

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



UNIVERSITE DE MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie

Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation Physico
Mécanique et Métallurgie des Matériaux



THESE

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD
Spécialité : Électronique
Option : Matériaux Optoélectroniques et énergie

Présenté par

HEDJAR Hakima

**Structure Electronique, Magnétique et Optique des Composés
II-VI Dopés Terres Rare et Métaux de Transition**

Soutenu le 27/06/2022 /

Devant le jury composé de :

M. BOUKRA Abdelaziz	Professeur	Université de Mostaganem	Président
M. MADOURI Djamel	Professeur	Université Oran1 Ahmed Ben Bella	Examineur
M. ABBAR Boucif	Professeur	Université de Sidi Bel-Abbes	Examineur
Mme RAHAL Wassila Leila	M.C.A	Université de Mostaganem	Examinatrice
M. BOUKORTT Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem	Directeur de thèse

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

Mes grand-pères

Mes chers parents

Mon cher oncle Rachid

Mes frères Badrelddine et AbdelRachid

Mes sœurs Ahlem et Wiam

Toute ma grande famille

Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur BOUKORTT Abdelkader, qui m'a dirigé et encadré durant mon travail de thèse ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Ça disponibilité permanente, son aide et ses compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de jury. J'adresse toute ma reconnaissance à mon enseignant Monsieur BOUKRAA Abdelaziz, Professeur à l'Université de MOSTAGANEM, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse, je remercie mon enseignante Madame RAHAL Wassila Leila, Maître de Conférences Classe A à l'Université de MOSTAGANEM d'accepter d'examiner ma thèse, je remercie Monsieur MADOURI Djamel, Professeur à l'Université de Ahmed BENBELA d'Oran, sans oublier Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de participer au jury de ma soutenance de thèse de doctorat.

Je tiens aussi à exprimer mes vifs et sincères remerciements à Monsieur MESKINE Said pour son aide et ses précieux conseils durant ce travail, je remercie aussi mes collègues membre du laboratoire sans oublier de rendre hommage et exprimer ma profonde gratitude à Monsieur BENAÏSSA CHERIF Youcef (Allah Yarhmou).

Résumé

ZnS et le CdS présentent un intérêt industriel et technologique en optoélectronique (cellules photovoltaïques, diodes laser, etc.) et en spintronique. Ce travail de thèse vise à étudier l'effet du dopage et du co-dopage par les métaux de transition et les terres rares sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés II-VI afin d'améliorer leurs propriétés pour déterminer de nouveaux matériaux pour des nouvelles applications optoélectroniques et spintroniques. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT implémentée dans le code Wien2K avec les approximations GGA et GGA + U (U, le paramètre de Hubbard).

Le dopage de ZnS présente un caractère semi-conducteur avec MT et Eu, et un caractère demi-métallique avec TR, des moments magnétiques intéressants se manifestant sur la structure. Les propriétés optiques calculées prouvent que les systèmes étudiés sont de bons candidats pour des applications optoélectroniques par effet d'interaction f et d , fonctionnent dans la gamme visible-UV et même IR. ZnS:Co, Cr et ZnS:Co, Sm sont stables dans la phase AFM. Les résultats montrent la variation des écarts avec co-dopage par MT et TR. Les deux systèmes ont de bonnes propriétés dans la région UV.

L'effet du dopage et du co-dopage par Gd et (Gd, Mn) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du CdS sont étudiés, et les résultats montrent un caractère métallique AFM du CdS:Gd et un caractère FM de comportement demi-métallique de CdS:(Gd, Mn). Les deux systèmes ont un décalage important vers le rouge et ont une forte absorption de la lumière dans les régions visible et UV.

Abstract

ZnS and CdS are of industrial and technological interest in optoelectronics (photovoltaic cells, laser diodes, etc.) and spintronics. This thesis work studies the effect of doping and co-doping by transition metals and rare earth metals on the structural, electronic, magnetic, and optical properties of II-VI compounds to improve their properties for new optoelectronic and spintronic applications. We used the method of linearized augmented plane waves with total potential (FP-LAPW) based on the theory of the DFT density functional implemented in the Wien2K code with the approximations GGA and GGA + U (U , the parameter of *Hubbard*).

The doping of ZnS obtained a semiconductor character with MT and Eu, and the doping found a semi-metallic character with RE, interesting magnetic moments manifested on the structure. The calculated optical properties prove that the studied systems are good candidates for optoelectronic applications by the f and d interaction effect, which operate in the visible-UV and even IR range. ZnS: Co, Cr, and ZnS: Co, Sm are stable in the AFM phase. The results show the variation of the gaps with co-doping by MT and RE. Both systems have good properties in the UV region.

The effect of doping and co-doping by Gd and (Gd, Mn) on the structural, electronic, magnetic, and optical properties of CdS are studied, and the results show an AFM metallic character of CdS: Gd and an FM character with behavior semi-metallic of CdS: (Gd, Mn). Both systems have a strong redshift and have strong light absorption in the visible and UV regions.

CdS و ZnS لهما أهمية صناعية وتكنولوجية في الإلكترونيات الضوئية (الخلايا الكهروضوئية ، ثنائيات الليزر ، إلخ) والإلكترونيات السفلية. يدرس هذا العمل في أطروحة تأثير تعاطي المنشطات والمشاركة عن طريق المعادن الانتقالية والأثرية النادرة على الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لمركبات II-VI من أجل تحسين خصائصها للتطبيقات الإلكترونية الضوئية الجديدة. استخدمنا طريقة الموجة الخطية المعززة ذات الإمكانات الكاملة (FP-LAPW) بناءً على النظرية الوظيفية لكثافة DFT المطبقة في رمز Wien2K مع تقريب GGA و GGA + U (U معلمة Hubbard). حصلت منشطات ZnS على شخصية شبه موصلة مع MT و Eu ، ووجدت المنشطات شخصية شبه معدنية مع RE ، لحظات مغناطيسية مثيرة للاهتمام تظهر على الهيكل. تثبت الخصائص البصرية المحسوبة أن الأنظمة المدروسة هي مرشحة جيدة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية من خلال تأثير التفاعل d و f ، والتي تعمل في نطاق الأشعة فوق البنفسجية المرئية وحتى نطاق الأشعة تحت الحمراء. ZnS: Co و Cr و ZnS: Co مستقرة في مرحلة AFM. تظهر النتائج تباين الانحرافات مع تعاطي المنشطات بواسطة MT و RE. كلا النظامين لهما خصائص جيدة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية. تمت دراسة تأثير المنشطات والمنشطات المشتركة بواسطة Gd و (Gd) ، على الخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لـ CdS ، وأظهرت النتائج الطابع المعدني AFM لـ CdS: Gd وشخصية FM شبه السلوك المعدني لـ CdS: (Gd) ، (Mn) كلا النظامين لهما تحول أحمر قوي وامتصاص قوي للضوء في المناطق المرئية والأشعة فوق البنفسجية.

Sommaire

Dédicace.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Sommaire.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	ix
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3
I. Les semi-conducteurs II-VI.....	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. Les semi-conducteurs II-VI.....	7
I.2.1. La structure cristalline des II-VI.....	7
I.2.1.1. Structure zinc-blende.....	7
I.2.1.2. Structure hexagonale (Wurzite).....	8
I.2.1.3. Structure Rocksalt.....	9
I.2.2. Propriétés électroniques:.....	10
I.2.3. Propriétés optiques.....	11
I.3. Le dopage.....	12
I.4. Semi-conducteur magnétique dilué DMS.....	13
I.4.1. Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI.....	14
I.5. Propriétés des impuretés magnétiques.....	14
I.5.1. Métaux de transition.....	14
I.5.2. Métaux de terre rare (RE).....	15
I.6. Choix des matériaux hôtes.....	16
I.6.1. Sulfure de Zinc « ZnS ».....	16
I.6.2. Sulfure de Cadmium « CdS ».....	17
Références bibliographiques.....	19
II. Résultats et discussions.....	23
II.1. Description des calculs ab-initio.....	24
II.2. Partie 1.....	26
Dopage de ZnS avec métaux de transition et métaux de terre rare.....	26
II.2.1. Introduction.....	26
II.2.2. Propriétés structurales.....	26
II.2.3. Propriétés électronique.....	33
II.2.3.1. Structure de bande et densité d'état total.....	33
II.2.3.2 Densité d'état partiel.....	39
II.2.4. Propriétés magnétiques.....	47
II.2.5. Propriétés optiques.....	50
II.2.5.1. La fonction diélectrique.....	50
II.2.5.2. Le coefficient d'absorption.....	52

II.2.5.3 L'indice de réfraction	53
II.2.6. Conclusion	55
II.3. Partie 2	56
Co-dopage de ZnS : Co avec métaux de transitions et métaux de terre rare.....	56
II.3.1. Introduction	56
II.3.2. Propriétés structurales	56
II.3.3. propriétés électroniques	59
II.3.3.1. Densité d'état total et structure de bandes.....	59
II.3.3.2. Densité d'état partiel PDOS	62
II.3.4. Propriétés magnétiques	65
II.3.5. Propriétés optiques	66
II.3.5.1. La fonction diélectrique.....	66
II.3.6. Conclusion	70
II.4. Partie 3	71
Effet du dopage et co-dopage par Gd et (Gd, Mn) sur les propriétés du CdS.....	71
II.4.1. Introduction	71
II.4.2. Propriétés structurales	72
II.4.3. Propriétés magnétiques	73
II.4.4. Propriétés électroniques	74
II.4.4.1. Densité des états totaux et partiels	74
II.4.5. Propriétés optiques	76
II.4.5.1. La fonction diélectrique.....	76
II.4.5.3. L'indice de réfraction	80
II.4.6. Conclusion	81
Référence bibliographiques	82
Conclusion générale	85

