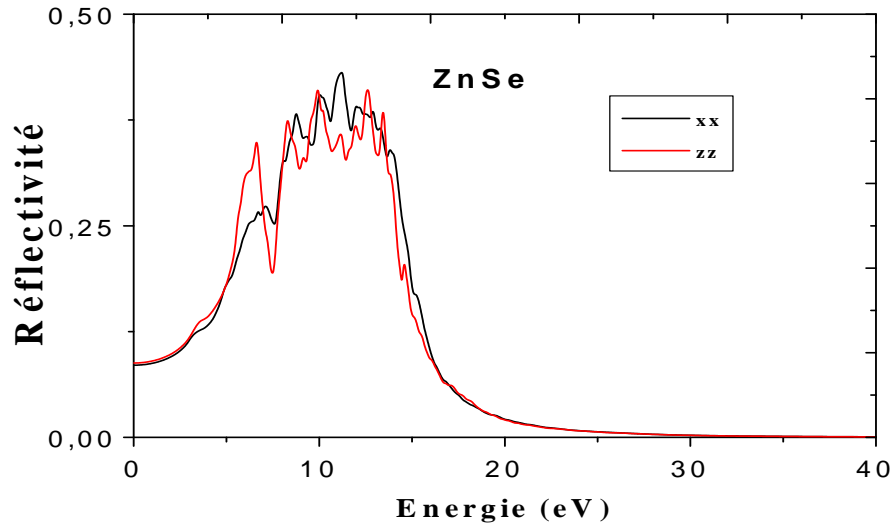


FIGURE. III.46: Réflectivité du ZnSe.

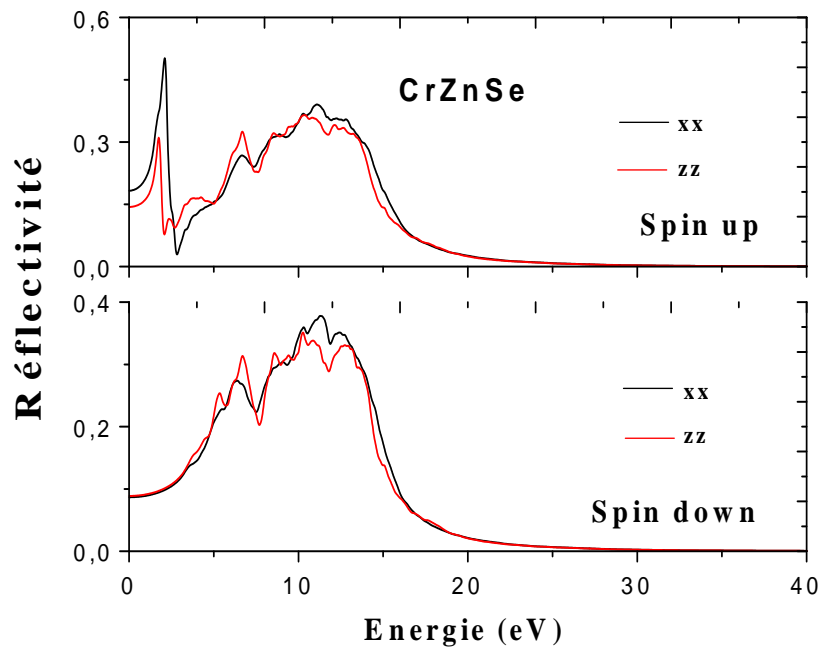


FIGURE. III.47: Réflectivité du CrZnSe.

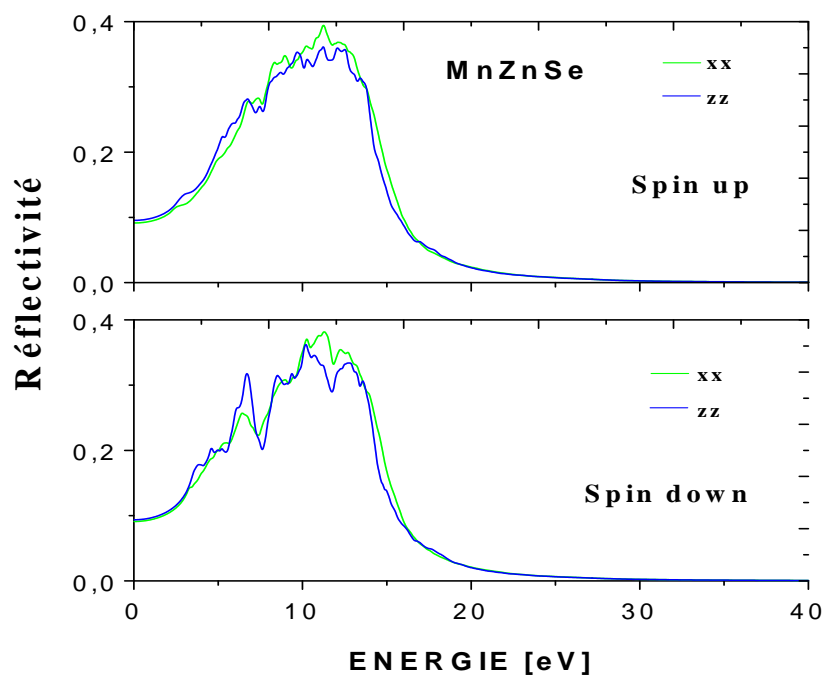


FIGURE. III.48: Réflectivité du MnZnSe.

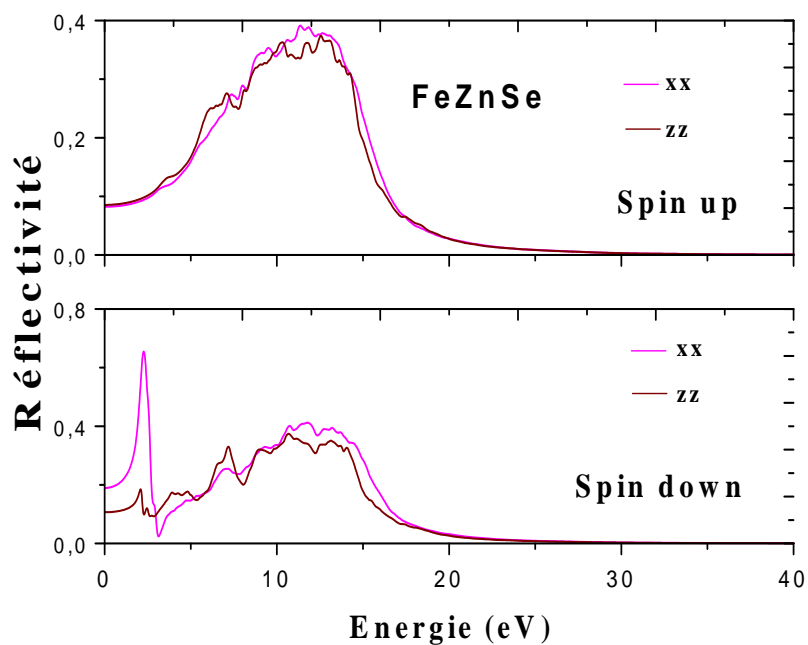


FIGURE. III.49: Réflectivité du FeZnSe.

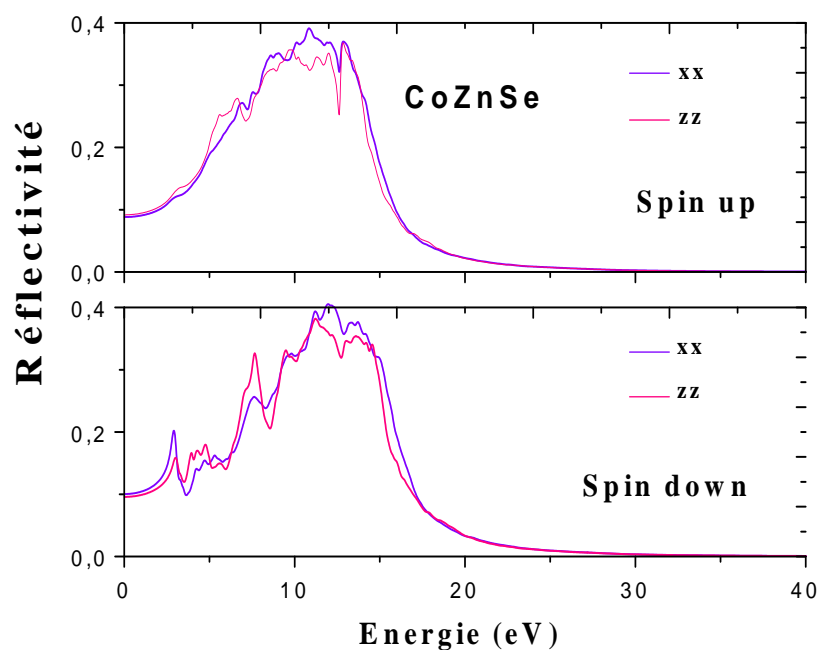


FIGURE. III.50: Réflectivité du CoZnSe.

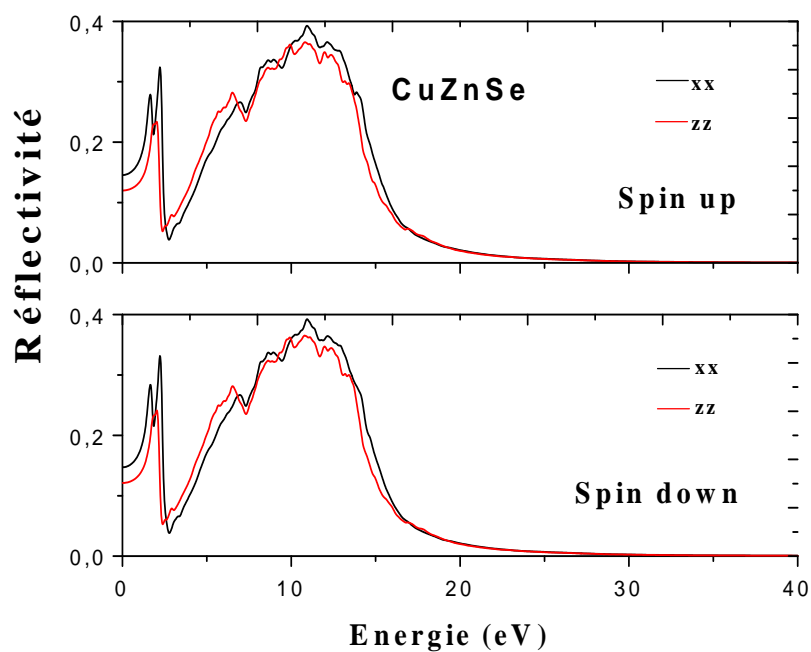


FIGURE. III.51: Réflectivité du CuZnSe.

III. 7. Synthèse des résultats

Afin d'établir une étude comparative sur l'effet des différentes impuretés magnétiques sur les propriétés optiques du ZnSe, nous avons choisi de tracer dans les figures III.52, III.53 et III.54, la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et la réflectivité des cinq matériaux dans une seule courbe, et cela en utilisant l'option « add-joint » implémentée dans le code Wien2k. Cette option ne prend en considération que les transitions optiques verticales et les contributions des deux états de spins qui sont additionnées entre elles.

Les 3 figures suivantes permettent de montrer que chaque (TM) influe sur les propriétés optiques du ZnSe d'une manière différente. Par exemple, l'absorption et la réflectivité du CuZnSe sont réduites par rapport à l'absorption et la réflectivité du ZnSe, que ce soit pour la valeur maximale ou pour la largeur de l'intervalle d'énergie. Les courbes optiques du CrZnSe présentent un décalage vers les basses énergies ou ce qu'on appelle « red-shift » alors que celles du CoZnSe et du FeZnSe sont décalées vers la zone des hautes énergies ou bien ce qu'on appelle « blue-shift ». Il est important aussi de noter que le pic situé dans la région des basses énergies est plus important pour le FeZnSe, ce même composé possède le plus grand intervalle d'absorption.

Selon ces résultats, il devient ainsi possible de choisir l'élément convenable à utiliser durant le processus du dopage et cela selon l'application désirée [53].

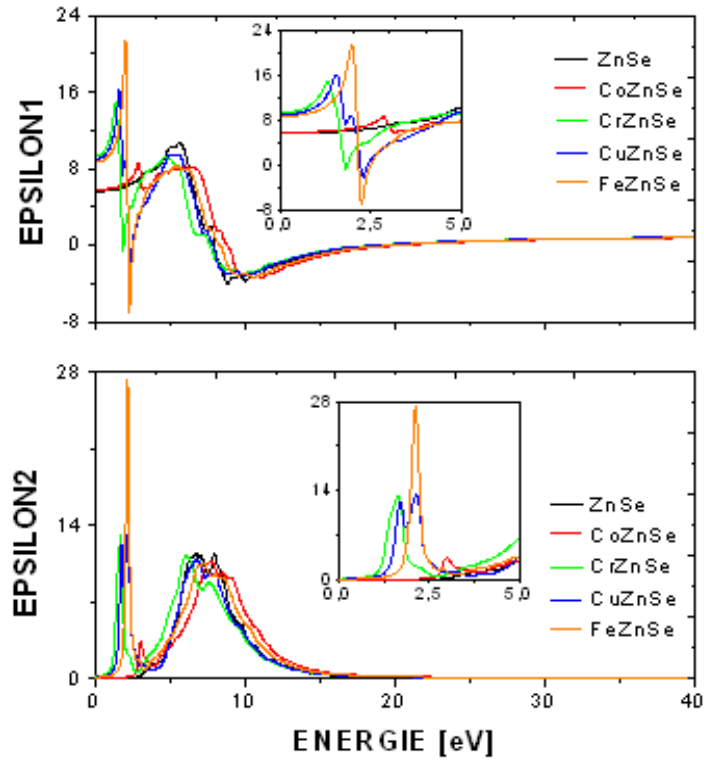


FIGURE. III.52: Partie Réelle et Imaginaire de la Fonction Diélectrique du ZnSe, CrZnSe, CoZnSe, FeZnSe et CuZnSe.