Liste des tableaux

Tableau I.1 Tableau périodique (les éléments II et VI en gras)-----	7
Tableau I.2 Les paramètres de maille de chaque élément, sa structure et son groupe d'espace [6]-----	9
Tableau I.3 Propriétés structurales et électroniques des composées II-VI -----	11
Tableau II.1 Les données d'entrée dans chaque calcul (cas du dopage) -----	25
Tableau II.2 Le paramètre de la maille a , B le module de compressibilité et son dérivative B' de notre travail et d'autres travaux expérimental et théoriques.-----	31
Tableau II.3 Les valeurs des gaps calculés en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes. -----	38
Tableau II.4 La différence des énergies $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$, la nature du couplage et le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque atome M_{Zn} , M_S , M_{DOPAN} et interstitiel M_{int} .-----	48
Tableau II.5 Les pics calculés de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les valeurs statiques $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ pour ZnS:TM (TM= Cr, Mn et Co) et ZnS:RE (RE= Sm, Eu, Gd and Er) par GGA+ U , dans spin Up et spin.-----	55
Tableau II.9 Le paramètre de la maille a , B le module de compressibilité et son dérivative B' et le volume de la maille V de notre travail et d'autres travaux expérimental et théoriques. -----	73
Tableau II.10 La différence des énergies $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$, la nature du couplage et le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque atome. -----	74
Tableau II.11 Les pics calculés de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les valeurs statiques $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ pour CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) par GGA+ U , dans spin Up et spin down. -----	80

Liste des figures

Figure I-1 Représentation des bandes d'énergie [3]-----	6
Figure I-2 Maille blende de zinc de symétrie $F43m$ (n° 216).-----	8
Figure I-3 Maille wurzite de symétrie $P63mc$ (N°186). -----	8
Figure I-4 Maille Rocksalt de symétrie $Fm3m$ (N° 225). -----	9
Figure I-5 Schéma représentatif de la structure de bande des semi-conducteurs à gap direct [8].-----	10
Figure I-6 Energie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique [23]. -----	12
Figure I-7 Semi-conducteurs magnétiques dilués [28]-----	13
Figure I-8 Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de ZnS. (créer par VESTA) -----	17
Figure I-9 Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de CdS (créer par VESTA) -----	18
Figure II-1 Structure cristallines de ZnS et CdS (Supercell 32 atomes créer par VIESTA).-----	24
Figure II-2 Représentation graphique de la super-cellule du ZnS dopé par MT (X= Cr, Mn et Co) ou RE (X= Sm, Eu, Gd et Er) dans la phase cubique.-----	26
Figure II-3 Variation de l'énergie totale du ZnS non dopé en fonction du volume. -----	27
Figure II-4 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Cr en fonction du volume. -----	28
Figure II-5 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Mn en fonction du volume.-----	28
Figure II-6 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Co en fonction du volume. -----	29
Figure II-7 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Sm en fonction du volume.-----	29
Figure II-8 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Eu en fonction du volume.-----	30

Figure II-9 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Gd en fonction du volume. -----	30
Figure II-10 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Er en fonction du volume. -----	31
Figure II-11 Paramètre de maille optimisé. -----	33
Figure II-12 Structure de bande de ZnS pure -----	34
Figure II-13 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Cr par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	35
Figure II-14 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	35
Figure II-15 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Co par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	36
Figure II-16 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Sm par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	36
Figure II-17 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Eu par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down -----	37
Figure II-18 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	37
Figure II-19 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	38
Figure II-20 Les densités d'état total et partiel du ZnS pure obtenu par l'approximation GGA. -----	39
Figure II-21 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Cr par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	40
Figure II-22 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	41
Figure II-23 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Co par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	42
Figure II-24 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Sm par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	43
Figure II-25 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Eu par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	44
Figure II-26 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	45
Figure II-27 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Er par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	46
Figure II-28 Le moment magnétique total du ZnS : TM (Cr, Mn, Co) et ZnS : RE (Sm, Eu, Gd et Er) -----	49
Figure II-29 La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	51
Figure II-30 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	52
Figure II-31 Coefficient d'absorption de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	53
Figure II-32 L'indice de réfraction de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down. -----	54
Figure II-33 Représentation graphique de la super-cellule du $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ dans la phase cubique. -----	56
Figure II-34 Variation de l'énergie totale du $Zn_{14}Co_2S_{16}$ en fonction du volume. -----	57
Figure II-35 Variation de l'énergie totale du $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ en fonction du volume. -----	57
Figure II-36 Variation de l'énergie totale du $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ en fonction du volume. -----	58

Figure II-37 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $Zn_{14}Co_2S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down-----	60
Figure II-38 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	60
Figure II-39 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	61
Figure II-40 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de $Zn_{14}Co_2S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down-----	63
Figure II-41 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	63
Figure II-42 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	64
Figure II-43 La partie réelle de la fonction diélectrique de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	67
Figure II-44 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	68
Figure II-45 Coefficient d'absorption de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	69
Figure II-46 L'indice de réfraction de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	70
Figure II-47 Représentation graphique de la super-cellule du CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) dans la phase cubique-----	71
Figure II-48 Variation de l'énergie totale du CdS : Gd en fonction du volume.-----	72
Figure II-49 Variation de l'énergie totale du CdS : (Gd, Mn) en fonction du volume.-----	72
Figure II-50 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de CdS :Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	75
Figure II-51 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de CdS : (Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	76
Figure II-52 La partie réelle de la fonction diélectrique de CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	77
Figure II-53 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	78
Figure II-54 Coefficient d'absorption de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.-----	79
Figure II-55 L'indice de réfraction de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down-----	80

Introduction générale

Avec le progrès et le développement industriel et technologique actuel, l'électronique classique devient insuffisante pour répondre aux besoins en matière de performance et de miniaturisation. Vu qu'elle utilise seulement la charge d'électron et ignore l'orientation en spin qui donne des propriétés intéressantes dans le domaine de l'optoélectronique et la spintronique.

L'optoélectronique est définie comme l'association de l'électronique et l'optique [1], alors que, la spintronique consiste à utiliser non seulement la charge électrique pour traiter l'information, mais aussi son moment angulaire intrinsèque [2-4].

Les deux domaines sont présents dans le quotidien de chacun de nous et prennent une place très importante vis-à-vis notre confort dans la vie. On peut aisément se rendre compte des domaines d'utilisation des dispositifs optoélectroniques tels que les énergies renouvelables, la télécommunication par fibres optiques, les domaines médicaux (Laser, IRM...), militaires, et même l'astronomie [1-5]. Tandis que la spintronique émerge dans les domaines de stockage et d'enregistrement des données (RAM, SpinLED, SpinFET...) [6-7].

Le développement remarquable de l'optoélectronique et la spintronique n'aurait pas lieu sans une excellente connaissance dans la physique des solides et précisément sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques et le génie des matériaux (les semi-conducteurs, les boîtes quantiques, nanoparticules, hétérostructures, monocouche.) [1].

Les semi-conducteurs II-VI forment une classe importante des matériaux avec des propriétés très intéressantes (une large bande interdite directe et de fortes interactions colombiennes) [9]. Ils ont la possibilité de se changer complètement suite à une incorporation des éléments différents du composé mère II-VI, comme des éléments magnétiques (métaux de transition et terre rare) [10]. Ceci conduit à une nouvelle famille des matériaux : DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués). Les DMS sont connus comme des matériaux importants orientés vers les applications spintroniques en raison de leurs propriétés ferromagnétiques (FM) et semi-conductrices ou ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) à température ambiante [11-13].

Notre choix s'est porté essentiellement sur deux composés II-VI : le ZnS et CdS. Ils sont considérés comme de bons matériaux pour les cellules solaires, les diodes laser, les diodes électroluminescentes, les fibres optiques et d'autres applications [14-21].

Cependant, le développement technologique des dispositifs spintroniques et optoélectroniques nécessite des matériaux avec les meilleures propriétés magnétiques et optiques. Le dopage avec ions magnétiques est une méthode pour améliorer les propriétés d'un matériau selon les besoins

technologiques [22]. En 2012, *Reddy et al.* [23] ont suggéré que l'existence de deux ions magnétiques différents (co-dopage) dans la matrice du ZnS améliore ses propriétés optiques et magnétiques.

A notre connaissance, la majorité des travaux théoriques qui étudient l'effet du dopage avec les métaux de terre rare sont effectués sur l'oxyde de zinc (ZnO). Peu de travaux théoriques sont effectués jusqu'à présent sur le dopage de ZnS et CdS, surtout avec des métaux de terre rare malgré les bons résultats obtenus dans l'expérimental (un caractère demi-métallique ferromagnétique à température ambiante (*half-metallic ferromagnetic HFM* and *room temperature ferromagnetism HFRM*) et même les propriétés optiques sont excellentes pour les différents résultats). *Poornaprakash et al.* ont étudié le ZnS dopé avec différentes nanoparticules de terres rares (Eu [24], Gd [25], Sm [22] Er [26] préparées par un procédé hydrothermal et ont montré un caractère ferromagnétique à température ambiante.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension de l'effet du dopage et co-dopage par des métaux de transitions et des métaux de terre rare sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés II-VI dans le but d'améliorer des nouvelles applications optoélectroniques et spintroniques, en utilisant la méthode FP-LAPW.

Depuis 50 ans, la théorie de la densité fonctionnelle a connu un grand succès. Elle devient la théorie la plus utilisée dans le calcul théorique des propriétés physiques de la matière condensée [27], car elle est la plus exacte et la plus utile (elle réduit : la complexité, la longueur, le temps et le coût du calcul) en comparaison aux autres théories.

Ce travail de thèse s'organise autour de 2 parties.

La première partie est consacrée à un rappel des données fondamentaux sur les semi-conducteurs II-VI, et en particulier le ZnS, CdS et les DMS. Nous donnons aussi un aperçu sur les métaux de transitions et les métaux de terre rare.

La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de thèse est composée de trois parties. La première partie consiste à étudier l'effet du dopage par métaux de transition et par métaux de terre rare sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet du co-dopage par métaux de transition et par métaux de terre rare sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS : Co. Une troisième partie sur l'effet du dopage et co-dopage par métaux de transition et par métaux de terre rare (Gd et (Gd,Mn)) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du CdS. On termine par une conclusion générale et des perspectives envisagées.

Références bibliographiques

- [I.1] R. Gérard, livre, Matériaux semi-conducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique (Traite EGEM, série Optoélectronique). Edition lavoisier. 04-2003.
- [I.2] N. V. Mott: The electrical conductivity of transition metals. Proc. R. Soc. A, 153,699, 1936.
- [I.3] 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 (1988) 4272.
- [I.4] F.Virot, Thèse de doctorat, Études théoriques de matériaux pour la Spintronique, université Aix de Marseille,2012.
- [I.5] D.E. Aimouch, S. Meskine, A. Birsan, V. Kuncser, A. Zaoui, A. Boukortt. Materials Chemistry and Physics. 213(2018)249-258.
- [I.6] A. FERT: Nobel lecture: development and future of spintronics. Rev. Mod. Phys., 80, 1517, 2008.
- [I.7] w. Loffler, d. Trondle, j. Fallert, h. Kalt, d. Litvinov, d. Gerthsen, j. Lupaca-schomber, t. Passow, d. Daniel, j. Kvietkova, m. Grun c. Klingshirn et m. Hetterich : Electrical spin injection from ZnMnSe into In- GaAs quantum wells and quantum dots. Appl. Phys. Letters, 88, 062105, 2006.
- [I.8] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [I.9] F. Boutakiba, thèse de doctorat, Polytypisme dans les composés II-VI : Etude de premier principe, université d'oran, Soutenue le : 21/06/2015.
- [I.10]T. Dietl and H. Ohno, Ferromagnetic III–V and II–VI Semiconductors, New Materials for Spintronics, 28(2003) 714 - 719.
- [I.11] J. Kossut Jan A. Gaj, livre, Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. 2010.
- [I.12] R. Rerbal. Thèse de doctorat, étude ab initio des propriétés de transport du semi-conducteur magnétique dilué II-VI à base de manganèse CdMnTe « rôle des surfaces », Université de Tlemcaen.2014.
- [I.13] A. G. El hachimi, Thèse de doctorat, Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO, YCrO3 et CeO2, Université Mohammed V , Rabat 2015.
- [I.14] kaifu Qiu, Depeng Qui, Hui Shen. Materials letters.198 (2017)23-26.
- [I.15] Zhaoliang Qu, Daining Fang. Alloys and Compounds. 682(2016)565-570.
- [I.16] Wu Yang, Ruiqian Guo. Optics Communications. 418(2018)46-50.
- [I.17] Luping Zhang, Rui Dong, Zhenyu Zhu, Shurong Wang. Sensors and Actuators B: Chemical. 245(2017)112-121.

- [I.18] Ayman M. Abdalla, Atif M. Ali, M. Al-Jarallah, *Physica B: Condensed Matter*. 550(2018)235-243.
- [I.19] X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber, *Nature* 421 (2003) 241–245.
- [I.20] A. Ganguly, S.S. Nath. *Materials Science and Engineering: B*. 255(2020) 114532
- [I.21] Z. Suo, J. Dai, Z. Li, S. Gao, *Results in Physics*. 15(2019)102-801.
- [I.22] B. Poornaprakash, P.T. Poojitha, U. Chalapathi, K. Subramanyam, Si-Hyun Park. *J. Physica E*. 83 (2016) 180-185
- [I.23] D. Amaranatha Reddy, A. Divya, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, *Physica B: Condensed Matter*. 406 (2011) 1944–11949.
- [I.24] B. Poornaprakash, P. T. Poojitha, U. Chalapathi, Si-Hyun Park. *Materials Letters*. 181(2016) 227–230.
- [I.25] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, M. Reddeppa, S.-H. Park. *Superlattices and Microstructures*. 93(2016) 104-109.
- [I.26] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, Mirgender Kumar, S.V. Prabhakar Vattikuti, Beerelli Rajitha, P.T. Poojitha, Si-Hyun Park, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121 (2021) 105395.
- [I.27] Argaman, N. and Makov. *Density functional theory: an introduction*. *American Journal of Physics*, 68(2000)69–79.

Les semi-conducteurs II-VI

I.1. Introduction

Dans l'état solide, les matériaux se solidifient selon deux types suivants l'arrangement des atomes. Un état qui dit « *état amorphe* », où l'arrangement des atomes est fait d'une manière aléatoire ou désorganisée (système hétérogène), contrairement à l'autre état qui est plus important dans notre étude « *l'état cristallin* » ; dont les atomes sont rangés d'une manière bien organisée donnant un système bien ordonné de noyaux et d'électrons (système homogène). [1]

A son tour, l'état cristallin peut se classier aussi selon ses propriétés électriques (la conductivité électrique) ou plus précisément, selon la population électronique des bandes permises en trois différents types : isolants, conducteurs et un troisième type qui nous intéresse particulièrement : les semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés par leur conductivité électrique qui peut varier entre celles des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et celles des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La variation de la conductivité est assurée par différents effets : l'effet de la température, la présence des impuretés (dopage ou défauts) ou aussi l'effet de l'éclairement [2] [3].

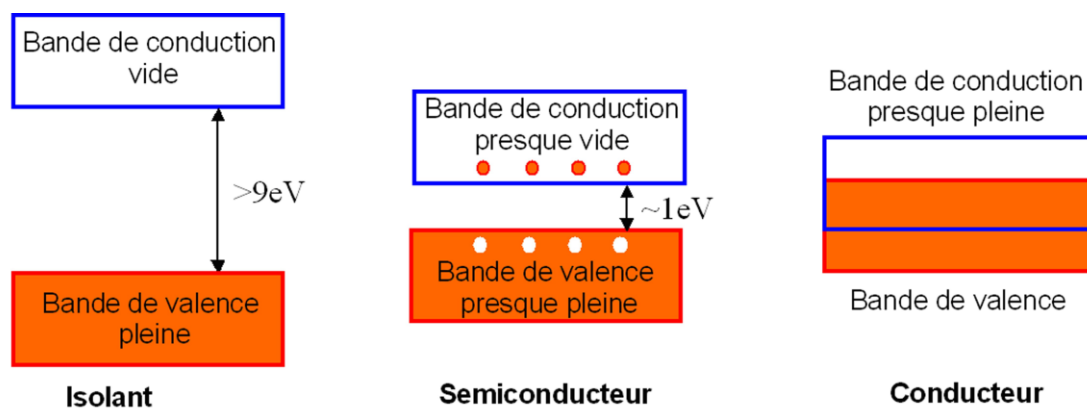


Figure I-1 Représentation des bandes d'énergie [3]

Selon le tableau de Mendeleïev, les semi-conducteurs sont les matériaux de la colonne IV (Si, Ge...) ou la colonne III et V tels que (GaN, GaAs...) ou ceux qui retiennent notre attention de plus les composés de la colonne II et la colonne VI (ZnO, ZnS, CdS...).

I.2. Les semi-conducteurs II-VI

I.2.1. La structure cristalline des II-VI

Les composés II-VI proviennent de l'association (combinaison) de deux atomes ; un atome de la colonne II qui est un cation B^{+2} (Zn, Cd, Hg) et qui possède deux électrons sur son dernière orbitale s et un autre atome de la colonne VI qui est l'anion A^{-2} (O, S, Se, Te) qui possède six électrons sur ses dernières orbitales s et p . La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation « sp^3 » des orbitales atomiques (Une liaison ionique qui provient de la différence de l'électronégativité entre l'élément VI qui est très électronégatif par rapport à l'élément II et une liaison covalente qui oblige à chaque élément d'être imposé au centre d'un tétraèdre formé par l'autre élément (par exemple : un cation va se trouver dans un tétraèdre formé par l'anion et vis-versa). La liaison iono-covalente offre aux matériaux II-VI des propriétés très intéressantes (une large bande interdite directe, la possibilité d'incorporer des ions magnétiques et d'autres propriétés [4-5].

Tableau I.1 Tableau périodique (les éléments II et VI en gras)

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴
Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²
Hg⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴

I.2.1.1. Structure zinc-blende

La plupart des semi-conducteurs II-VI (le ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe et HgTe) cristallisent sous une structure cubique (blende de zinc dite aussi sphalérite) de groupe d'espace $F43m$ ($N^{\circ}216$).

La maille blende de zinc se compose de deux sous réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un 1/4 de la grande diagonale du cube, et occupés l'un par le cation (Zn, Cd, Hg), et l'autre par l'anion (S, Se et Te).

On prend le cas de ZnTe par exemple :

Zn : (0,0, 0) ;

Te : ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$).

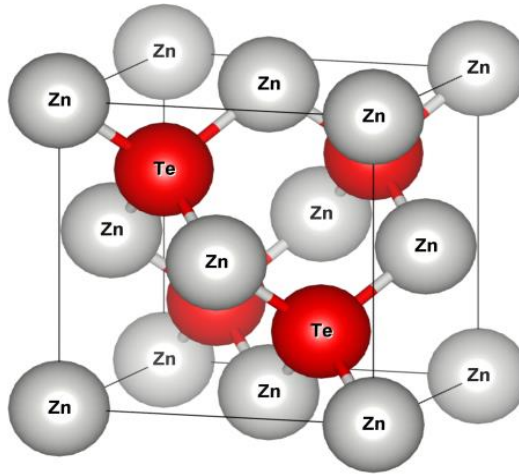


Figure I-2 Maille blende de zinc de symétrie $F 43m$ (n° 216).
 $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

I.2.1.2. Structure hexagonale (Wurzite)

Le ZnO, CdS et CdSe et même le ZnS cristallisent sous une structure hexagonale dite « Wurzite » de groupe d'espace $P63 mc$ (N°186). La structure wurzite est définie comme deux structures hexagonales compactes (H.C) décalées l'une par rapport à l'autre de $\frac{3}{8}$ selon la direction de l'axe z.