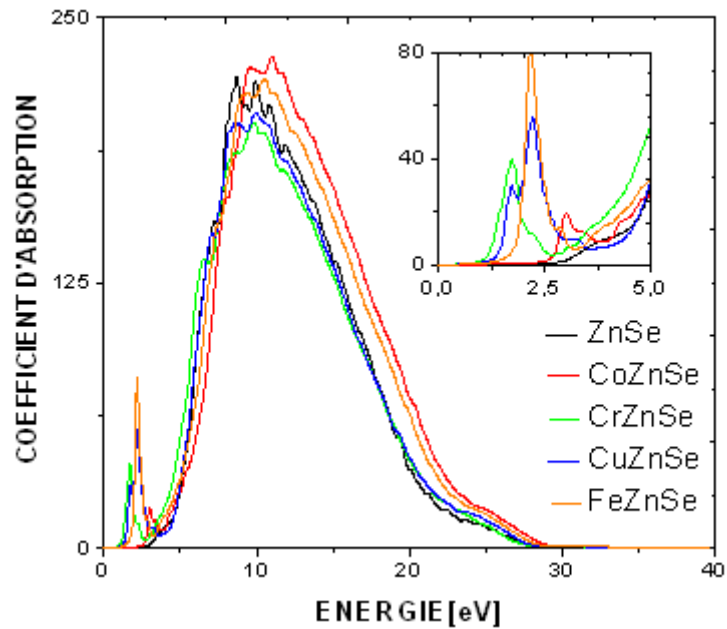


FIGURE. III.53: Coefficient d'Absorption du ZnSe, CrZnSe, CoZnSe, FeZnSe et CuZnSe.

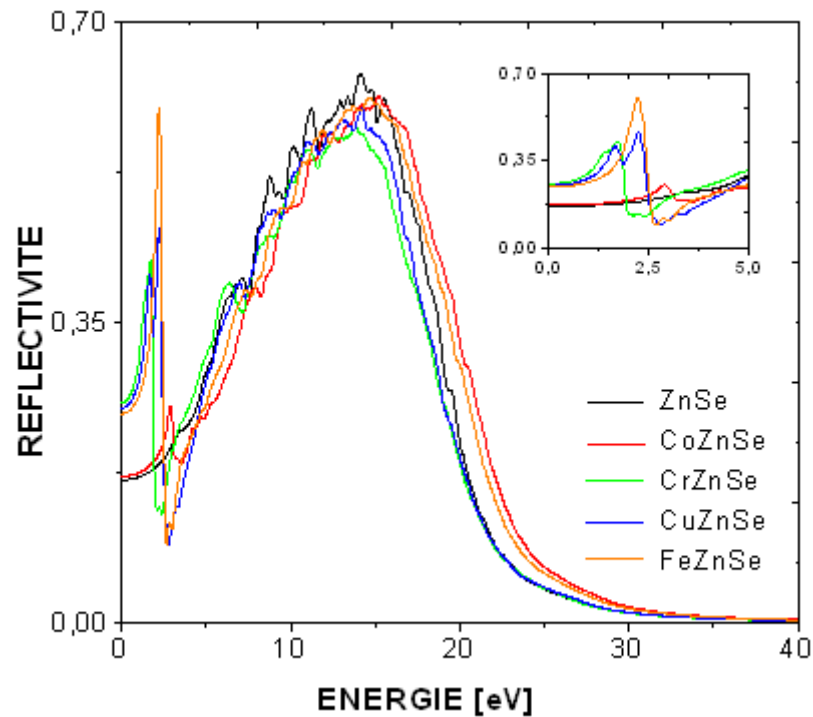


FIGURE. III.54: Réflectivité du ZnSe, CrZnSe, CoZnSe, FeZnSe et CuZnSe.

III. 8. Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons exposé les différents résultats obtenus pour l'étude du composé ZnSe dopé par différents métaux de transitions. Nous avons trouvé que les propriétés électroniques des composés dopés variaient assez nettement par rapport au composé ZnSe pur et que chaque composé dopé, présentait des résultats différents comparativement aux autres.

Nous avons aussi étudié les propriétés optiques de différents composés et avons remarqué l'apparition de pics plus ou moins importants vers les basses fréquences selon les polarisations ordinaires ou extraordinaires et selon les deux directions du spin.

L'étude effectuée dans ce chapitre nous permet d'avoir une large gamme de composés avec différentes propriétés, cette étude peut être utilisée pour choisir le composé le plus approprié à l'application désirée.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des propriétés électroniques et optiques du Sulfure de Cadmium (CdS) dopé lui aussi par différents métaux de transitions.

Références Bibliographiques :

- [1] M. Baranowski, J. W. Allen, and G. L. Pearson, *Phys. Rev.* **160**, 627 (1967).
- [2] L. D. DeLoach, R. H. Page, D. Gary, S. A. Payne, and W. F. Kurpke, *IEEE J. Quantum Electron*, **32**, 885 (1996).
- [3] E. M. Wray and J. W. Allen, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4**, 512 (1971).
- [4] S. N. Karan. *J. Phys. Chem. Lett*, **1** (19), 2863 (2010).
- [5] J. J. Lu et al. *Optical Materials*, **29**, 1548 (2007).
- [6] S. S. Lin, J. L. Huang, P. S. ajsalik, *Surf. Coat. Technol.* **190**, 39 (2005).
- [7] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wanda, *J. Appl. Phys.* **75**, 2069 (1994).
- [8] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1213 (1998).
- [9] Z. Jin, K. Hasegawa, T. Fukumura, Y.Z. Yoo, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Physica E*, **10**, 256 (2001).
- [10] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai, T. S. Wey, *Thin Solid Films*, **56**, 447–448 (2004).
- [11] M. Surma, and M. Godlewski, *Phys. Rev. B*, **50**, 8319 (1994).
- [12] M. Surma, A. J. Zakrzewski, and M. Godlewski, *Phys. Rev. B*, **52**, 11879 (1995).
- [13] I. T. Sorokina, *Opt. Mater.* **26**, 395 (2004).
- [14] G. J. Wagner, G. J. Carrig, R. H. Page, K. I. Schaffers, J. Ndap, X. Ma and A. Burger, *Opt. Lett.* **24**, 19 (1999).
- [15] E. Sorokin and I. T. Sorokina, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3289 (2002).
- [16] A. V. Podlipensky, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, V. I. Levchenko, V. N. Yakimovich, L. I. Postnova, and V. I. Konstantinov, *Optics Commun.* **167**, 129 (1999).
- [17] S. B. Mirov, V. V. Fedorov, K. Graham, I. S. Moskalev, V. V. Badikov, and V. Panyutin, *Optics Lett.* **27**, 909 (2002).
- [18] T. J. Carrig, G. J. Wagner, A. Sennaroglu, J. Y. Jeong, and C. R. Pollock, *Opt. Lett.* **25**, 168 (2000).
- [19] Y. Zhang, Y. Shen, X. Wang, L. Zhu, B. Han, L. Ge, Y. Tao, A. Xie. *Materials Letters*, **78(1)**, 35 (2012).
- [20] A. D. Lad, Ch. Rajesh, M. Khan, N. Ali, I. K. Gopalakrishnan, *Journal of Applied Physics*, **101**, 103906 (2007).
- [21] D. J. Norris, N. Yao, F. T. Charnock, and T. A. Kennedy, *Nano Lett.* **1**, 3 (2001).

- [22] J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly, and A. Meijerink, *Phys. Chem.Chem. Phys.* **2**, 5445 (2000).
- [23] T. J. Norman, D. Magana, T. Wilson, C. Burns, and J. Z. Zhang, *J. Phys.Chem. B* **107**, 6309 (2003).
- [24] L. Zu, D. J. Norris, T. A. Kennedy, S. C. Erwin, and A. L. Efros, *Nano Lett.* **6**, 334 (2006).
- [25] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, T. A. Kennedy, and D. J. Norris, *Nature* , **436**, 91 (2005).
- [26] N. Pradhan, D. M. Battaglia, Y. Liu, and X. Peng, *Nano Lett.* **7**, 312 (2007).
- [27] H. R. Heulings, X. Huang, J. Li, T. Yen, and C. L. Lin, *Nano Lett.* **1**, 521 (2001).
- [28] E. M. Olano, C. D. Grant, T. J. Norman, E. W. Castner, and J. Z. Zhang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1492 (2005).
- [29] A. K. Burger, J. O. Chattopadhyay, N. Dap, X. Ma, S.H. Morgan, C.I. Rablau, C. H. Su, S. Feth, R.H. Page et K.I. Schaffers , *Journal of Crystal Growth*, **225**, 249 (2001).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [32] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys Rev. B.* **45**, 13244 (1992).
- [33] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B.* **16**, 1748 (1977).
- [34] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* **13**, 5188 (1976).
- [35] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [36] P. Kumar and K. Singh, *Journal of optoelectronic and Biomedical Materials*, **1**, 59 (2009).
- [37] M. Chen, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, **91**(2),437 (2005).
- [38] Y. P. Leung, W. C.H. Choy, I. Markov, G. K. H. Pang,H. C. Ong, T. I. Yuk, *Applied Physics Letters* **88**, 183110 (2006)
- [39] S. Mark, Hybertsen and G. S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **34**, 5390 (1986).
- [40] R. W. Godby, M. Schlüter and L. J. Sham, *Phys. Rev. B.* **35**, 4170 (1987)
- [41] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Shiavone, *Phys. Rev. B* **5**, 5003 (1972).
- [42] F. Goubin, « Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération », thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.

- [43] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, R. Ahmad, J. Appl. Phys. **109**, 023109 (2011).
- [44] D. Penn, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).
- [45] M. Fox, "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, 2001.
- [46] L. J. Wang, A. Kuzmich, A. Dogariu, Nature, **406**, 277 (2000).
- [47] D. Mognai, A. Ranfagni, R. Ruggeri, Phys. Rev. Lett. **84**, 4830 (2000).
- [48] A. Chandola, R. Pino, P.S. Dutta, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 886 (2005).
- [49] J. Senawiratne, M. Strassburg, A. Payne, A. Asghar, W. Fenwick, N. Li, I. Ferguson, N. Dietz, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **892**, FF23-08.1 (2006).
- [50] Y. M. Hao, S. Y. Lou, S. M. Zhou, R. J. Yuan, G. Y. Zhu, N. Li, *Nanoscale Res Lett.* **7(1)**, 100 (2012).
- [51] Y. H. Yao, Q. X. Cao. *Journal of Central South University.* **20(3)**, 592 (2013).
- [52] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Physical. Review. B.* **80**, 035112 (2009).
- [53] W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 231 (2013).

IV.1. Introduction

Durant les dernières années, nous avons assisté à des progrès considérables dans la compréhension des propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré une expansion rapide de l'usage des dispositifs semi-conducteurs dans les produits industriels et de consommation. La croissance phénoménale de l'industrie des semi-conducteurs a entraîné une augmentation progressive de la recherche sur les matériaux semi-conducteurs les plus performants et les plus fiables.

Le sulfure de cadmium est un composé semi-conducteur II-VI. Il est connu depuis le 19ème siècle pour sa couleur jaune qui lui a valu d'être utilisé comme pigment dans les peintures (figure IV.1) et dans les plastiques ultérieurement. Il a attiré une attention accrue au cours des dernières années en raison de sa large bande interdite directe, de ses propriétés optiques et électriques, et de sa stabilité qui est appropriée pour une application en tant que couche fenêtre dans les cellules solaires [1-3]. On trouve aussi ses applications dans les transistors FET, les détecteurs à rayons X, les photodiodes, les guides d'ondes optiques et les dispositifs optiques non linéaires [4-13].

Le sulfure de cadmium dopé avec des ions de métaux de transition a suscité beaucoup d'attention en raison de ses excellentes propriétés luminescentes. Le dopage par des métaux de transition comme Mn, Cu, Co etc. ouvre des possibilités de formation d'une nouvelle catégorie de matériaux ayant de nouvelles propriétés [14-24].



FIGURE IV.1 : Les différents pigments de cadmium qui sont une classe de pigments minéraux dont le sulfure de cadmium est l'un des constituants chimiques principaux.

En raison de l'intérêt que portent les semi-conducteurs, en général, dopés avec des ions métalliques, nous avons traité dans ce chapitre quelques propriétés importantes du sulfure de cadmium dopé avec quelques métaux de transition (MT) en vue d'une application en spintronique. Le choix des (MT) utilisés dans ce chapitre (Mn, Fe, Ni, Pd) a été motivé par les raisons suivantes :

- Le choix du Mn et du Fe est de les comparer par rapport aux résultats du chapitre 3 précédent
- Le choix du Ni est dû au fait que nous ne l'avons pas choisi dans le chapitre précédent.
- Le choix du Pd est dû au fait que c'est un élément qui a un numéro atomique proche de celui de Cd.

Il est important de noter, que ce matériau (CdS) n'est pas considérablement étudié comparativement à d'autres semi-conducteurs II-VI, d'où notre choix de s'y intéresser dans cette thèse.

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : la structure cubique zinc-blende et la structure wurtzite. Le type de structure des cristaux dépend de la température du substrat : à basse température, il devient zinc-blende alors qu'à une température élevée, la structure devient hexagonale de type wurtzite [25]. Dans notre travail nous avons choisi la structure zinc-blende, qui est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd^{+2}) et quatre anions (S^{-2}) [26]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à une distance égale par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets (figure IV.2).

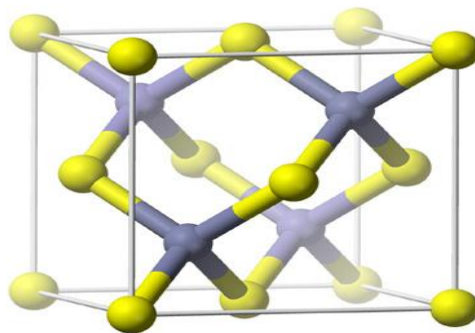


FIGURE IV.2 : Le CdS dans sa structure zinc-blende.

IV.2. Détails de calcul

La procédure est la même que celle employée dans le troisième chapitre. Les différents paramètres utilisés dans le calcul, sont énumérés dans le tableau IV.1.

TABLEAU IV.1 : Les valeurs de $R_{mt}^{min} * K_{max}$, K points, et R_{mt} du CdS, et (TM)CdS.

Composé	Approximation	$R_{mt}^{min} * K_{max}$	K-points
CdS	LSDA	7.0	400
MnCdS	LSDA	7.0	400
FeCdS	LSDA	7.0	400
NiCdS	LSDA	7.0	400
PdCdS	LSDA	7.0	400

La configuration électronique de chaque élément est :

Cd: [Kr] 4d¹⁰ 5s²

S: [Ne] 3s² 3p⁴

Mn: [Ar] 4s² 3d⁵

Fe: [Ar] 3d⁶ 4s²

Ni: [Ar] 4s² 3d⁸

Pd: [Kr] 4d¹⁰

Nous avons utilisé une super-cellule de 16 atomes, dans laquelle les métaux de transition ont été substitués au cadmium, à une concentration $x = 0.125$ (un seul atome Cd a été remplacé par un atome de métal de transition). La structure utilisée est schématisée sur la figure IV.3. Les composés TMCdS (TM= Mn, Fe, Ni et Pd) ont été étudiés dans la phase ferromagnétique dans laquelle les spins s'alignent selon la même direction.

TABLEAU IV.2 : Le paramètre du réseau ; a , le module de compressibilité ; B_0 , la première dérivée du module de compressibilité ; B' pour les composés CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS.

	$a(\text{Å})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B'
CdS				
Nos calculs :	5.77622	2590.04	66.99	4.79
Exp :	5.8 [28], 5.82 [32]		62[32]	
Autres calculs :	5.81 [30], 5.77 [31]		68.75 [31], 70.3 [33]	4.70 [31], 4.31 [33]
MnCdS	5.73905	2540.37	78.70	4.82
Exp :	5.798[34]			
FeCdS	5.72191	2517.49	71.19	4.09
NiCdS	5.70932	2500.92	71.19	4.09
PdCdS	5.72942	2527.43	73.15	3.92

Les figures (IV.4 à IV.8) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les cinq matériaux CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS dans la structure zinc blende. Pour le paramètre du réseau, la valeur trouvée est légèrement inférieure par rapport aux résultats expérimentaux, car il est bien connu que l'approximation LSDA sous estime la valeur du paramètre de maille, mais pour le module de compressibilité, sa valeur est bien plus élevée par rapport à la valeur expérimentale.

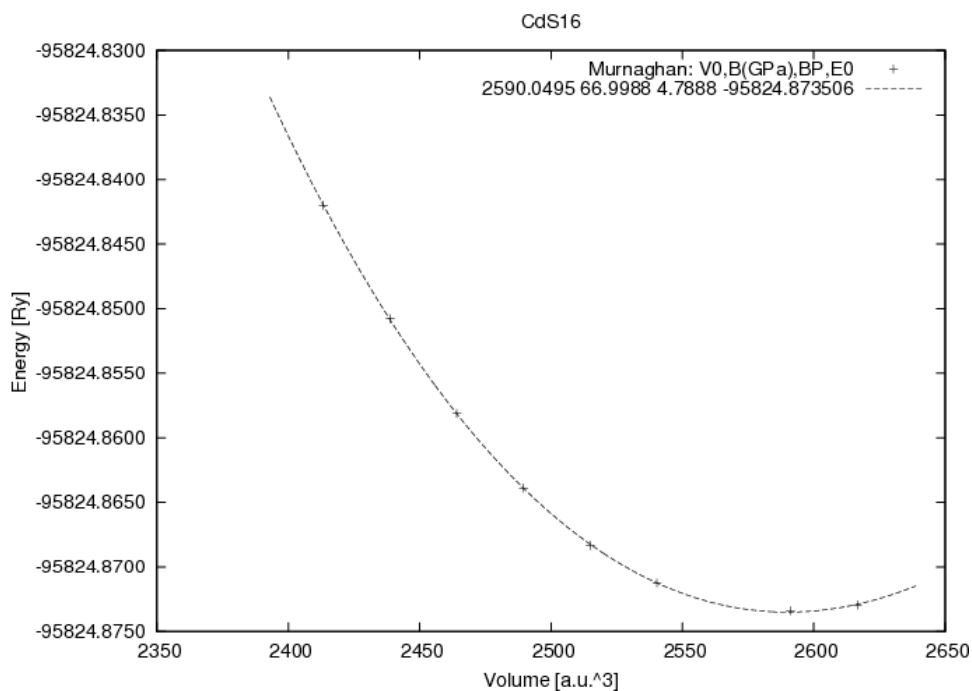


FIGURE IV.4 : Variation de l'énergie totale du CdS en fonction du volume.

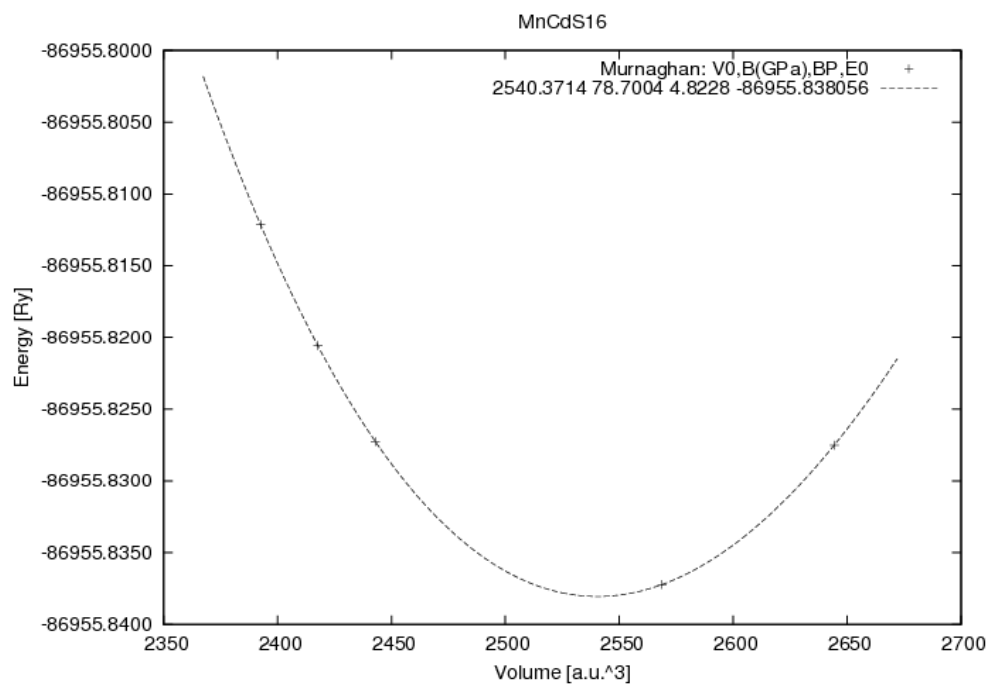


FIGURE IV.5 : Variation de l'énergie totale du MnCdS en fonction du volume.

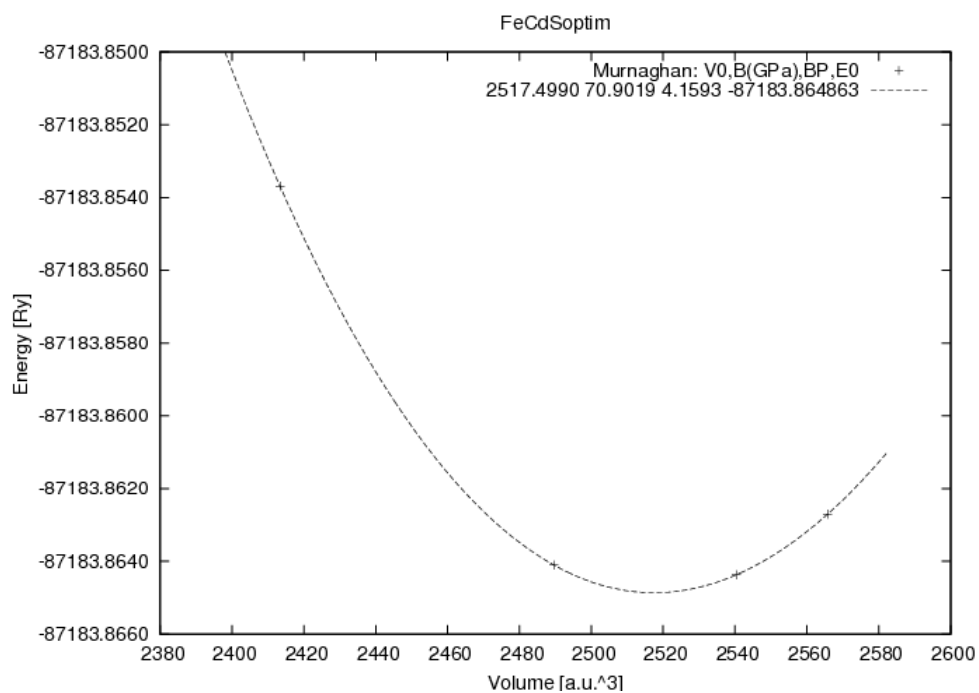


FIGURE IV.6 : Variation de l'énergie totale du FeCdS en fonction du volume.

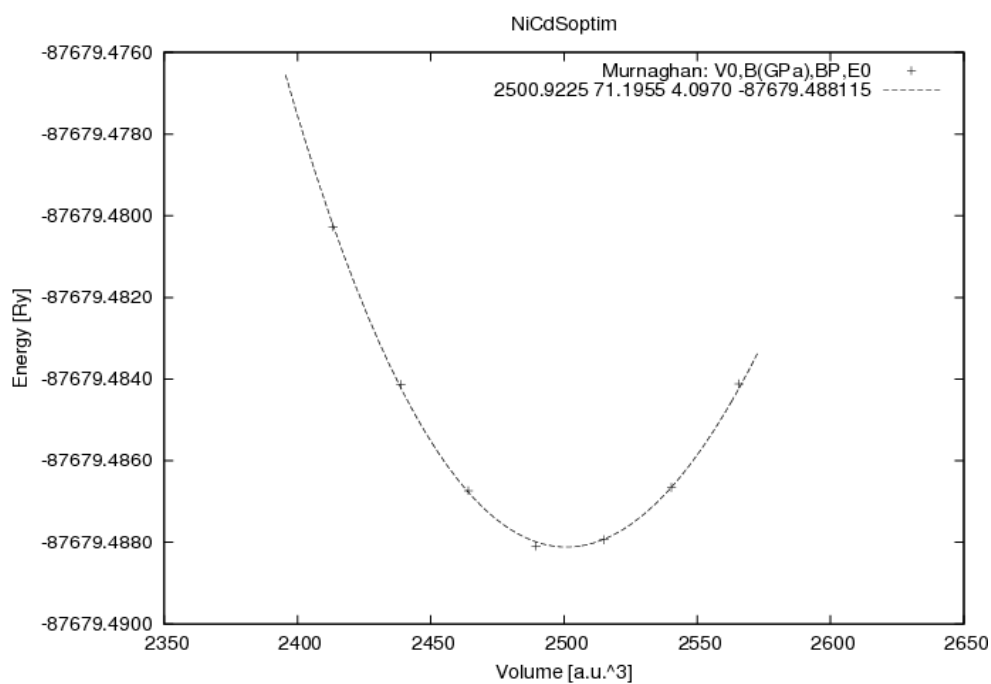


FIGURE IV.7 : Variation de l'énergie totale du NiCdS en fonction du volume.

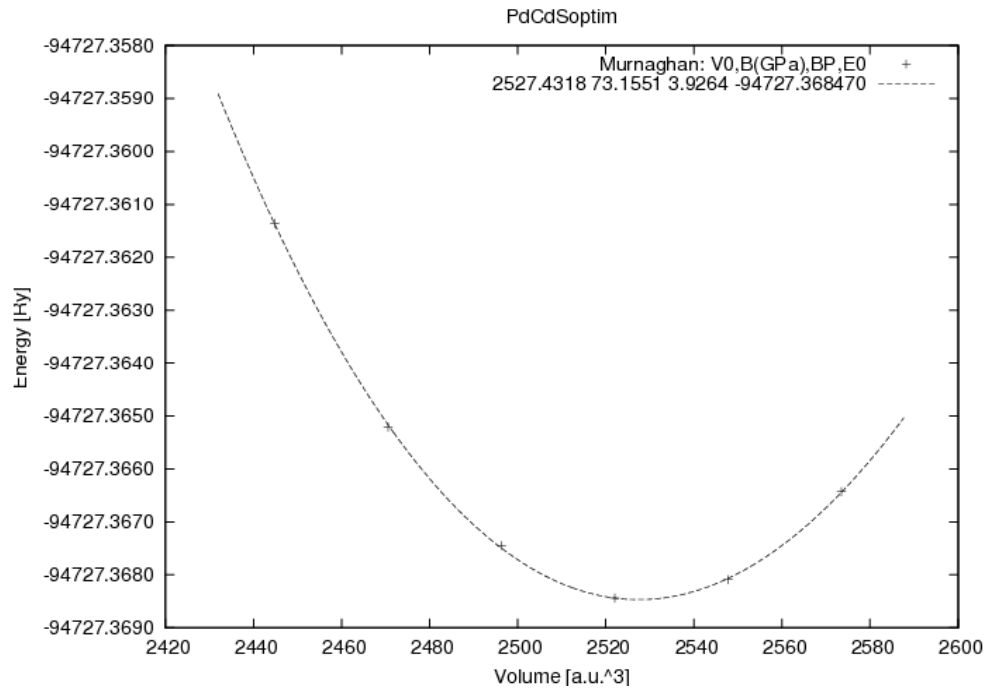


FIGURE IV.8 : Variation de l'énergie totale du PdCdS en fonction du volume.

La forme des courbes et les valeurs de B' obtenues, prouvent que l'optimisation effectuée est assez bonne.

IV.4. Propriétés électroniques

IV.4.1. Structure de bandes

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont représentées dans les figures (IV.9 à IV.13) pour les composés CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS. Pour les composés ternaires, nous avons calculé les structures de bandes pour les spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down). Tous les composés ont une bande interdite directe (gap direct) vu que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent sur la même ligne passant par le point de haute symétrie Γ . La valeur du gap calculée pour le CdS est de 0.73 eV qui est largement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale : 2.5 eV [35,36]. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu qui n'affecte en rien la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques. En effet, la LSDA a une forme simple qui n'est pas assez flexible pour obtenir une forme exacte du potentiel d'échange-corrélation [37]. Les résultats trouvés pour le gap sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques [31,32].