On prend le cas de ZnO par exemple :

Zn : (0, 0, $\frac{5}{8}$), ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$)

O : (0, 0, u), ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}+u$),

avec un paramètre interne $u = \frac{3}{8}$

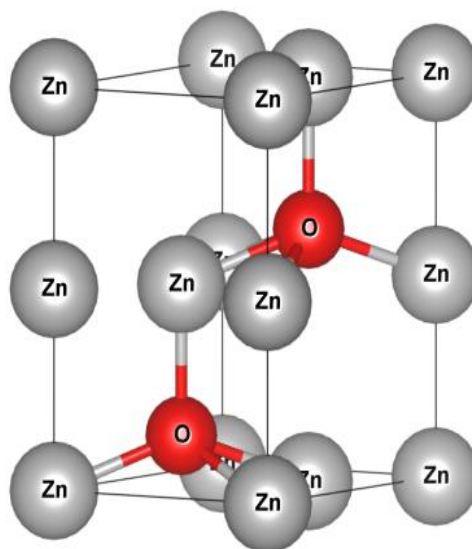


Figure I-3 Maille wurzite de symétrie $P63 mc$ (N°186).
 $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

I.2.1.3. Structure Rocksalt

Le CdO et le HgS se cristallisent sous une structure Rocksalt (NaCl) de groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (N° 225). On prend le cas de CdO par exemple :

Cd : (0, 0, 0)

O : (1/2, 0, 0)

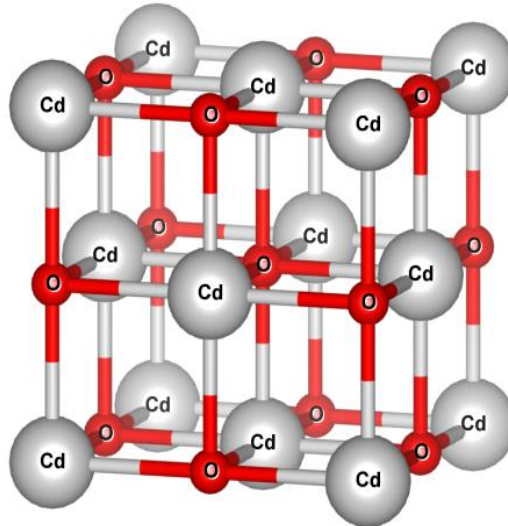


Figure I-4 Maille Rocksalt de symétrie $Fm\bar{3}m$ (N° 225).
 $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau I.2 Les paramètres de maille de chaque élément, sa structure et son groupe d'espace [6]

Composé	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	Structure	Composé	$a(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	Structure
ZnO	3.2495	5.2069	W	CdO	4.68	$c(A^\circ)$	RS
ZnS	3.8226	6.2605	W	CdS	4.13	6.7161	W
	5.41	-	Zb				
ZnSe	5.6692	-	Zb	CdSe	4.299	7.0109	W
ZnTe	6.1037	-	Zb	CdTe	6.481	-	Zb
HgO	3.577	-	Or	HgSe	6.084	-	Zb
HgS	4.14	2.92	Rh/RS	HgTe	6.4603	-	Zb

I.2.2. Propriétés électroniques :

Les composés II-VI à base de Zinc ou Cadmium sont des semi-conducteurs à gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde $K = 0[1]$.

Les surfaces d'énergie constante au voisinage du minimum sont des sphères centrées au point Γ . Ils ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale $4s4p$ du cation (Zn, Cd) qui définit la première bande inoccupée de symétrie Γ_6 et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale $nsnp$ de l'atome du chalcogénures (O, S, Se et Te) qui se représente par un quadruplet Γ_8 [7]. A cause du champ cristallin et des interactions spin-orbite, la bande de valence se subdivise en trois bandes (voir *Figure I.5*) [8]:

- Une bande de trous lourds (*heavy hole hh*)
- Une bande de trous légers (*light hole lh*)
- Une bande spin-orbite Δ_{SO}

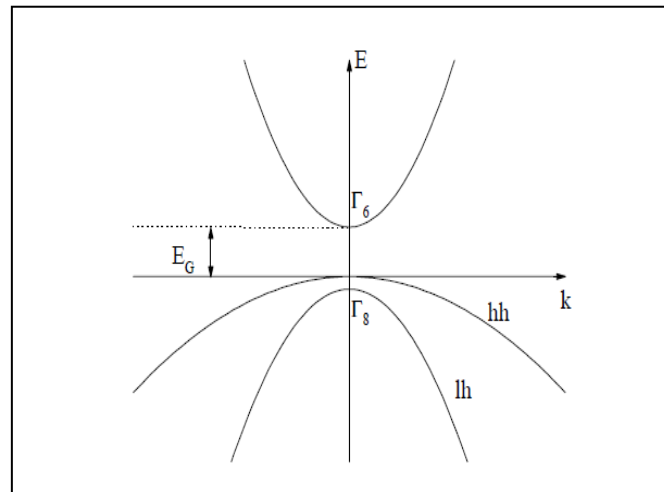


Figure I-5 Schéma représentatif de la structure de bande des semi-conducteurs à gap direct [8].

Les matériaux II-VI à base de Zinc et Cadmium ont une bande interdite suffisamment élevée (supérieure à 2 eV) tandis que les composés à base de Mercure HgX ($X = O, S, Se$ et Te) sont des semi-métaux (un gap $< 1eV$).

On présente les valeurs des gaps des matériaux II-VI sur le Tableau. **I.3**.

Tableau I.3 Valeurs de Gap des composées II-VI.

Composé	E_g	Composé	E_g
ZnO	3.4 ^a	CdO	2.5 ^b
ZnS	3.68 ^a	CdS	2.42 ^a
ZnSe	2.82 ^a	CdSe	1.84 ^a
ZnTe	2.39 ^a	CdTe	1.6 ^a
HgS	0.61 ^c	HgSe	-0.11 ^c
HgTe	-0.18 ^c		

a. Réf [1]

b. Réf [10]

c. Réf [11]

I.2.3. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière avec la matière condensée conduit à des transitions entre les états électroniques de la matière. Cela produit de nouveaux phénomènes optiques : la réfraction, l'absorption, la réflectivité et d'autres phénomènes. Si le semi-conducteur hôte a un gap suffisamment large (supérieur à 3 eV) et direct, il est évidemment transparent à la lumière.

Dans ce cas un semi-conducteur de type II-VI sera un meilleur candidat pour avoir des applications intéressantes pour l'optoélectronique qui fonctionnent dans la région visible jusqu'à l'ultra-violet du spectre électromagnétique pour les matériaux à base de Zinc (Zn) ou Cadmium (Cd). On peut citer par exemple : les cellules photovoltaïques, les diodes laser, les diodes électroluminescentes et les détecteurs [12-21].

Les matériaux à base de Mercure Hg sont très utilisés pour les applications qui fonctionnent dans l'infrarouge moyen jusqu'à l'infrarouge lointain [8].

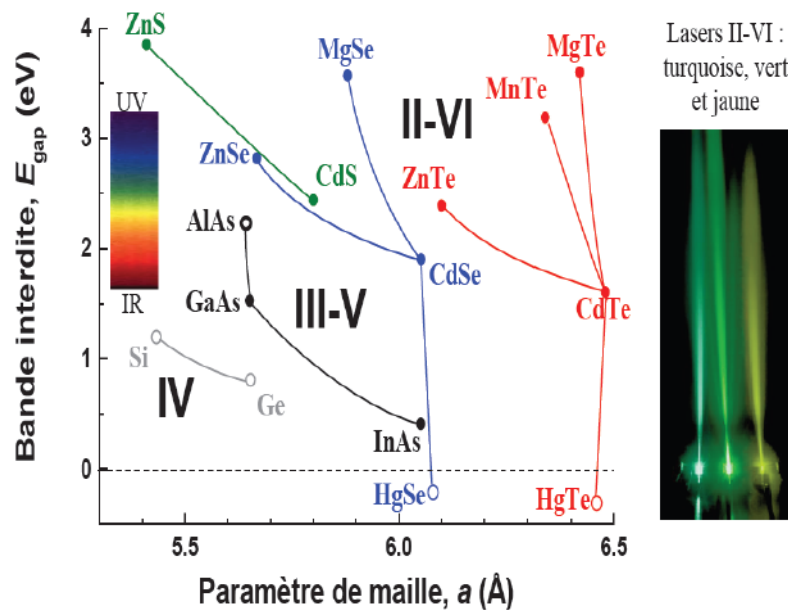


Figure I-6 Energie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique [23].

Les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des semi-conducteurs II-VI restent insuffisantes pour répondre aux besoins industriels actuels.

Le dopage est considéré comme une bonne méthode pour améliorer et contrôler les propriétés d'un tel matériau. Dans le paragraphe suivant, nous allons aborder le dopage.

I.3. Le dopage

Il est bien connu en physique de la matière condensée que l'injection des porteurs de charge dans un semi-conducteur ; ce qu'on appelle « un dopage » peut le rendre actif électriquement ; c'est-à-dire qu'il peut passer facilement d'un isolant à un conducteur [24]. Le dopage peut donner des propriétés électriques importantes au matériau hôte adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc....) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc....) et spintronique (SpinLED, SpinFET...) [8].

Deux facteurs sont essentiels pour avoir un dopage utile pour de telles applications : la concentration des dopants et la nature du dopage.

Il existe trois types du dopage :

- **Un dopage intrinsèque** : dû aux défauts intrinsèques dans un matériau (les lacunes, la présence d'autres impuretés et le désordre des atomes). [25] [26]
- **Un dopage de type n** : induit par le remplacement d'une faible partie des atomes de la colonne II par des atomes de la colonne III (Ga, Al...) qui apportent au semi-conducteur hôte un électron de plus (cet électron sera appelé 'donneur').

- **Un dopage de type p** : le dopage des composés II-VI s'est avéré très difficile [7]. Il est induit par le remplacement d'une faible partie des atomes de la colonne VI par celles de la colonne V (N, As...) ce qui apportent un électron de moins (un trou) au semi-conducteur hôte (qui sera appelé accepteur).
- **Co-dopage** : Il est prouvé comme une bonne méthode pour améliorer les propriétés d'un tel matériau. Il consiste à doper le matériau hôte par deux différents ions.

I.4. Semi-conducteur magnétique dilué DMS

Les DMSs sont des matériaux composés par des semi-conducteurs hôtes de type IV (Si, Ge...), II-VI (ZnO, CdS...) ou de type III-V (GaN, InAs...) sur lesquels un dopage substitutionnel de quelques pourcentage (%) s'effectue par des ions magnétiques tels que les métaux de transition $3d$ (Cr, Co, Mn...) ou les métaux de terres rares $4f$ (Ce, Gd, Er...) [27].

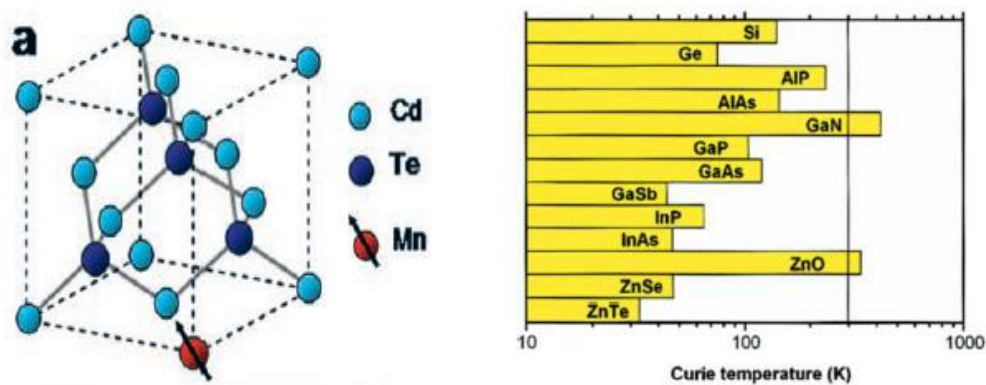


Figure I-7 Semi-conducteurs magnétiques dilués [28]

Prédiction théorique des températures de Curie pour certains composés DMS à base de Mn. [28].

En 1978, le groupe de **Robert Galazka** a réalisé le premier DMS à base des semi-conducteurs II-VI dopé Manganèse [29]. La recherche sur ces matériaux s'accroît rapidement avec la découverte du ferromagnétisme dans les DMS à base des semi-conducteurs III-V à une température de Curie de 170K [30].

Le grand succès des DMSs vient de la possibilité d'avoir un caractère d'un semi-conducteur qui permet aux DMSs de passer d'un isolant à un conducteur et un caractère semi-magnétique qui leur permet de passer d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique ou antiferromagnétique. Ces deux degrés de liberté dépendent de la nature du dopage ($-p$ ou $-n$) et la concentration des ions magnétiques.

Le fait de rendre un semi-conducteur ferromagnétique à température ambiante et pouvoir contrôler ses propriétés conductrices et ferromagnétiques permet de nouvelles fonctionnalités (tels que : le traitement de l'information et le stockage de celle-ci) [28] et l'intégration d'un grand nombre d'applications dans un seul circuit intégré.

I.4.1. Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI sont construits par un semi-conducteur hôte de type II-VI (ZnS, CdS...) sur lequel se produit un dopage substitutionnel, en remplaçant un cation (Zn, Cd, ...) par des ions magnétiques $3d$ (Co, Mn, ...) ou $4f$ (Gd, Sm, ...). Alors depuis les années 70, les DMSs II-VI à base du Zinc et Manganèse ou Cobalt (MnZnO, MnZnSe, MnZnTe ou CoZnO, CoZnS...) [7, 31-32] sont très étudiés. La majorité présente un couplage ferromagnétique à température ambiante, tandis que certains travaux montrent le couplage antiferromagnétique de ces matériaux.

I.5. Propriétés des impuretés magnétiques

Dans notre étude on s'intéresse aux effets de dopage et de co-dopage par des métaux de transition et par des métaux de terre rare sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des semi-conducteurs II-VI. Dans un semi-conducteur de type II-VI, ça se fait par la substitution d'une manière aléatoire des cations (Zn, Cd...) par des ions magnétiques (métaux de transition (Mn, Cr...) ou métaux de terres rares (Gd, Er, ...)).

Les cations II (Zn, Cd, ...) ont 10 électrons sur leurs dernières couches $3d$; le même nombre de spin up et de spin down ; et donc pas de moment magnétique résulte (ce sont des matériaux diamagnétiques). D'un autre côté, les ions magnétiques ont des couches $3d$ ou $4f$ partiellement remplis et donc portant un moment magnétique qui est bien connu. Ceux-ci apportent aux semi-conducteurs II-VI des propriétés magnétiques intéressantes (La possibilité d'avoir un ferromagnétisme à une température ambiante [7, 31-32]).

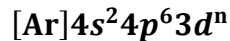
Dans cette partie, on va citer quelques propriétés importantes des dopants magnétiques (Métaux de transition (TM) et Métaux de terre rare (RE)).

I.5.1. Métaux de transition

Les métaux de transition sont regroupés dans une série de 30 éléments du tableau périodique, s'étendant du Scandium (Sc, Z=21) au Mercure (Hg, Z=80), en citant le Cobalt (Co, Z=27), le Chrome (Cr, Z=24) et le Manganèse (Mn, Z=25) qui sont les éléments les plus utilisés parmi les MT. Les métaux de transition sont caractérisés par l'existence d'une couche $3d$ incomplète. Ça donne aux

métaux de transition des propriétés magnétiques intéressantes (un moment magnétique qui peut aller jusqu'à $5\mu_B$ dans le cas de Manganèse) [33].

La configuration électronique de la première série est :

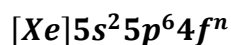


Les études les plus connues sur les DMSs sont réalisées sur les composés II-VI dopés avec des métaux de transition Cr [34, 37], Co [38-40], et surtout le Manganèse qui est très étudié depuis les années 80 [33, 28]. Ce grand intérêt est principalement dû à la solubilité exceptionnelle des MT dans les II-VI pouvant atteindre les 90% que dans les composés III-V.

I.5.2. Métaux de terre rare (RE)

Les terres rares (lanthanides) sont regroupées dans une série de 15 éléments du tableau périodique s'étendant du lanthane (La, Z=57) au lutécium (Lu, Z=71) auxquels deux éléments sont rajoutés, l'yttrium (Y, Z=39) et le scandium (Sc, Z=21), en raison de leurs propriétés chimiques voisines [41]. Les ions terres rares sont caractérisés par l'existence d'une couche $4f$. Les propriétés optiques et magnétiques des terres rares sont liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche $4f$ incomplète.

La configuration électronique des terres rares est :



Où [Xe] correspond à la configuration électronique du Xénon et n le nombre d'électrons de la couche électronique $4f$.

Les terres rares possèdent des moments magnétiques très élevés, en comparaison avec les métaux de transition (jusqu'à $7\mu_B$ dans le cas de Gd) [42].

Le dopage des composés II-VI par les métaux terres rares est quasiment inexploré en comparaison avec le dopage par les métaux de transition, il définit un nouvel axe de recherche dans la physique de la matière condensée. Quelques études expérimentales et théoriques sont effectuées sur systèmes en traitant les effets des terres rares sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux hôtes dans des pour différents domaines d'applications. L'élément le plus étudié parmi les semi-conducteurs II-VI est l'oxyde de zinc « ZnO ». Des résultats importants sont obtenus : un caractère demi-métallique et ferromagnétique, un moment magnétique très élevé et aussi des propriétés optiques intéressantes. A.G. El Hachimi et al. [43] ont étudié les propriétés structurales,

électroniques et magnétiques de ZnO dopé par tous les ions terres rares par la méthode FP-LAPW (code Wien2K). Ils ont un caractère ferromagnétique avec quelques ions (et aussi un caractère antiferromagnétisme avec les autres qui restent). Cette étude estime que la nouvelle génération des cellules photovoltaïque sera à base des semi-conducteurs dopés terres rares. L'équipe de *B. Poornaprakash* fait plusieurs travaux sur le ZnS dopé par différents ions terres rares (Sm [44], Eu [45], Gd [46], Er [47] et autres) par des méthodes chimiques.

I.6. Choix des matériaux hôtes

Parmi les composés II-VI, dans cette étude, nous avons choisi le Sulfure de Zinc ZnS et le Sulfure de Cadmium CdS. Ce sont des composés très connus grâce à leurs applications dans différents domaines.

I.6.1. Sulfure de Zinc « ZnS »

Malheureusement, les études sur le **ZnS** sont ignorées depuis longtemps malgré qu'il soit l'un des premiers semi-conducteurs découverts. Ces dernières dizaines d'années, les études sur le ZnS reviennent d'une manière intensive et s'accroissent rapidement.