On peut constater une différence dans la structure de bande des matériaux dopés et cela selon l'orientation du spin. L'impureté métallique a introduit des électrons de l'état d autour du niveau de Fermi, ce qui a changé les propriétés électroniques du semi-conducteur CdS. Les trois composés ternaires : FeCdS, NiCdS et PdCdS ont un comportement métallique pour les spins minoritaires, et un caractère isolant pour les spins majoritaires. Ce caractère demi-métallique, leur permet d'être exploités en spintronique. Pour le MnZnSe, le matériau reste semiconducteur dans les deux sens du spin, et par conséquent, il est inutilisable en spintronique, sauf dans le cas où un autre type d'impuretés lui est rajouté.

Nos calculs pour les gaps des matériaux ternaires sont regroupés dans le tableau IV.3. Le sens (\uparrow) indique le spin haut, tandis que le sens (\downarrow) exprime le spin bas.

TABLEAU IV.3 : Valeurs des gaps du MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS.

Composé	MnCdS	FeCdS	NiCdS	PdCdS
Valeur et sens du gap	$E_g^{\downarrow}=1.19$ eV $E_g^{\uparrow}=0.54$ eV	$E_g^{\uparrow}=0.68$ eV	$E_g^{\uparrow}=0.70$ eV	$E_g^{\uparrow}=0.40$ eV

Remarque Importante : *Pour le tracé des structures de bandes, nous n'avons pas procédé à un décalage de E_F alors que pour toutes les DOS, le niveau de Fermi tracé est égal à $E-E_F$. La différence entre les structures de bande et les DOS réside dans un décalage de E_F .*

(La valeur du gap pour les Structures de Bandes et les DOS est la même mais décalée de E_F).

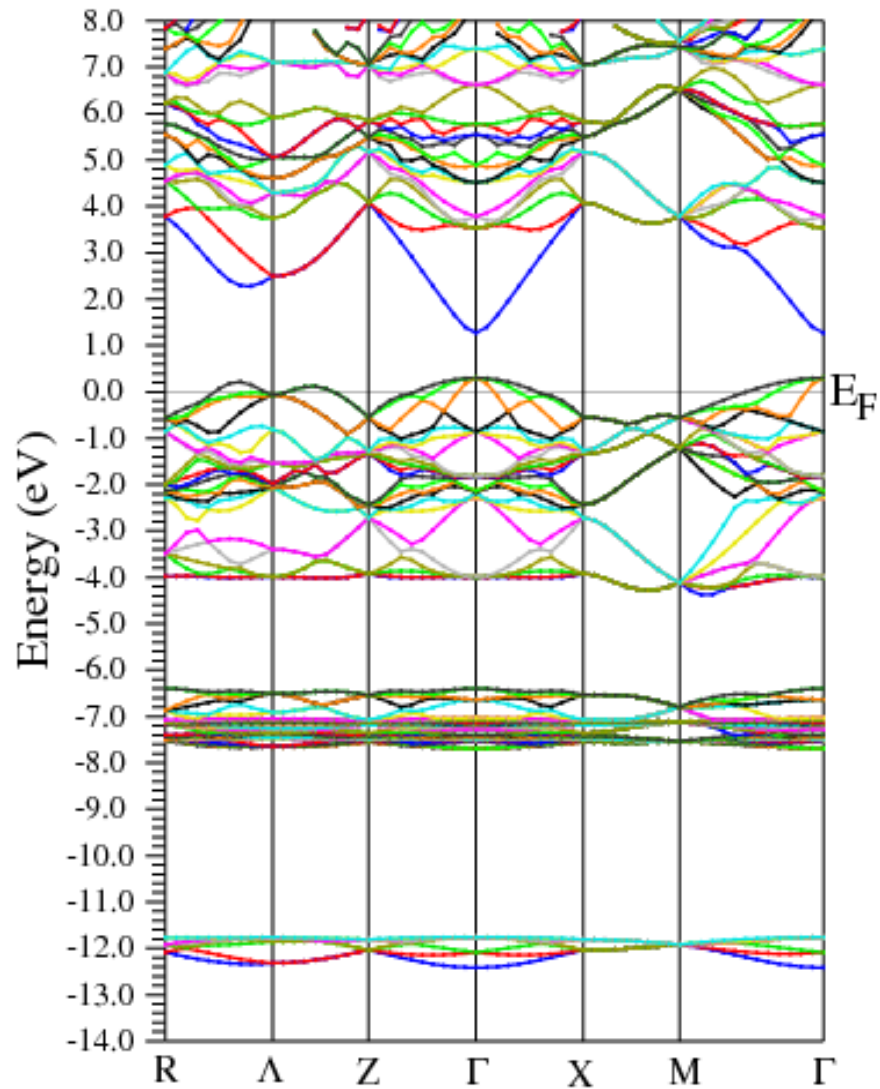
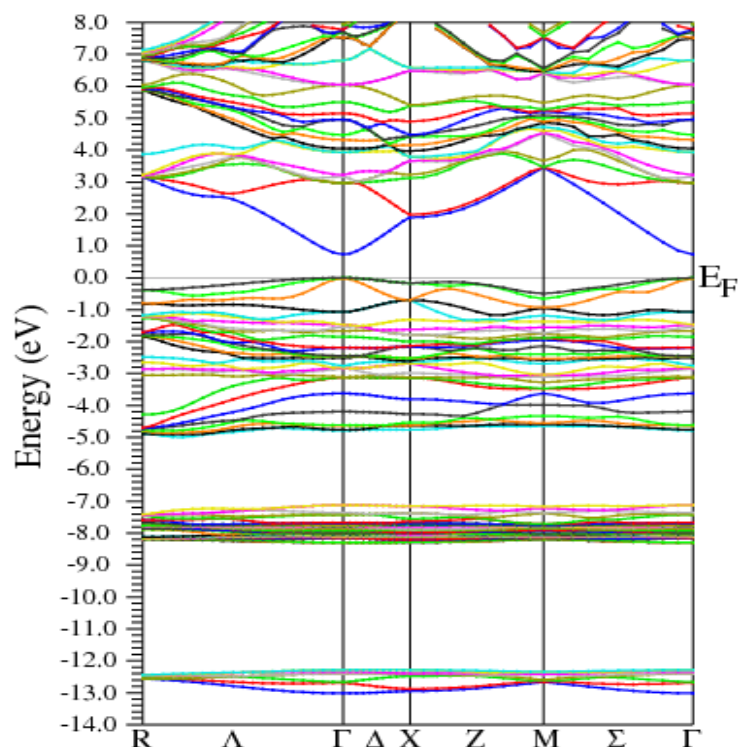


FIGURE. IV.9: Structure de bandes du CdS obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

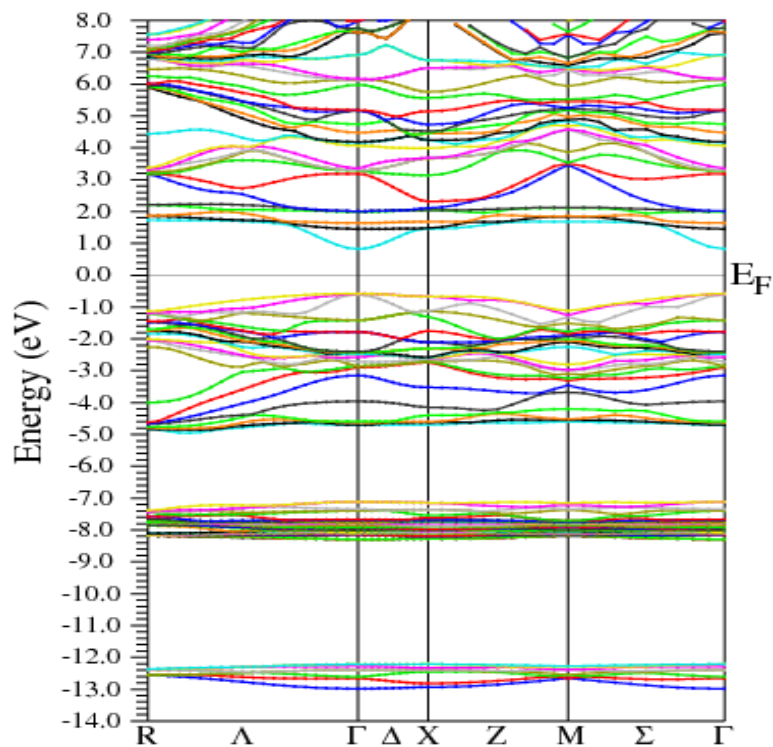


FIGURE. IV.10: Structure de bandes du MnCdS obtenue par LSDA.

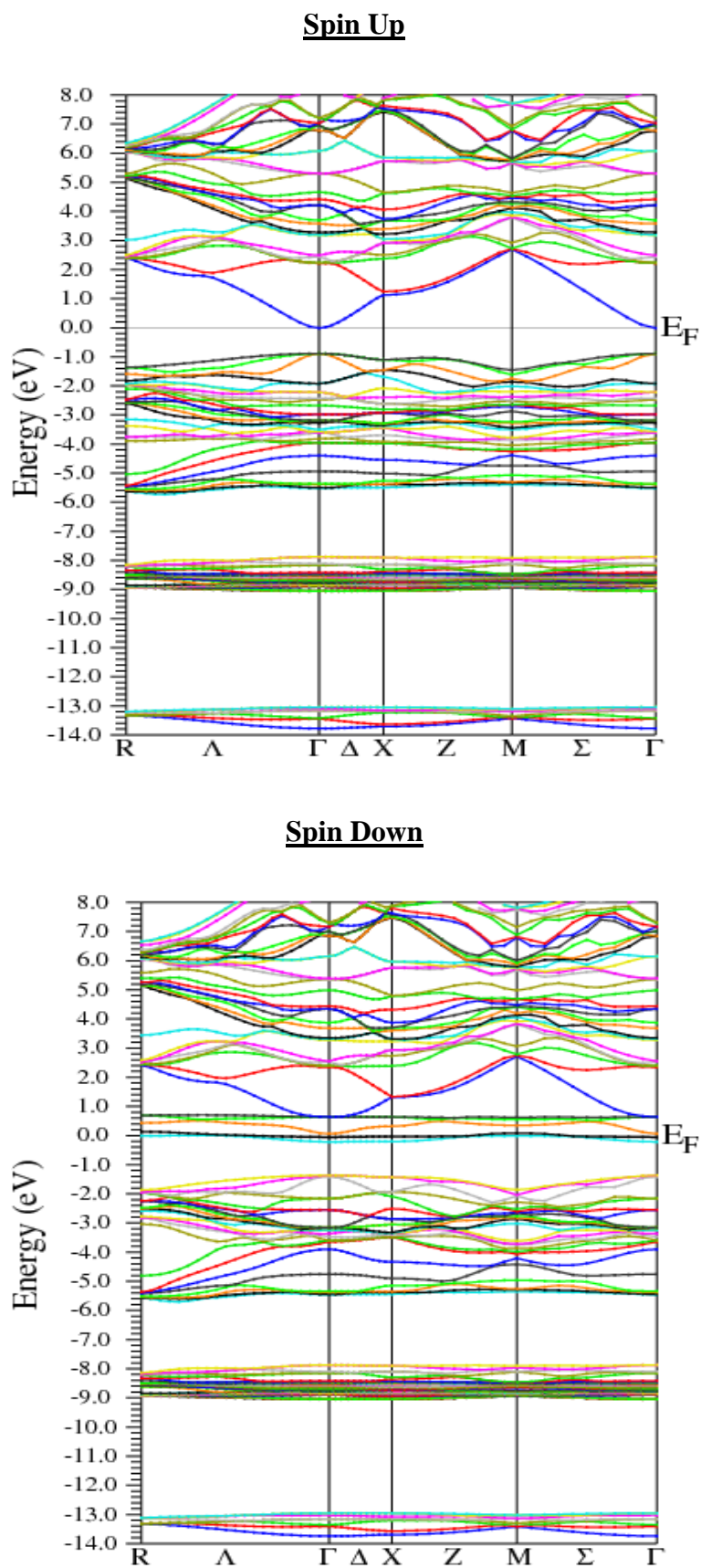
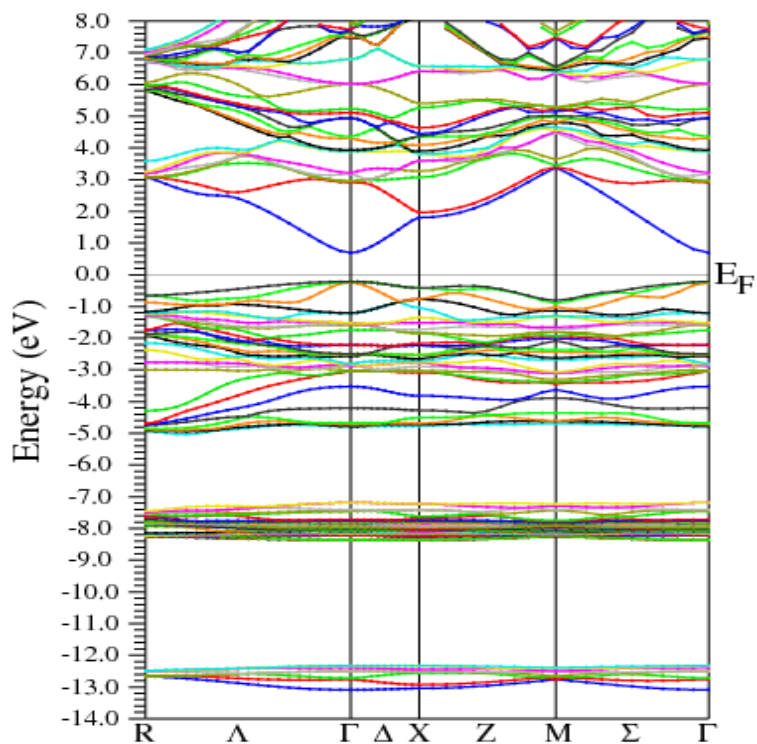


FIGURE. IV.11: Structure de bandes du FeCdS obtenue par LSDA.