Le Sulfure de Zinc est l'un des semi-conducteurs II-VI les plus importants. Il a la plus grande bande interdite entre eux 3,67 eV, une grande énergie de liaison des excitons de 40 meV à température ambiante, un indice de réflexion élevé de 2,27 [44] et une transmittance élevée dans le domaine visible [33]. Il est bien connu que le ZnS s'est avéré stable dans la structure de la blende de zinc. Il est considéré comme un matériau prometteur pour la construction de plusieurs technologies récentes des cellules solaires, des fenêtres infrarouges, des diodes électroluminescentes, des capteurs optiques, des détecteurs optiques...etc. [12-15]. De plus, les DMS semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnS présentent un ferromagnétisme à température ambiante [29, 30], ce qui indique qu'il s'agit d'un matériau approprié pour les applications de spintronique.

Avec une configuration électronique

Du Zinc : $[Ar] 3d^{10}4s^2$

Et du Soufre : $[Ne] 3s^23p^4$

Le matériau ZnS peut exister sous deux formes cristallines (*Voir Figure I.8*). La plus répandue est la structure Sphalérite (blende de zinc) avec un groupe d'espace $F43m$ ($N^{\circ}216$), dans laquelle les deux sous-réseaux de Zn et de S sont cubiques faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre, d'un quart du paramètre de maille. L'autre forme est la structure Wurtzite, dans laquelle les deux

sous-réseaux de Zn et S composant le cristal sont hexagonaux compacts avec un groupe d'espace ***P63 mc*** (***N°186***).

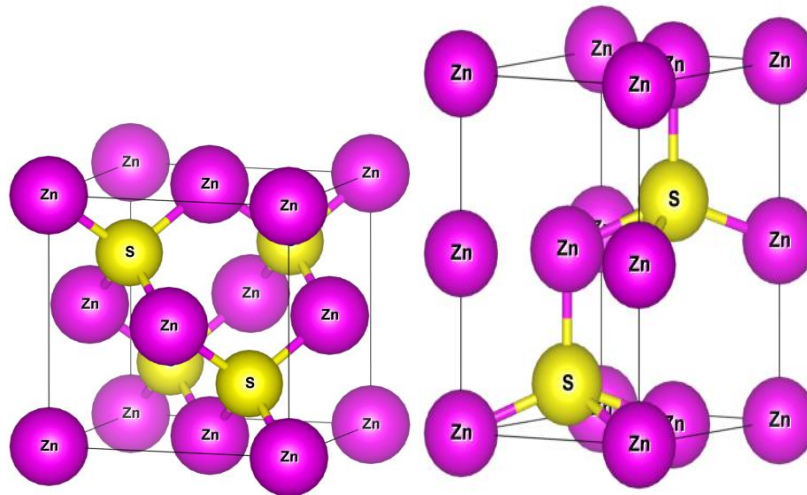


Figure I-8 Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de ZnS. (Créer par VESTA)

Le ZnS a été dopé avec divers métaux de transitions tels que : Vanadium (V) [48] Nickel (Ni) [49], cobalt (Co) [50] Manganèse (Mn) [33, 51], Titane (Ti) [52] et autres [53-54]. De plus, ZnS était co-dopé avec des ions magnétiques différents tels que : Ce-Cu [55], Si-Pb [56], Mo-Ti [57], Mn-Sm [58], Co-Ni [59, 60], Co-Sm [44].

Le ZnS dopé au cobalt est un matériau intéressant pour plusieurs applications dans différents domaines. Il est stable dans la phase cubique. De plus, il est prouvé qu'il est stable à la fois dans les états ferromagnétiques [61] et antiferromagnétiques [62]. Récemment, il y a eu un fort intérêt pour le ZnS dopé au chrome (ZnS : Cr). Il présente de bonnes propriétés demi-métalliques [63] par une petite fraction d'impuretés Cr. C'est un matériau prometteur pour les applications en spintronique [65-66] et en optoélectronique [67]. Le co-dopage des demi-conducteurs par des impuretés Cr peut être un moyen possible d'améliorer le ferromagnétisme demi-métallique à température ambiante. S Fathhour *Rabbani et al.* améliorent le ferromagnétisme demi-métallique de Cr, Mn co-dopé ZnS par la méthode FP-LAPW [53]. *Reddy et al.* ont étudié les propriétés structurales, magnétiques et optiques du ZnS co-dopé Cu-Cr, Al-Cr et Mn-Cr [68-71]. Ces résultats nous poussent vers l'étude du co-dopage de ZnS : Co par Cr et Sm.

I.6.2. Sulfure de Cadmium « CdS »

Le CdS a attiré beaucoup d'attention ces dernières années en raison de ses applications à grande échelle dans de nombreux domaines : dispositifs de conversion, cellules photovoltaïques, communication par fibre optique, transistors à couche mince, diodes électroluminescentes LED, nano-lasers et autres dispositifs optoélectroniques [16-21]. Le CdS appartient au groupe des semi-

conducteurs II-VI avec une large bande interdite directe de 2,42 eV, une faible résistivité et une haute transparence dans le visible [72]. Aux conditions ambiantes, il peut cristalliser sous trois structures : la structure hexagonale wurtzite (WZ) (groupe d'espace $P63mc$) qui est la plus stable ; la structure cubique de blende de zinc (ZB) (groupe d'espace $Fm-43m$) et la structure Rocksalt.

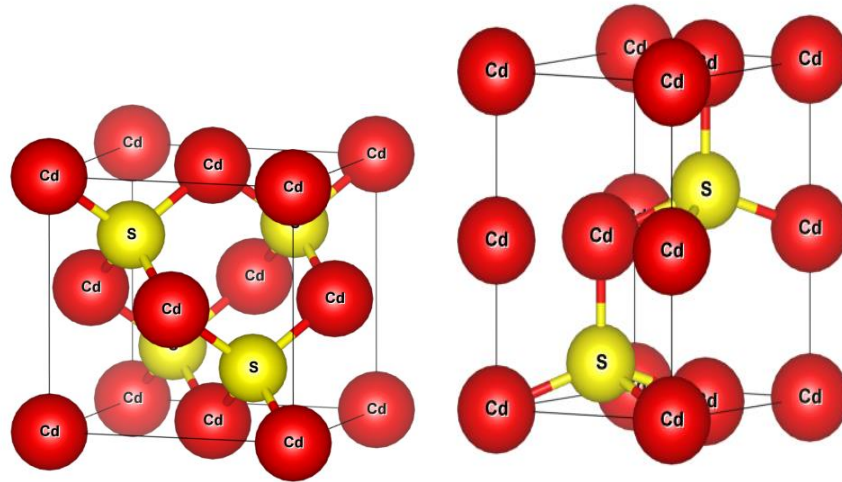


Figure I-9 Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de CdS (créer par VESTA)

Hakima Yahi et al. ont étudié les propriétés électronique et ferromagnétiques du CdS dopé avec différents concentrations de Co et V par la méthode FP-LMTO [30]. La plupart des matériaux étudiés présentent un caractère demi-métallique. *Zhongqiang Suo et al.* ont étudié les effets du dopage au Mn et des lacunes sur les propriétés magnétiques et optiques du CdS par l'approximation GGA+ U [3]. *M.Boudjelal et al.* ont utilisé trois approximations GGA, GGA+ U et GGA+mBj pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques du CdS : Co [31]. Il s'est avéré qu'il s'agissait d'un semi-conducteur ferromagnétique HSC. Les résultats obtenus en font un matériau intéressant pour les applications spintroniques. *D. Aimoche et al.* ont étudié les propriétés structurales, optiques et magnétiques du CdS dopé et co-dopé (Cr, Mn) dans une structure de zinc blende par la FP-LAPW [35]. Les systèmes étudiés sont très intéressants pour des applications optoélectroniques.

Références bibliographiques

- [I.1] Henry Mathieu, Hervé Fanet. Livre. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. 6ème édition.2009.
- [I.2] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz,Gérald Zambelli, Livre, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition ,1999.
- [I.3] N. Servagent, cours de physique Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux
- [I.4] F. Boutakiba, Thèse de doctorat, Polytypisme dans les composés II-VI : Etude de premier principe, Université d'Oran, 2015.
- [I.5]T. Dietl and H. Ohno, Ferromagnetic III–V and II–VI Semiconductors, *New Materials for Spintronics*, 28(2003) 714 - 719.
- [I.6] Sadao Adachi, Livre, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. 2009 John Wiley & Sons, Ltd ISBN : 978-0-470-74369-0.
- [I.7] A. Arnoult, Thèse de doctorat, Dopage par modulation d'hétérostructures de semi-conducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires
- [I.8] S. Dahman, Mémoire de magister, université d'Oran, 2014.
- [I.9] T. Chanier, Thèse de doctorat, Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI. L'Université de Provence,2014.
- [10] B. Saha, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay, *Solid State Commun.* 145 (2008) 33-37.
- [11] A. Svane, N.E. Christensen, A.N. Chantis, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 205205.
- [I.12] Kaifu Qiu, Depeng Qui, Hui Shen. *Materials letters.*198 (2017)23-26.
- [I.13] Zhaoliang Qu, Daining Fang. *Alloys and Compounds.* 682(2016)565-570.
- [I.14] Wu Yang, Ruiqian Guo. *Optics Communications.* 418(2018)46-50.
- [I.15] Luping Zhang, Rui Dong, Zhenyu Zhu, Shurong Wang. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 245(2017)112-121.
- [I.16] X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber, *Nature* 421 (2003) 241–245.
- [I.17]A.Ganguly, S.S.Nath. *Materials Science and Engineering: B.* 255(2020) 114532
- [I.18]Z.Suo, J.Dai, Z .Li, S. Gao, *Results in Physics.* 15(2019)102801.
- [I.19] G.L. Wang, P.P. Yu, J.J. Xu, H.Y. Chen. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 11142–11148.
- [I.20] H.Y. Sun, X.H. Li, Y. Chen, W. Li, F. Li, B.T. Liu, X.Y. Zhang. *Nanotechnology* 19 (2008) 225601–225608.
- [I.21] A.A. Yadav, E.U. Masumdar. *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5394–5399.
- [I.22] A.M. Abdalla, A.M. Ali, M. Al-Jarallah. *Physica B: Condensed Matter.* 550(2018)235-243.
- [I.23] Y. Yao, et al, Exciton states of II-VI tetrapod shaped nanocrystal,3(2013)977-988.

- [I.24] Équipe CEA-CNRS, Ferromagnétisme contrôlé par les porteurs dans les semiconducteurs magnétiques dilués Université Joseph Fourier « Nano physique et semiconducteurs ».
- [I.25] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 63, 75205 (2001).
- [I.26] G. L. Bir, G. E. Pikus, Symmetry and strain-induced effects in semiconductors, Wiley, (1974) and Y. M. Galperin, Introduction to Modern Solid-State Physics, p 451.
- [I.127] Jacek Kossut Jan A. Gaj, Livre, Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. 2010.
- [I.28] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B 63, 195205 (2001).
- [I.29] B. Rerbal. Thèse de doctorat, Etude ab initio des propriétés de transport du semi-conducteur magnétique dilue II-VI a base de manganèse CdMnTe « rôle des surfaces », Université de Tlemcaen.2014.
- [I.30] 2. H. Ohno et al., Phys. Rev. Lett. 68, 2662 (1992)
- [I.31] J. Xie. Magnetism and Magnetic Materials. 322 (2010) 137–141.
- [I.32] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, M. Reddeppa, S.-H. Park. Superlattices and Microstructures. 93(2016) 104-109.
- [I.33] D.E. Aimouch, S. Meskine, R. Hayn, A. Boukortt. Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures. 84 (2016) 401
- [I.34] A. Luque, A. Mart, Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels, Phys. Rev. Lett. 78 (26) (1997) 5014–5017.
- [I.35] S.F. Rabbani, I.B. Shameem Banu. Computational Materials Science 101 (2015) 281–286.
- [I.36] D.A. Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy. Applied Surface Science. 258(2012) 5206-5011.
- [I.37] H.Yahi and A. Meddour. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 401(2016)116-123.
- [I.38] M.Boudjelal, A.Belfedal, B.Bouadjemi, T.Lantri,R.Bentata, M.Batouche, R.Khenata.Chinese Journal of Physics. 61(2019)155-165.
- [I.39] D.Saikia, J. Jami, J.P.Borah. Physica B: Condensed Matter. 565(2019)25-32.
- [I.40] G. Giribabu, G. Murali, D. Amaranatha Reddy, S. Sambasiv, R.P. Vijayalakshmi, Materials Letters. 126 (2014) 119.
- [I.41] Boubekri Hani, Thèse de doctorat, Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photo-conversion, Université de Annaba,2013.
- [I.42] Bo Kong, Ti-Xian Zeng, Yong-Gang Wu, Zhi-Jian Fu, Zhu-Wen Zhou. Computational Materials Science 142 (2018) 14–24.

- [I.43] A.G. El Hachimi¹, H. Zaari, A. Benyoussef¹, M. El Yadari, A. El Kenz, *Journal of rare earths*, Vol. 32, No. 8, Aug. 2014, P. 715
- [I.44] B. Poornaprakash, P.T.Poojitha, U.Chalapathi, K.Subramanyam, Si-HyunPark. *J. Physica E*. 83 (2016) 180-185.
- [I.45] B. Poornaprakash, P. T. Poojitha, U. Chalapathi, Si-Hyun Park. *Materials Letters*.181(2016) 227–230.
- [I.46] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, M. Reddeppa, S.-H. Park. *Superlattices and Microstructures*. 93(2016) 104-109.
- [I.47] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, Mirgender Kumar, S.V. Prabhakar Vattikuti, B Rajitha, P.T. Poojitha, Si-Hyun Park, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121 (2021) 105395
- [I.48] Q. Mahmood, G. Murtaza, R. Ahmad, T. Hussain, I.G. Will. *Current Applied Physics*. 16 (2016) 361-370.
- [I.49] Sanjeev Kumar , C. L. Chen, C. L. Dong, Y. K. Ho, J.F.Lee , T. S. Chan, R.Thangave, T. K. Chen, B. H. Mok, S. M.Rao, M. K. Wu. *Journal of Alloys and Compounds*. 554(2013)357-362.
- [I.50] Q .Mahmood,S.M. Alay-e-Abbes, M.Hassan,N.A.Noor.*All andComp*. 688(2016)899 907.
- [I.51] R.Nouri, R.Belkacemi, M. I. Ziane, S.Ghemid, R. Chemam, H.Meradji. *Optik*. 168(2018)901-912.
- [I.52] Yifei Chen, Wenbo Mi, Jinfeng Yang, Qinggong Song, Huiyu Yan, Tong Wei, Yanrui Guo. *Solid State Communications*.205(2015)9-13.
- [I.53] D.Saikia, RD.Raland, J.P.Borah.*Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructuraes*. 83(2016)56-63.
- [I.54] Virpal, Anita Hastir, Sandeep Sharma, Ravi Chand Singh, *Applied Surface Science* 372 (2016) 57–62.
- [I.55] G. S. Harish, P. Sreedhara Reddy.*Physica B: Condensed Matt*. 473(2015)48-53.
- [I.56] H.Absike, H. Labrim, B. Hartiti, K.Douhou, H.Ez-Zahraouy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.132(2019)10-17.
- [I.57] Hina Naz, Rai Nauman Ali, Xingqun Zhu, Bin Xiang. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructuraes*. 100(2018)1-6.
- [I.58] S. Prasanth, P. Irshad, D. Rithesh Raj, T. V. Vineeshkumar, R. Philip, C. Sudarsankumar. *Journal of Luminescence* 166(2015)167–175.
- [I.59] Z.-H. Yin, J.-M. Zhang. *Physics Letters A*. 380 (2016) 2796–2802.
- [I.60] W. Zhao, Z. Wei, L. Zhang, X. Wu, X. Wang, J. Jiang. *Journal of Alloys and Compounds*. 698(2017)754-760

- [I.61] S. Sambasivam, D.P. Joseph, J.G. Lin, C. Venkateswaran. *Solid State Chemistry* 182(2009) 2598–2601.
- [I.62] B. Poornaprakash, D. Amaranatha Reddy, G. Murali, N. Madhusudhana Rao, R. P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy. *Alloys and Compounds*. 577 (2013) 79–85.
- [I.63] D.A. Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy. *Solid State communication*. 152(2012)596-602.
- [I.64] Palvinder Kaur, S. Kumar, A. Singh, C.L. Chen, C.L. Dong, T.S. Chen, K.P. Lee, C. Srivastava, S.M. Rao, M. K. Wu. *Superlattices and Microstructures*. 83(2015) 785-795.
- [I.65] Virpal, Jitender Kumar, R. Thangaraj, Sandeep Sharma, Ravi Chand Singh *Applied Surface Science*. 416(2017)296-301
- [I.66] D. Amaranatha Reddy, A. Divya, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy, *Physica B: Condensed Matter*. 406 (2011) 1944–11949
- [I.67] N.A. Vlasenko, P.F. Oleksenko, M.A. Mukhlyo, Z.L. Denisova, L.I. Veligura, *Ann. Phys. Berl*. 525 (2013) 889–905.
- [I.68] D.A. Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy. *Applied Surface Science*. 258(2012) 5206-5011.
- [I.69] D.A. Reddy, G. Murali, C. Liu, R.P. Vijayalakshmi, B.K. Reddy. *Ceramics International*. 40(2014)1279-1288.
- [I.70] D. Amaranatha Reddy, S. Sambasivam, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, Y. Aparna, B. K. Reddy, J. L. Rao. *Journal of Alloys and Compounds*. 537(2012)208-215.
- [I.71] K. Subramanyam, N. Sreelekha, D. Amarantha Reddy, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi. *Superlattices and Microstructures*. 82(2015)207-218
- [I.72] M. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, D. Varshney, I. Ameri. *Acta Physica Polonica A*. 125 (2014) 1110
- [I.73] C. Feng, Z. Chen, J. Jing, M. Sun, H. Tong, J. Hou. *Physica B: Condensed Matter*. 594(2020)412-363.
- [I.74] Yandong Ma, Ying Dai, B. Huang. *Computational Materials Science*. 50(2011)1661-1666.
- [I.75] S. Alhamadi, H. Jung, S. Kwon, H. Park, J. J. Shim, M. H. Cho, M. Lee, J. Su Kim, W. K. Kim. *Thin Solid Films*. 660 (2018) 207-212.
- [I.76] T. Sivaraman, V. Narasimhan, V. S. Nagarethinam, A. R. Balu. *Progress in Natural Science: Materials International*. 25 (2015) 392-398.
- [I.77] N. A. Efremov and S. I. Pokutnii, *Soviet. Phys. Solid. State*, 32, 955 (1990).
- [I.78] C. J. A. Monty, *Nanomaterials The state of the art*. Simap Font. Romeu, France p.1.13,

Résultats et discussions

II.1. Description des calculs *ab-initio*

Pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS et CdS dopé et co-dopé avec des métaux de transitions et terres rares, on a effectué un calcul *ab-initio* qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentés dans le code Wien2K [2], en utilisant pour le calcul du terme d'échange et de corrélation les approximations GGA [3] et GGA+ U [4].

Nous utilisons une structure cubique zinc blende pour les deux composé ZnS et CdS avec l'approche par super-cellule, cette méthode consiste à multiplier la maille élémentaire par des nombres entiers dans toutes les directions d'espace (x, y, z) [5]. Dans notre cas, nous allons multiplier par $(2 \times 2 \times 2)$ pour l'obtention de 32 atomes : 16 atomes de Zn (Cd) et 16 atomes de S.