Spin Up



Spin Down

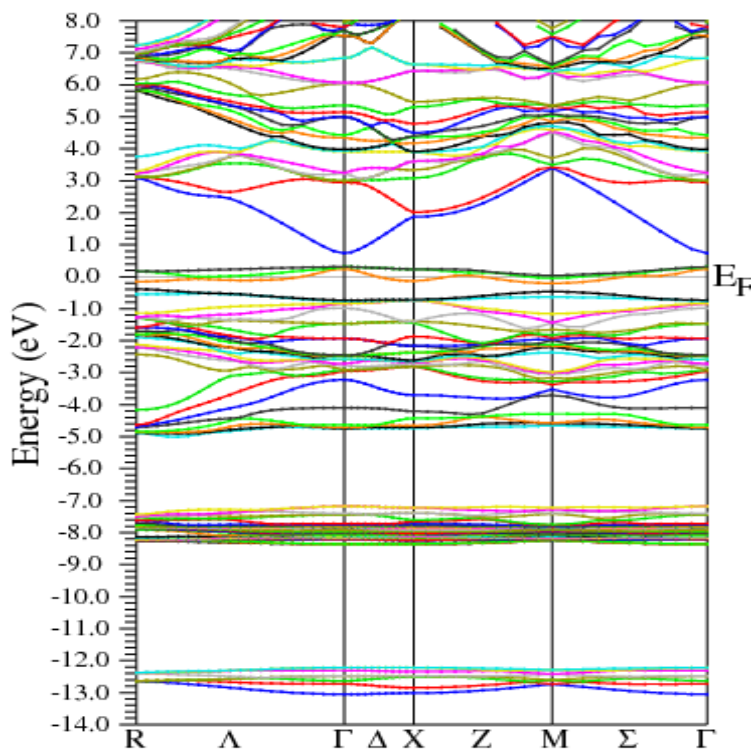


FIGURE. IV.12: Structure de bandes du NiCdS obtenue par LSDA.

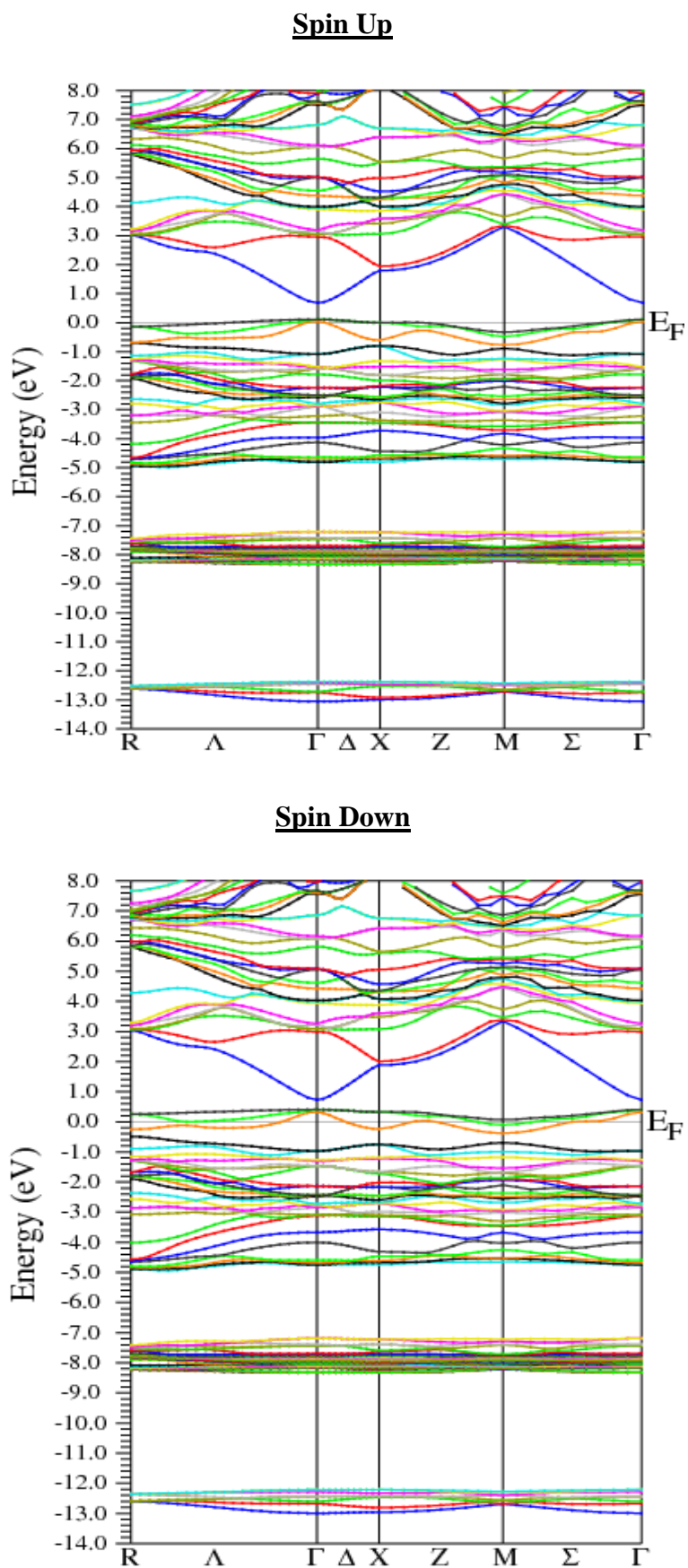


FIGURE. IV.13: Structure de bandes du PdCdS obtenue par LSDA.

IV.4.2. Densité d'Etats Electronique (DOS) :

Les Figures IV.14, IV.15 et IV.16 illustrent les densités d'états totales et partielles du CdS, MnCdS, FeCdS et PdCdS obtenues par la LSDA.

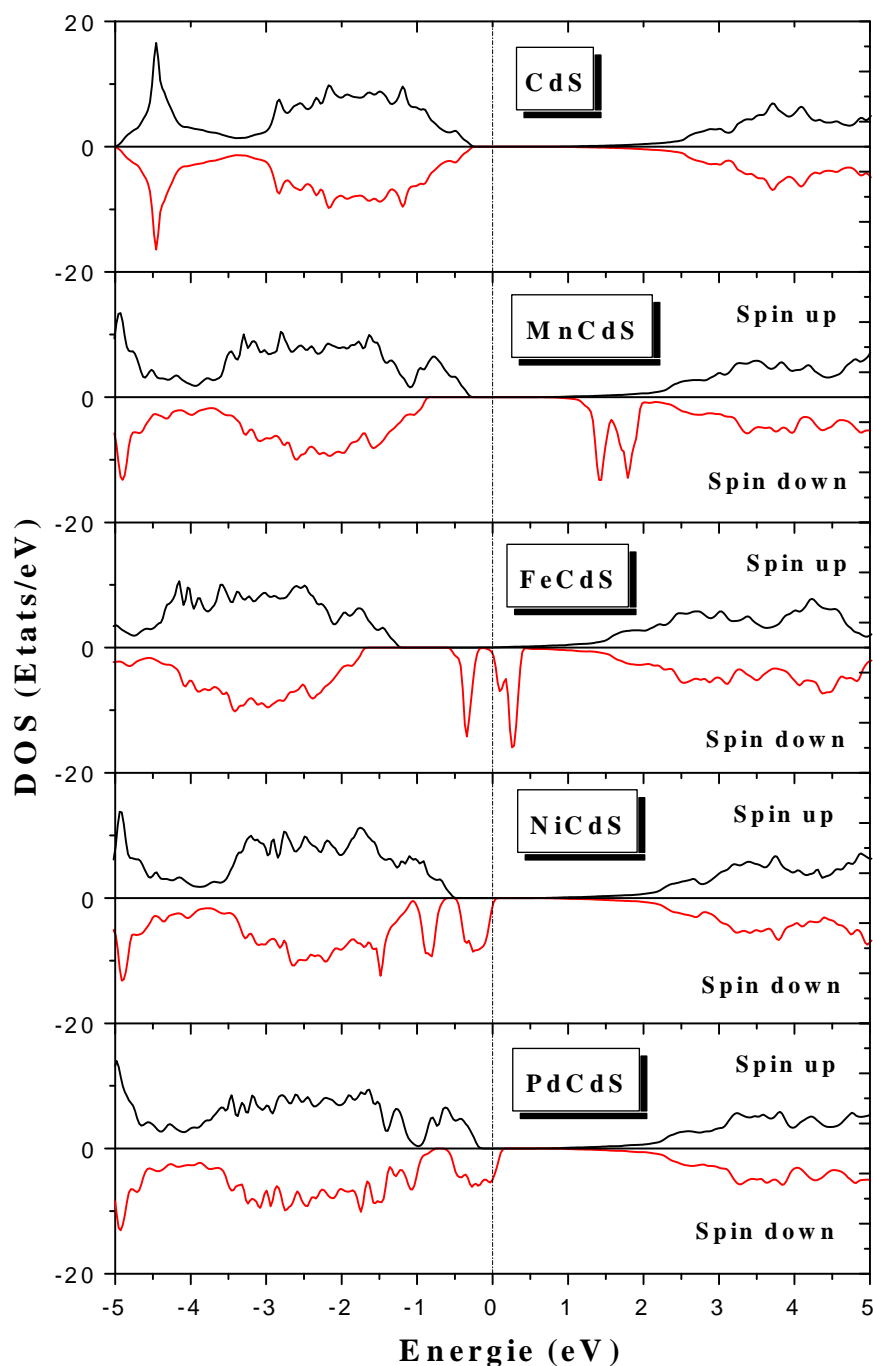


FIGURE. IV.14: La densité d'état totale du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS ($E-E_F$).

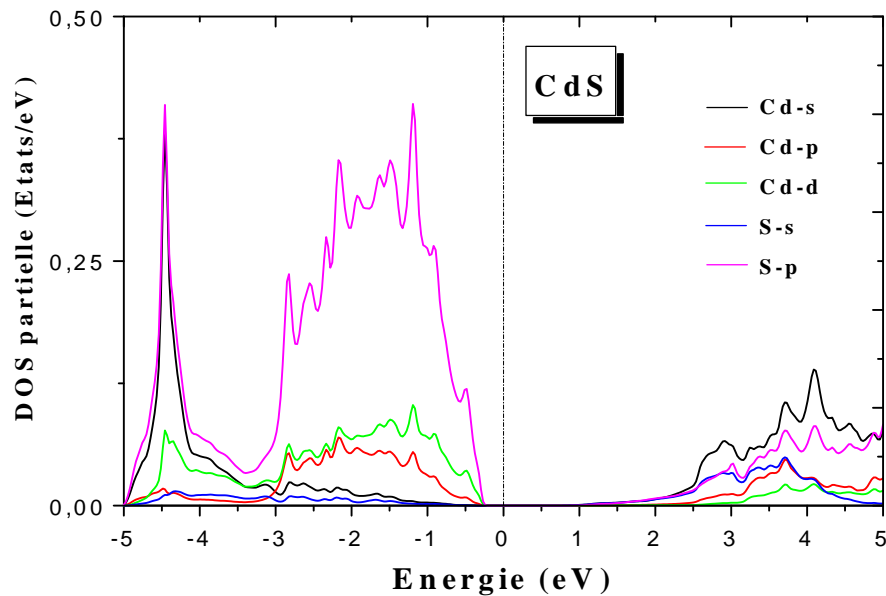


FIGURE. IV.15: La densité d'état partielle du CdS ($E-E_F$).

La densité d'état des bandes de valence et de conduction du CdS est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct. La densité d'états de ce matériau montre que les contributions des états p des atomes S sont dominantes autour du maximum de la bande de valence avec une faible contribution des états p et d du cadmium. La partie inférieure de la bande de valence est constituée essentiellement des états s du Cd et p du soufre. La bande de conduction est formée principalement, à partir des états p de S et s du Cd.

Pour les composés dopés, nous avons représenté les densités d'états totales et partielles pour les spins majoritaires et minoritaires. On peut constater une forte participation des états d de l'impureté métallique autour du niveau de Fermi pour les composés FeCdS, NiCdS et PdCdS. On peut remarquer, pour ces trois composés, que le pic dans les spins minoritaires coïncidant avec le niveau de Fermi est une hybridation entre les états p du S, et les états d du métal de transition. Aucune contribution des états des spins majoritaires n'est observée, ce qui confirme le caractère demi-métallique de ces matériaux. Les pics induits par l'impureté métallique dans le matériau PdCdS sont très larges par rapport à ceux observés dans les matériaux FeCdS et NiCdS, en plus

l'hybridation entre les états d du Pd et les états p de S est plus importante dans ce matériau, ce qui lui donne des propriétés électroniques uniques. Il faut noter que certaines densités d'états partielles n'ont pas été tracées à cause de leurs faibles contributions. Pour le composé MnCdS, les états d de l'impureté Mn, sont introduits en dessous et en dessus du niveau de Fermi, qui passe toujours dans le gap et le matériau reste semi-conducteur. Le sulfure de cadmium dopé avec du Fer, Nickel ou Palladium a un comportement demi-métallique qui lui permet d'être appliqué dans la fabrication des composés pour l'électronique du spin. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [38-46].

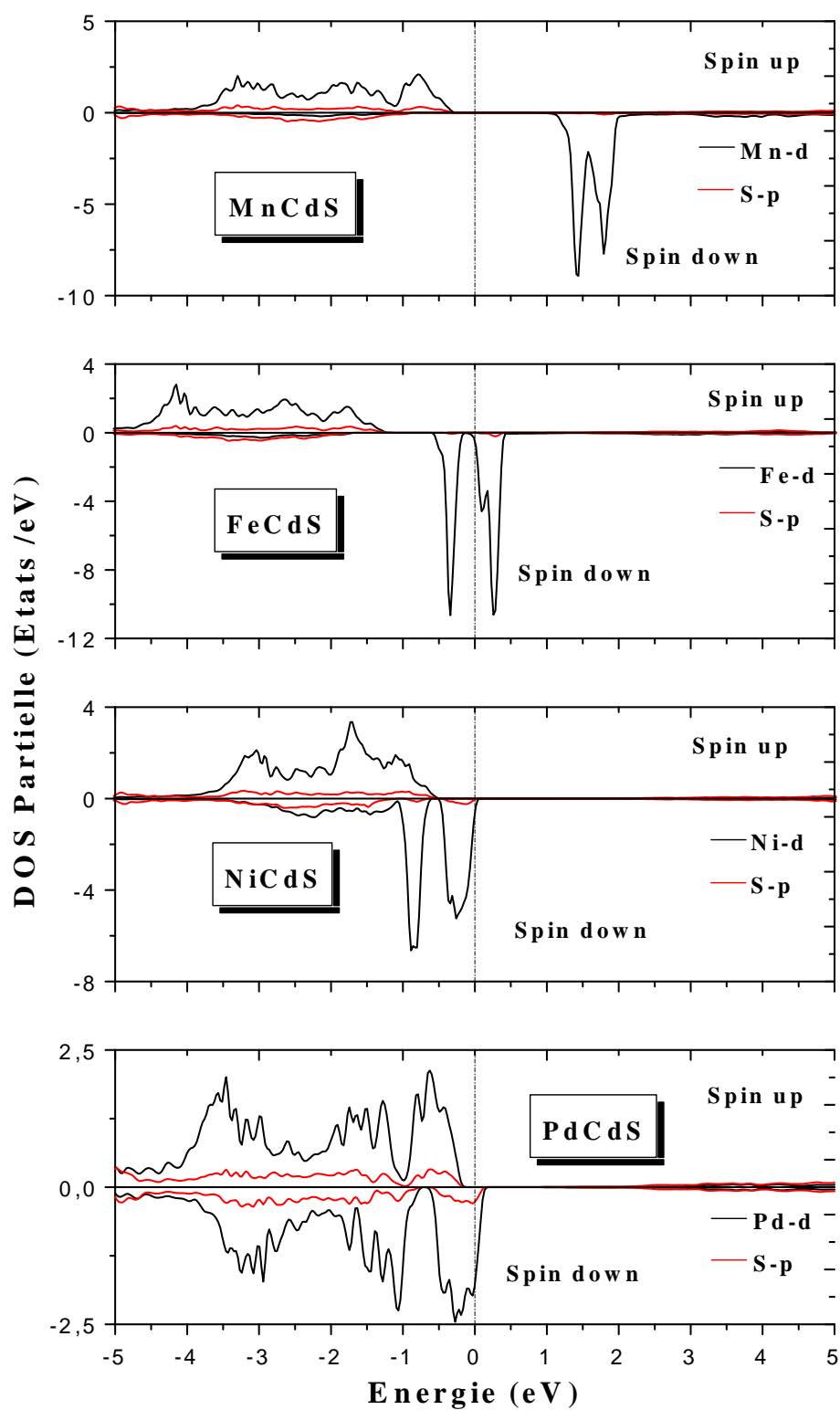


FIGURE. IV.16: La densité d'état partielle du MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS. ($E-E_F$).

IV.5. Propriétés Magnétiques

Nous avons étudié dans ce chapitre une autre propriété qui est celle du magnétisme. En effet le dopage du CdS par des métaux de transition nous a permis de le rendre magnétique dans la plupart des cas comme cela est rapporté dans le tableau (IV-4) ci-contre.

TABLEAU IV.4 : Moments Magnétiques Total, Interstitiel et Partiels du CdS et (TM)CdS

Composé	μ_{Tot}	$\mu_{\text{Interstitiel}}$	μ_{TM}	μ_{Cd}	μ_{S}
CdS	-0.005	-0.008	-	0.0002	0.0001
MnCdS	5	0.86	3.93	0.002/0.018	0.006/0.028
FeCdS	4	0.57	3.15	0.003/0.01	0.006/0.046
NiCdS	1.8	0.37	1.25	0.002/0.004	0.007/0.056
PdCdS	1.87	0.51	0.78	0.004/0.017	0.018/0.107

A partir des moments magnétiques totaux obtenus, nous constatons que le CdS dopé par Mn et par Fe devient fortement magnétique, alors que le CdS dopé par Ni et Pd présente un faible magnétisme.

Ces résultats montrent l'intérêt du dopage introduit par les métaux de transition, du fait qu'avec de faibles pourcentages de dopage, nous pouvons obtenir de nouveaux matériaux susceptibles d'être largement utilisés dans la spintronique.

IV.6. Propriétés Optiques

IV.6. 1. Fonction Diélectrique

Les figures IV.17 et IV.18 schématisent la variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS dans la gamme d'énergie [0-40] eV. Comme la structure utilisée pour le CdS est une structure cubique de type zinc-blende, le matériau est isotrope, ce qui signifie que ses propriétés optiques sont identiques pour les deux types de polarisation de la lumière : ordinaire et extraordinaire. Pour les structures dopées avec des métaux de transition, nous avons représenté toutes les propriétés optiques, en considérant les deux directions du spin : haut et bas.

Le CdS a une fonction diélectrique complexe identique dans les deux sens du spin car sa structure de bande est la même pour les spins hauts et bas. Son premier point critique dans la partie imaginaire, se produit à 2.38 eV qui correspond au gap énergétique de ce matériau. Après ce point, on voit une augmentation rapide de la fonction diélectrique complexe avec une succession de pics prononcés aux énergies : 2.93 eV, 7.22 eV, 8.42 eV et 9.07 eV, qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Pour les composés ternaires, on constate la même forme pour la variation de la fonction diélectrique, avec la présence d'un pic important dans la région des basses fréquences due à l'impureté magnétique et cela pour les spins bas dans les composés FeCdS, NiCdS et PdCdS. Ce pic représente la transition directe entre l'état (d) de l'impureté et l'état (p) du soufre. Dans le cas du PdCdS, ce pic est toujours observé dans les spins majoritaires même s'il n'est pas important comparativement à celui des spins minoritaires. On peut interpréter ce phénomène en se basant sur sa structure de bandes, qui montre deux larges pics : l'un qui est juste au-dessus du niveau de Fermi et l'autre qui coïncide avec le niveau de Fermi. Le composé MnCdS ne présente aucun pic comme les autres matériaux car nous avons déjà mentionné auparavant qu'il est toujours isolant du fait que son niveau de Fermi passe dans le gap.

Les pics, de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe situés dans la région des basses fréquences et dans la direction des spins bas, se trouvent à 2.43 eV, 2.16 eV, et 2.33 eV pour FeCdS, NiCdS et PdCdS respectivement.

Dans le tableau IV.5 nous regroupons nos résultats pour la fonction diélectrique statique. Nous remarquons d'après le tableau que la valeur statique du PdCdS est la plus importante, donc ce matériau possède le plus petit gap. Cela est conforme avec les résultats trouvés pour les gaps et listés dans tableau IV.3.

TABLEAU IV.5 : Valeurs de la fonction diélectrique statique du MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS.

Composé	$\epsilon_1(0)_{up}$	$\epsilon_1(0)_{dn}$
CdS	2.96	2.96
MnCdS	2.60	2.56
FeCdS	2.87	3.06
NiCdS	2.82	4.54
PdCdS	3.03	4.81

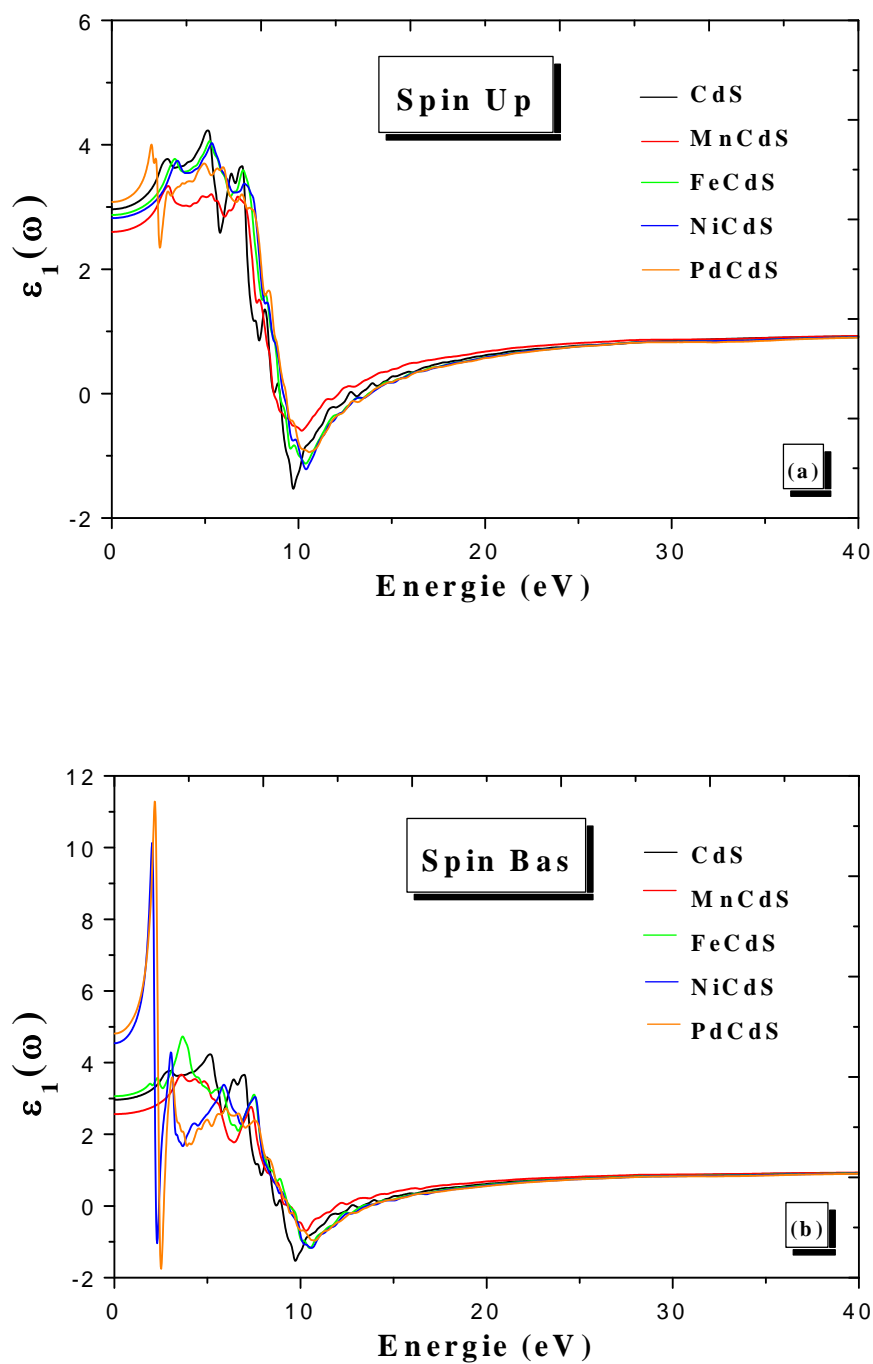


FIGURE. IV.17: Partie Réelle de la Fonction Diélectrique

du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

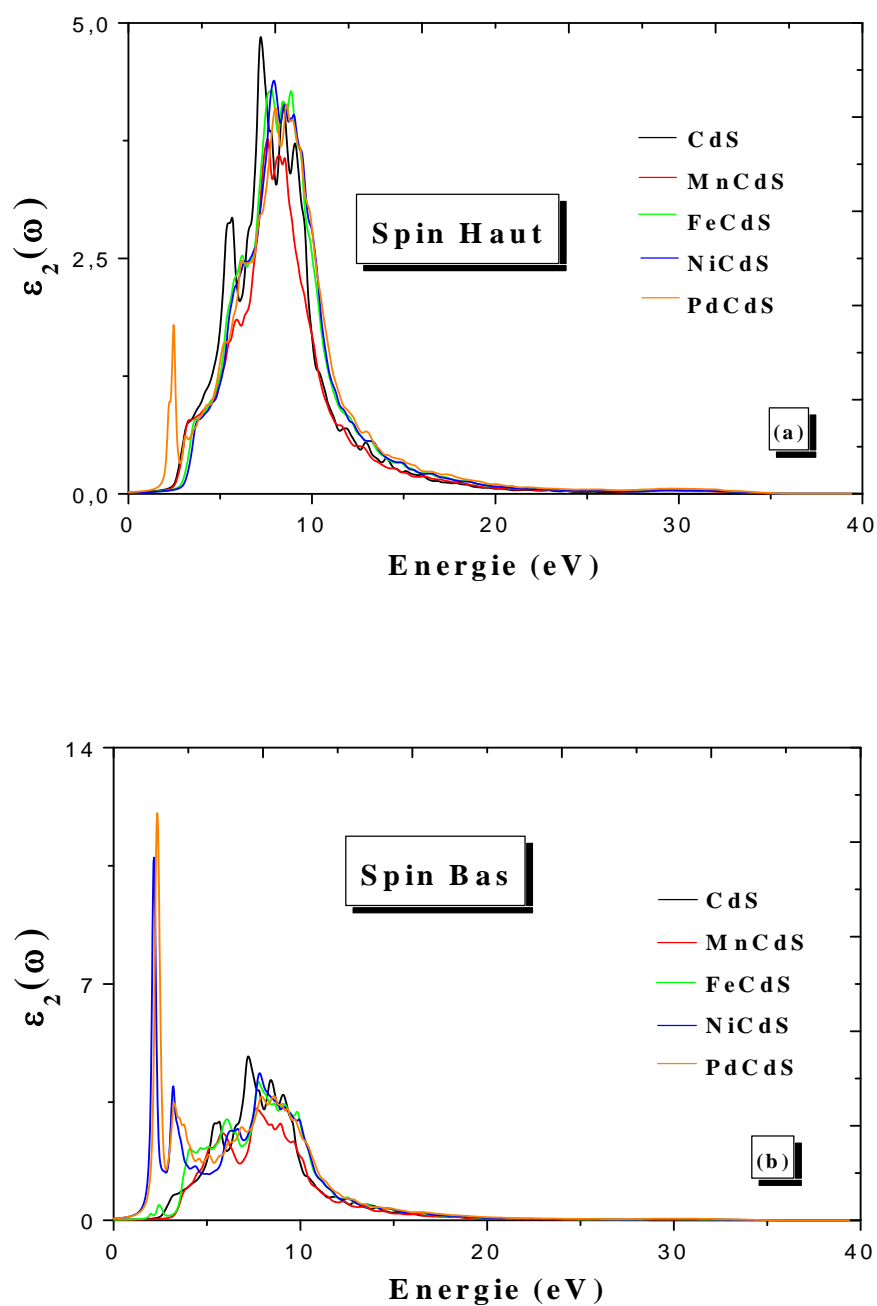


FIGURE. IV.18: Partie Imaginaire de la Fonction Diélectrique

du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

IV.6. 2. Absorption et Réflectivité

Sur la figure IV.19, nous présentons nos résultats pour le coefficient d'absorption des matériaux : CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS, et cela pour les spins hauts et les spins bas. L'absorption du CdS, qui est identique dans les deux sens du spin, est caractérisée par plusieurs pics qui se succèdent, à partir du premier point critique. Ces pics sont situés à 5.7 eV, 7.49 eV, 5.58 eV, 6.67 eV, 13.04 eV et 14.1 eV et sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Après dopage, ces pics deviennent moins aigus et plus larges.

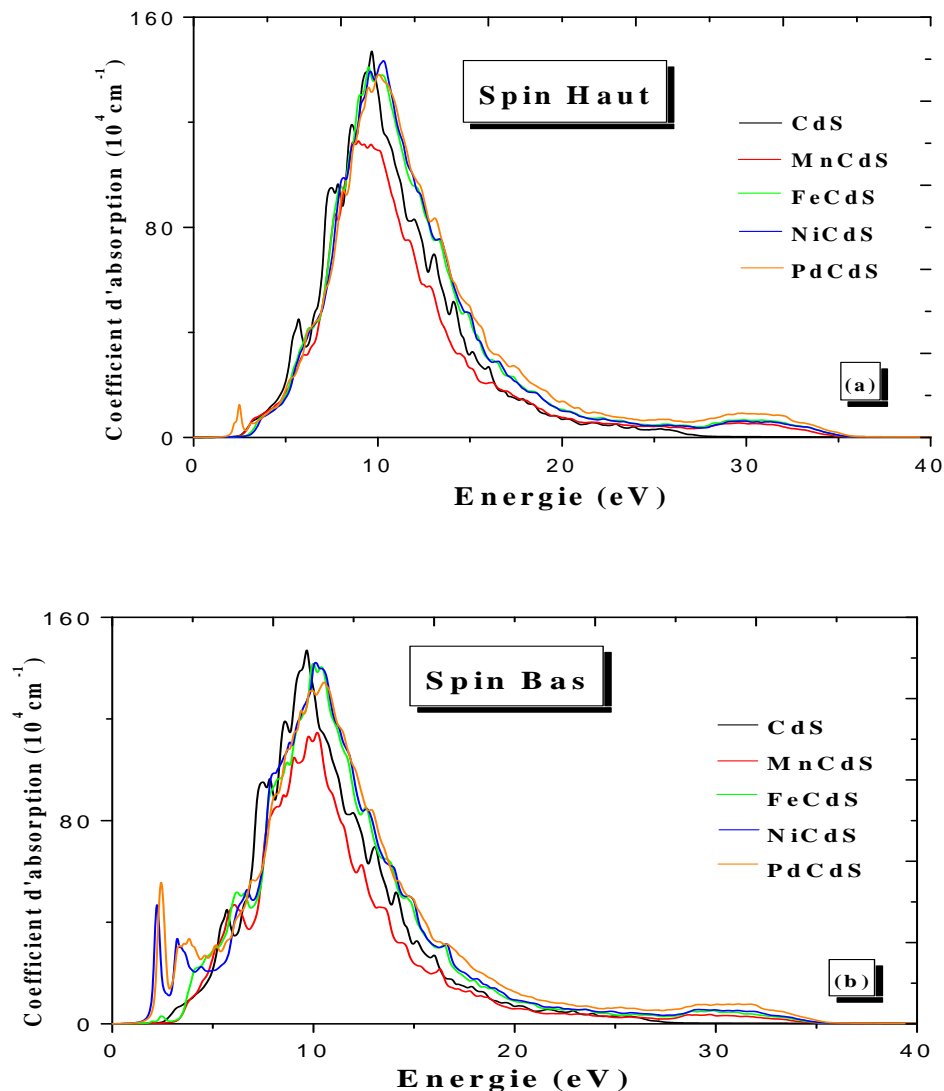


FIGURE. IV.19: Coefficient d'Absorption du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

L'absorption des matériaux FeCdS, NiCdS et PdCdS, pour les spins minoritaires, montrent un pic dans les basses fréquences qui est moins significatif pour le premier matériau et très important pour les deux autres. Ce phénomène est observé dans tous les semi-conducteurs dopés, il est lié au processus du dopage comme nous avons expliqué au chapitre précédent. Ce pic n'existe pas dans l'absorption du MnCdS. Les valeurs maximales de l'absorption sont $147.4 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 9.6 eV, $114.6 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 10.1 eV, $141.8 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 10 eV, $142.19 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 10.1 eV et $134.4 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ à 10.5 eV pour CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS respectivement, pour les spins minoritaires. La remarque la plus importante qu'on peut extraire de ces figures, c'est qu'après dopage, les courbes de l'absorption du NiCdS, FeCdS et PdCdS sont décalées vers la région de l'ultraviolet ou ce qu'on appelle « blue-shift ». Cette propriété donne à ces matériaux le pouvoir d'être appliqués en optoélectronique et cela dans une grande gamme d'énergie du spectre lumineux s'étendant du visible à l'ultraviolet. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux [47-48]. En plus, ils peuvent aussi être appliqués comme capteurs dans la zone des basses énergies grâce au pic induit par l'impureté métallique. Quant au MnCdS, il est caractérisé par une absorption moins importante tant sur la valeur que sur la largeur, par rapport aux autres matériaux mentionnés.

La variation de la réflectivité des cinq composés en fonction de l'énergie est présentée dans la figure IV.20. Comme pour l'absorption, la réflectivité du CdS indique plusieurs pics qui deviennent moins aigus après l'introduction de l'impureté du dopage. La réflectivité des structures dopées diffère selon l'état du spin et on observe toujours un pic, comme pour les autres propriétés optiques, dans la région des basses énergies selon l'état bas du spin. La réflectivité maximale, pour les spins minoritaires, est de 41.49 % à 10.05 eV, 32 % à 10.38 eV, 38.9 % à 10.62 eV, 38.5 % à 2.21 eV et 42.7 % à 2.43 eV pour CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS respectivement. Les courbes de la réflectivité des trois matériaux ; FeCdS, NiCdS et PdCdS, présentent aussi un décalage vers l'ultraviolet.

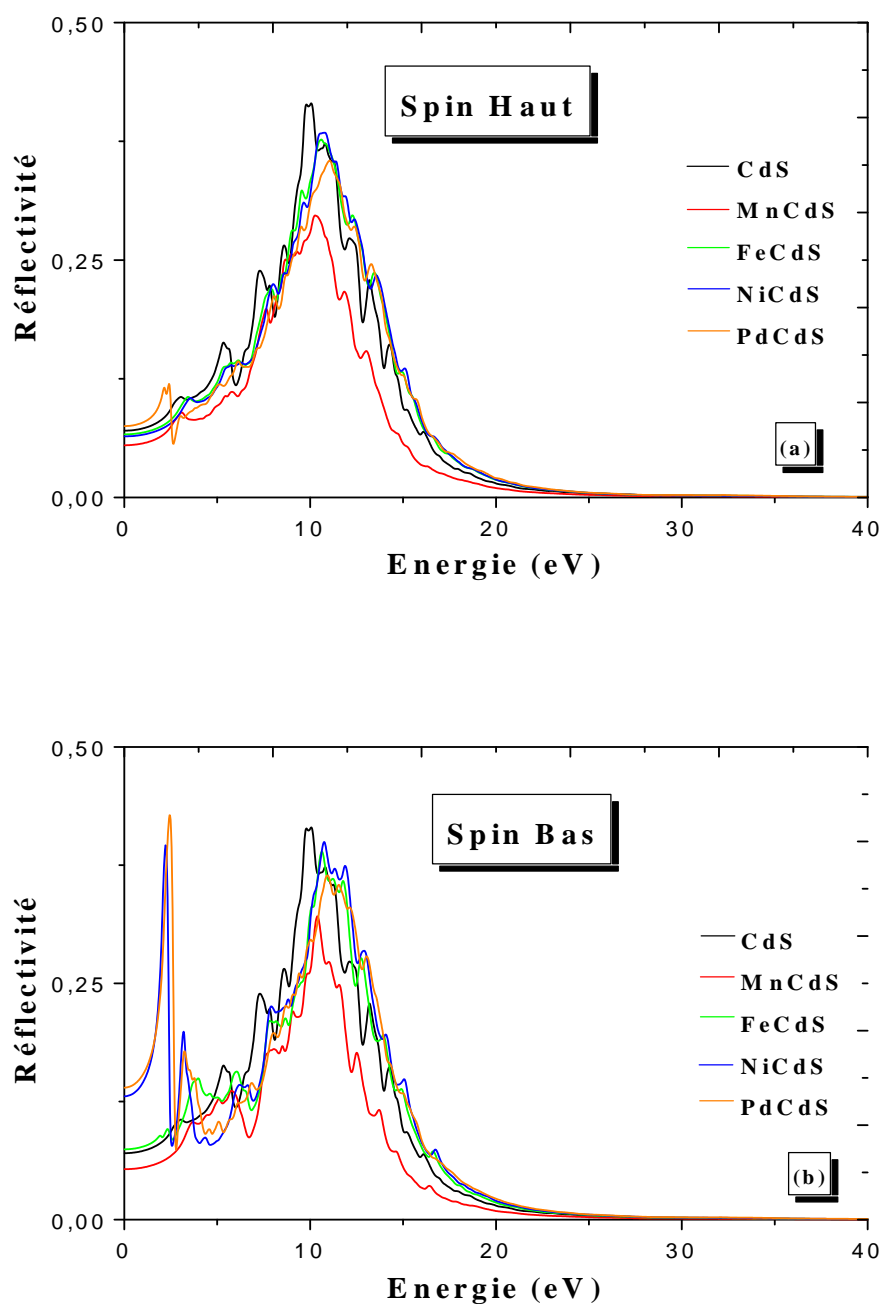


FIGURE. IV.20: Réflectivité du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

IV.6. 3. Indice de Réfraction

Sur la figure IV.21, nous schématisons nos résultats de l'indice de réfraction des composés : CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS dans les deux directions de spin. On rappelle que le CdS cristallisé dans la structure cubique, il est donc isotrope : ceci veut dire que ses propriétés sont identiques quelle que soit la direction de la lumière.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont classées dans le tableau IV.6. Ces valeurs vérifient la relation entre la constante diélectrique (tableau IV.5) et l'indice de réfraction : $n^2 = \epsilon$.

TABLEAU. IV.6: les valeurs des indices de réfraction $n(0)$.

Composé	$n(0)_{up}$	$n(0)_{dn}$
CdS	1.72	1.72
MnCdS	1.61	1.60
FeCdS	1.69	1.75
NiCdS	1.67	2.13
PdCdS	1.75	2.19

L'indice de réfraction atteint une valeur maximale, selon les spins minoritaires, à environ 2.13 eV pour le CdS, à 1.92 eV pour le MnCdS, à 2.19 eV pour FeCdS, à 3.32 eV pour NiCdS et à 3.49 eV pour PdCdS. On peut remarquer que l'indice de réfraction, pour tous les composés, augmente avec l'énergie jusqu'à certaines valeurs où il commence à décroître jusqu'à devenir inférieur à 1 ce qui représente une anomalie. Ce phénomène a été expliqué dans le chapitre précédent. Pour les trois composés : FeCdS, NiCdS et PdCdS, et comme pour toutes les autres propriétés optiques, on voit toujours un pic important situé dans la zone des basses fréquences, qui est dû à l'introduction du métal de transition.

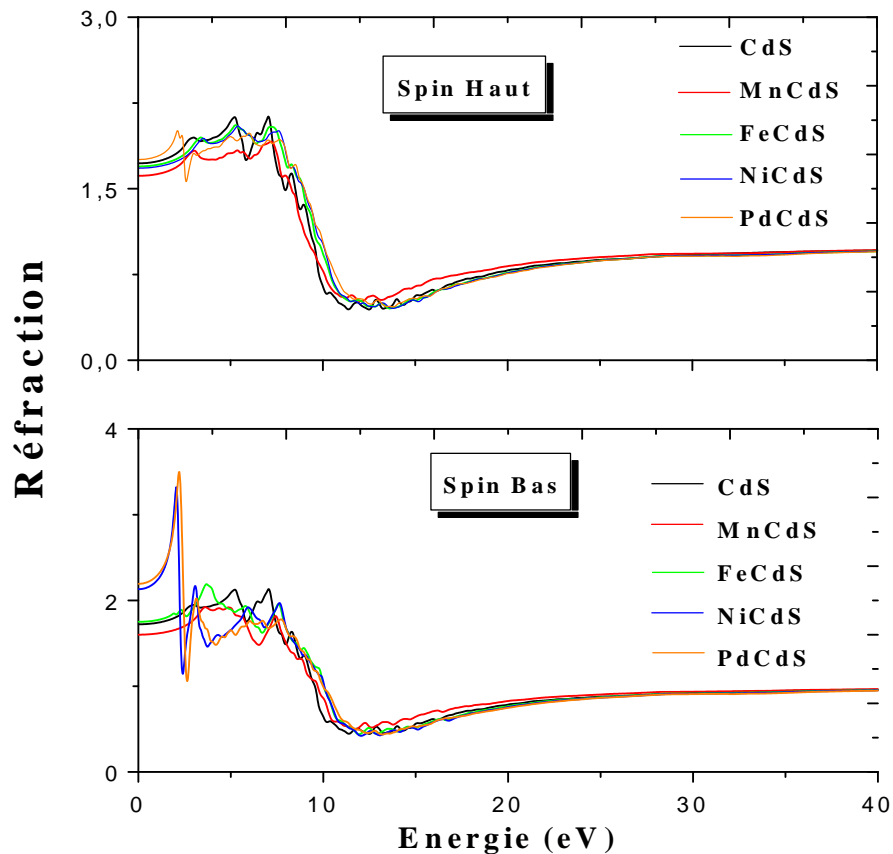


FIGURE. IV.21: Indice de Réfraction du CdS, MnCdS, FeCdS, NiCdS et PdCdS

IV. 7. Conclusion

Le dernier chapitre de notre thèse a été consacré à l'étude des propriétés électroniques et optiques du CdS qui est un autre semi-conducteur de type II-VI mais ayant cette fois-ci une structure cubique. Nous avons là aussi choisi de le doper avec différents métaux de transition et avons remarqué que chacun d'eux nous donnait des résultats qui étaient différents d'un dopant à un autre. Ceci nous permet d'obtenir une large gamme de résultats qui peuvent être consultés au préalable par les utilisateurs qui désirent choisir le métal de transition le plus approprié à leur application.

Nous avons trouvé que le composé MnCdS gardait des propriétés semi-conductrices au contraire des composés FeCdS, NiCdS et PdCdS qui possèdent des propriétés électroniques et optiques très intéressantes.

Références Bibliographiques :

- [1] R. E. I. Schropp and M. Zeman, “Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modelling, Materials and Device Technology”, Springer. Berlin, Germany, 1998.
- [2] H. Zhang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Yang, Chem. Phys. Lett. **377**, 654 (2003).
- [3] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendl, Thin Solid Films, **451**, 544 (2004).
- [4] M. A. Mahdi, J. J. Hassan, N. M. Ahmed, S. S. Ng, Z. Hassan. Superlattices and Microstructures, **54**, February 2013, Pages 137-145
- [5] T. Gaewdang, N. Wongcharoen, T. Wongcharoen. Energy Procedia, **15**, 299 (2012).
- [6] M. A. Mahdi, J. J. Hassan, S. S. Ng, Z. Hassan. Journal of Crystal Growth, **359**, 43 (2012).
- [7] R. M. Pérez, J. S. Hernández, G. C. Puente, O. V. Galán. Solar Energy Materials and Solar Cells, **93**(1), 79 (2009).
- [8] L. A. Kosyachenko, X. Mathew, V. Ya. Roshko, E. V. Grushko. Solar Energy Materials and Solar Cells, **114**, 179 (2013).
- [9] T. Yang, M. Lu, X. Mao, W. Liu, L. Wan, S. Miao, J. Xu. Chemical Engineering Journal, **225**(1), 776 (2013).
- [10] L. Yang, L. Hao, Y. Zongyin, T. Limin, B. Yoshio, G. Dmitri, Advanced Materials, **25**, 1109 (2013).
- [11] W. Jang, E. B. Nursanto, J. Kim, S. J. Park, B. K. Min, K. Yoo. The Journal of Supercritical Fluids, **70**, 40 (2012).
- [12] N. Dahbi, D. E. Arafah. Energy Procedia, **18**, 85 (2012).
- [13] N. Balis, V. Dracopoulos, K. Bourikas, P. Lianos. Electrochimica Acta, **91**, 246 (2013).
- [14] S. Aksu, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yılmaz, I. Polat, M. Altunbaş, M. Türksoy, R. Topkaya, K. Özdoğan, Materials Chemistry and Physics, **130**(1–2), 340 (2011).
- [15] W. Zhou, D. Tang, B. Zou, Physica E, **47**, 162 (2013).
- [16] A. A. Ziabari, F. E. Ghodsi, Journal of Luminescence, **141**, 121 (2013).
- [17] M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, S. Agilan, R. alasundaraprabhu. Powder Technology, **217**, 1 (2012).
- [18] A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, A. Louardi, T. Chtouki, B. Elidrissi, H. Erguig. Journal of Alloys and Compounds, **557**, 53 (2013).
- [19] R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudhary. Applied Surface Science, **270**, 655 (2013).

- [20] Y. Sun, J. Yang, L. Yang, J. Cao, Z. Zhang, Z. Wang, H. Son. *Materials Letters*, **98**, 226 (2013).
- [21] Z. Huang, X. Zou, H. Zhou. *Materials Letters*, **95**, 139 (2013).
- [22] A. Mercy, K. S. Murugesan, B. M. Boaz, A. J. Anandhi, R. Kanagadurai. *Journal of Alloys and Compounds*, **554**, 189 (2013).
- [23] G. Murali, D. A. Reddy, B. PoornaPrakash, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy, R. Venugopal, *Physica B: Condensed Matter*, **407**(12), 2084 (2012).
- [24] M. El-Hagary, S. Soltan *J. Appl. Phys.* **112**, 043907 (2012)
- [25] N. Wenstem, G. A. Wolf, B. N. Das. *Appl. Phys. Lett.* **6**, 73 (1965).
- [26] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy*, **95**, 2413 (2001).
- [27] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [28] N. Soltani, E. Gharibshahi, E. Saion, *Chalcogenide Letters*. **9**(7), 321 (2012).
- [29] J. Barman, K. C. Sarma, M. Sarma, K. Sarma, *Indian journal of pure and applied physics*. **46**, 339 (2008).
- [30] L. Börnstein, *Condensed Matter*, **41B**, 1 (1999).
- [31] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan. *Computational Materials Science*, **50**, 1460 (2011).
- [32] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss (Eds.), “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, Landolt-Borstein, vol. 17, Springer, Berlin, 1982
- [33] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftei, *Physica B*, **373**, 124 (2006).
- [34] P. Venkatesu, K. Ravichandran, *Adv. Mat. Lett.* 4(3), **202** (2013).
- [35] B. S. Zou, R. B. Little, J. P. Wang, M. A. El-Sayed, *Int. J. Quantum Chem.* **72**, 439 (1999).
- [36] M. Cardona, *Phys. Rev.* **140**, A651–A655 (1965).
- [37] W. B. Pearson, “Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys”, Volume 2. Oxford. Pergamon Press, 1967.
- [38] R. Miaojuan, Z. Changwen, L. Ping, S. Zedong, Xiaojing Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 2039 (2012).
- [39] B. Srinivasa Rao V. Rajagopal Reddy, B. Rajesh Kumar, T. Subba Rao, *Int. J. Nanosci.* **11**, 1240006 (2012).
- [40] V. Ladizhansky, V. Lyahovitskaya, *Phy Rev B*, **60**, 8097 (1999).

- [41] S. Kumar, P. Sharma, V. Sharma, *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, 1662 (2013).
- [42] K. S. Kumar, A. Divya, P. S. Reddy, S. Uthanna, R. Martins and E. Elangovan, *Acta Physica Polonica A*, **120**, A-52 (2011).
- [43] X. J. Wu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, J. Y. Zhang, K. W. Liu, B. H. Li, Y. M. Lu, D. Z. Zhao, B. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262118 (2006).
- [44] S. Chandramohan, A. Kanjilal, J. K. Tripathi, S. N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som. *J. Appl. Phys.* **105**, 123507 (2009).
- [45] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser, *Phys. Rev. B.* **48**, 8672 (1993).
- [46] B. Srinivasa Rao, B. R. Kumar, V. R. Reddy, S. Rao, G. V. Chalapathi, *Chalcogenide Letters*, **12**, 517 (2012).
- [47] S. M. T. Otaqsara, M. H. Yousefi, A. A. Khosravi. *Turk J Phys*, **35**, 341 (2011).
- [48] S. M. Taheri, M. H. Yousefi, A. A. Khosravi. *Braz. J. Phys.* **40(3)**, (2010).

CONCLUSION et PERSPECTIVES

Cette thèse a pour but d'étudier les variations introduites sur les propriétés des composés purs ZnSe et CdS après leur dopage par des métaux de transition. Les résultats obtenus durant ce travail sont résumés ci-contre.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT (Density Functionnal Theory) et pour déterminer le potentiel d'échange corrélation, nous avons utilisé l'approximation LSDA.

Nous avons montré dans un premier temps que l'introduction de métaux de transition dans le semi-conducteur ZnSe, de type II-IV à structure wurtzite, tend à modifier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques de ce dernier, avec toutefois des différences selon le TM utilisé. Ainsi, nous avons remarqué une amélioration des performances du semi conducteur pur, du moment qu'il est devenu adéquat pour des applications en spintronique et en optoélectronique.

Les structures de bandes d'énergie calculées relèvent que le ZnSe est un semi conducteur à bande interdite directe et que pour les composés dopés, on a l'apparition d'un caractère demi-métallique.

En ce qui concerne les propriétés optiques, on a constaté pareillement aux propriétés électroniques, qu'il existe une influence considérable selon la direction du spin. L'apparition d'un pic dans la région des basses énergies dans tous les composés dopés, augure à une application de ces composés comme des capteurs en optoélectronique et la fabrication de composants optiques pouvant contrôler l'état de polarisation de la lumière.

Concernant les propriétés magnétiques, on a remarqué un net changement. En effet, tous les TM ont rendu le composé ZnSe comme magnétique à l'exception du Cu qui a une couche *d* totalement remplie.

Dans un deuxième temps, nous avons introduit des impuretés magnétiques à un deuxième composé de type II-VI, il s'agit du CdS, qui lui a une structure cubique. Nous avons prouvé là aussi que les caractéristiques électroniques, optiques et magnétiques varient différemment en fonction du métal de transition appliqué.

Nous avons trouvé au travers de la structure de bande que le CdS est un semi-conducteur à gap direct, et qu'une fois qu'il est dopé il présente un caractère demi-métallique propice à des applications en spintronique.

L'étude des propriétés optiques a relevé l'apparition de pics à basse fréquence rendant les composés favorables à des applications en tant que capteur de lumière.

Quant à l'étude des propriétés magnétiques, celle-ci a fait apparaître des composés magnétiques avec des degrés de magnétisme différents (fort et faible) selon le métal de transition utilisé.

Cette thèse nous a permis d'offrir une large gamme de choix à proposer aux concepteurs de nouveaux matériaux. En effet, en se basant sur nos travaux, les concepteurs peuvent choisir lequel des composés que nous avons étudié peut être le plus adéquat à être exploité pour une application désirée.

Comme perspective à ce travail, nous pouvons à court terme, reprendre les mêmes composés en leur appliquant cette fois-ci deux autres approximations en l'occurrence la LSDA+U (afin d'améliorer les erreurs dues à la sous-estimation du gap) et la GGA et d'effectuer une étude comparative avec les résultats de cette thèse. Nous pouvons aussi à moyen terme, étudier l'influence des propriétés thermiques sur la stabilité du ferromagnétisme.

COMMUNICATIONS

- 1) W.Benstaali, S. Bentata, A. Abbad

« Magnetic Properties of ZnS Doped Mn: ab initio study ». ICCMMP 2012, May 13-14/2012, Amsterdam. Netherland.

- 2) A. Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A. Belaidi

« Theoretical investigation on electronic and magnetic properties of (Co, N) codoped ZnO ». JSDOCFST-14 May 2012. Mostaganem. Algeria.

- 3) W.Benstaali, S. Bentata, A. Abbad

« Electronic, Magnetic and Optical Properties of Co Doped ZnO ». DSL 2012, Istanbul-Turkey, 25-29 June 2012.

- 4) A. Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A. Belaidi

« Electronic and Optical Properties of Co doped GaN ». ICMSE 2013, Dubai 30-31 January 2013

- 5) H.A. Bentounes, A. Abbad, W.Benstaali

« Magnetic and Electronic Properties of ZnO Doped TM (TM = Fe, Mn) ». ICMSE 2013, Dubai 30-31 January 2013

- 6) W.Benstaali, S. Bentata, A.Abbad, B.Bouadjemi

« Electronic and Magnetic Study of Fe doped ZnS ». ICIET\2013, Kuala-Lumpur, Malaysia, 14-15 February 2013.

- 7) B.Bouadjemi, Z Aziz , S. Bentata, W.Benstaali and A.Zitouni

« The Electronic Transport in GaAs/Al_xGa_{1-x}As Superlattices with the Graded Interfaces ». E-MRS 2013 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 27th-31st

8) A.Abbad, W.Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata

« First Principles Prediction of Half Metallic and Ferromagnetism in Ternary ZnFeS ». DSL 2013, Madrid, Spain, 24-27 June 2013.

9) S. Bentata, A.Zitouni, B.Bouadjemi, , and W.Benstaali

« Ab-initio Study of Structural, Electronic and Magnetic Properties of CdTe Doped with Transition Metal Co ». AFC 2013, Congrès de l'Association Française de Cristallographie, Bordeaux, France 2-5 Juillet 2013.

10) W.Benstaali, S.Bentata, A.Abbad, H.A.Bentounes, and B.Bouadjemi

« Optoelectronic Properties of Ni doped Cadmium Sulfide ». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

11) S.Bentata, W.Benstaali, A.Abbad, H.A.Bentounes, and B.Bouadjemi

« Investigation On electronic and magnetic Properties Of Transition Metals doped Zinc Selenide ». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

12) B.Bouadjemi, S.Bentata, W.Benstaali and A.Abbad

« Evidence Of Half-metallicity in Cubic PrMnO₃ perovskite». ICMSE 2014, Dubai, January 30-31.2014.

13) B.Bouadjemi, S.Bentata, T.Lantri, W.Benstaali and A.Zitouni

« Electronic and magnetic properties of double perovskite structure Ba₂MnMoO₆». E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 26th-30st

14) B.Bouadjemi, S.Bentata, T.Lantri, W.Benstaali, A.Zitouni and A.Abbad

« Half-metallic ferromagnetism in cubic PrMnO_3 Perovskite ». E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 26th-30st

15) A.Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali

« Dielectric Function and Absorption Phenomena in GaCuMnN Quaternary Compound ». ICNN 2014, Toronto, CANADA, June 16-17.2014.

16) W.Benstaali, S.Bentata, A.Abbad, and B.Bouadjemi

« Electronic and Magnetic Properties of Transition metal doped CdS by first principle calculations ». ICP 2014, Toronto, CANADA, June 16-17.2014.

PUBLICATIONS

- 1) A.Abbad, H.A.Bentounes, W.Benstaali, A.Belaidi, “First-principles study on electronic and magnetic properties of N mono-doped and (N, Co) co-doped ZnO”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 326 (2013) 28-30
- 2) W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi, “Ab-initio study of magnetic, electronic and optical properties of ZnSe doped-transition metals”. *Material Science in Semiconductor Processing* (2012) 16 (2013) 231-237.
- 3) A. Abbad, W. Benstaali, H.A. Bentounes, S. Bentata, A. Belaidi, “First-principles calculations of magnetic, electronic and optical properties of binary GaN and ternary CrGaN, CuGaN”. *Computational Material Sciences* 70 (2013) 19-23.
- 4) A. Abbad, S. Bentata, H.A. Bentounes, W. Benstaali, B. Bouadjemi, “Study of electronic and magnetic properties of binary zinc sulfide and ternary manganese- and iron- substituted alloys”. *Material Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 576-581.
- 5) B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B.Bouhafs, “Half-metallic ferromagnetism in PrMnO₃ perovskite from first principles calculations”. *Solid State Communication* 168 (2013) 6-10.
- 6) W. Benstaali, S. Bentata, H.A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, “Influence of Ni-Ni Separation on the optoelectronic and magnetic properties of Ni-doped cadmium sulphide”. *Material Science in Semiconductor Processing* 17 (2014) 53-58.
- 7) A.Zitouni, S. Bentata, W. Benstaali and B.Abbar, “Ab-initio study of structural, electronic and magnetic properties of CdTe doped transition metal Co”. *Solid State Communication* 190 (2014) 40-43.