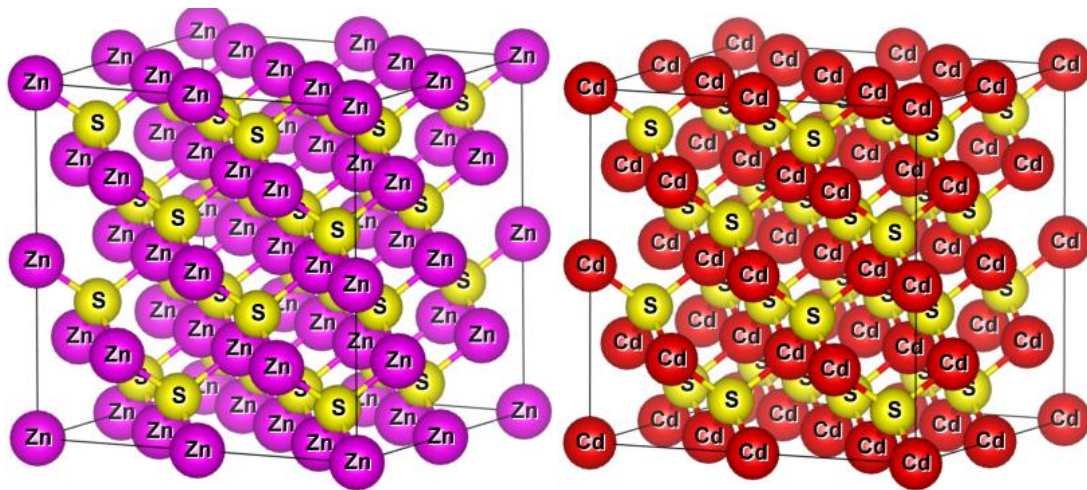


Figure II-1 Structure cristallines de ZnS et CdS (Supercell 32 atomes créer par VIESTA).

Dans la méthode FP-LAPW, deux paramètres sont essentiels pour bien décrire nos systèmes. Le premier paramètre est le RK_{max} ; il représente le produit entre le rayon muffin tin moyen Rmt et le module du vecteur d'ondes maximum des ondes planes $Kmax$: $(Rmt \times Kmax)$. [6]

$$K_{max} = G_{max} + k \quad (\text{E.1})$$

Où G_{max} est la valeur maximale du module de vecteur du réseau réciproque. \vec{k} représente un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin.

Le choix des rayons muffin-tin Rmt est fait de telle façon que la région interstitielle entre les sphères atomiques soit le plus petit possible. Cela assure une convergence très rapide. Le choix des Rmt dépend de la nature des atomes utilisés et de la structure cristalline du système étudié.

Le second paramètre important pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde est le nombre \vec{k} des points utilisés pour l'intégration de la première zone de Brillouin. Cela consiste à utiliser les opérations de symétrie dans la première zone de Brillouin, en donnant un nombre de points bien définis pour diminuer le nombre d'intégral nécessaire pour le calcul des quantités physiques tels que la densité électronique, l'énergie totale et d'autres quantités nécessaires. Selon la théorie de Bloch : toutes les propriétés des systèmes seront donc étudiées dans cette zone puis étendues au système. [7]

Nous avons effectué un nombre énorme de tests de convergence sur une large gamme de systèmes afin de déterminer le paramètre RK_{max} et le nombre des \vec{k} points. Le Tableau (II.1) présente toutes les données d'entrée dans chaque calcul : les différentes valeurs des R_{mt} utilisées, la grille des \vec{k} points dans la zone de Brillouin irréductible, le RK_{max} , le G_{max} ainsi que le rayon de coupure l_{max} .

Tableau II.1 Les données d'entrée dans chaque calcul (cas du dopage)

Système	Atomes	R_{mt} (a.u)	RK_{max}	Grille \vec{k}	\vec{k} Points	G_{max}	l_{max}
ZnS	Zn S	2.00 1.80	7	$5 \times 5 \times 5$	125	14	10
CdS	Cd S	2.3 1.80	7	$5 \times 5 \times 5$	125	14	10
ZnS dopé MT	Cr Mn Co	2.00 1.60 2.00	7	$5 \times 5 \times 5$	125	14	10
ZnS dopé TR	Sm Eu Gd Er	2.5 2.5 2.5 2.5	7	$5 \times 5 \times 5$	125	14	10

II.2. Partie 1

Dopage de ZnS avec métaux de transition et métaux de terres rares

II.2.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet du dopage par des métaux de transition (MT) qui sont le Chrome Cr, le Manganèse Mn et le Cobalt Co, et par des métaux terres rares (TR : Samarium Sm, Europium Eu et Gadolinium Gd et aussi Erbium Er) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS, en faisant une comparaison entre les effets des dopants MT et RE. Le sulfure de zinc cristallise dans les deux structures zinc-blende et wurtzite. Dans ce travail nous avons opté pour la structure zinc-blende en raison du fait qu'elle est utilisée en littérature. Sur une super-cellule de 32 atomes, le dopage s'effectue par la substitution de deux cations de Zn par ions magnétiques (MT ou RE) ce qui correspond à une concentration de $x=12.5\%$.

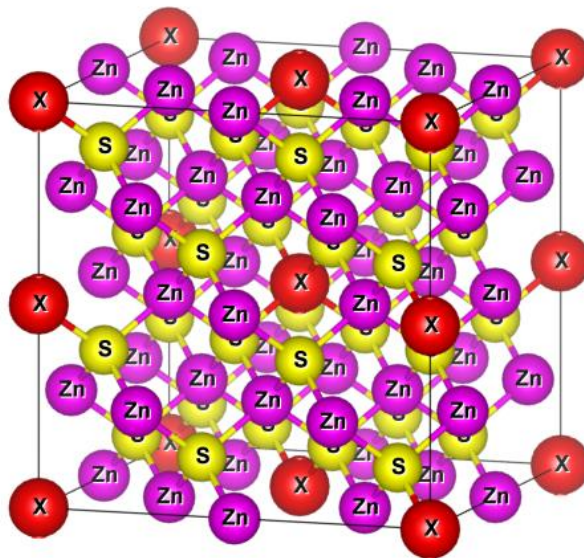


Figure II-2 Représentation graphique de la super-cellule de ZnS dopé par MT (X= Cr, Mn et Co) ou RE (X= Sm, Eu, Gd et Er) dans la phase cubique.

II.2.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont déterminées par l'optimisation du paramètre de maille. Puisqu'on utilise une structure cubique, cela se fait juste par l'optimisation du volume ou bien le facteur c/a à l'aide de l'équation de Murnaghan [8] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B'-1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (\text{E.2})$$

E est l'énergie totale, E_0 est l'énergie de l'état fondamental, B le module de compression et B' la dérivée première du module de compression, V le volume de la maille et V_0 le volume initial de la maille.

Le module de compressibilité :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{E.3})$$

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B(V) = E_0 + \frac{B}{B(B'-1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B_0} (V - V_0) \quad (\text{E.4})$$

Ce processus nous permet d'avoir un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre versus le volume de la maille élémentaire.

Les paramètres structuraux des systèmes dopés sont optimisés dans deux phases : la phase Ferromagnétique (FM) où les spins des ions magnétiques ont une direction parallèle ($\uparrow\uparrow$) et la phase Antiferromagnétique (AFM) où les spins des ions magnétiques ont une direction antiparallèle ($\uparrow\downarrow$). Cela nous aide à identifier la phase magnétique la plus stable.

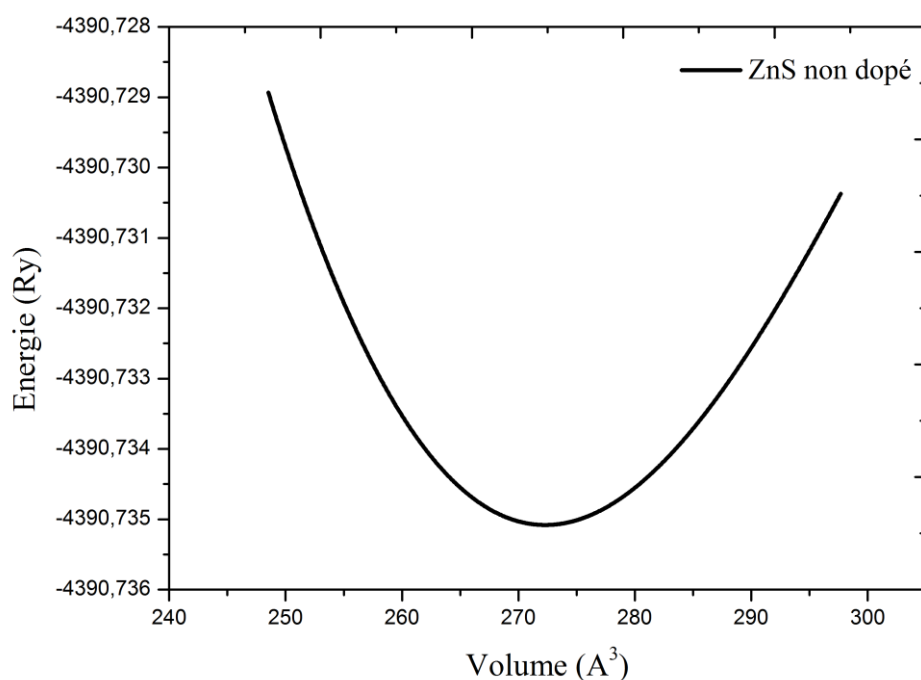


Figure II-3 Variation de l'énergie totale du ZnS non dopé en fonction du volume.

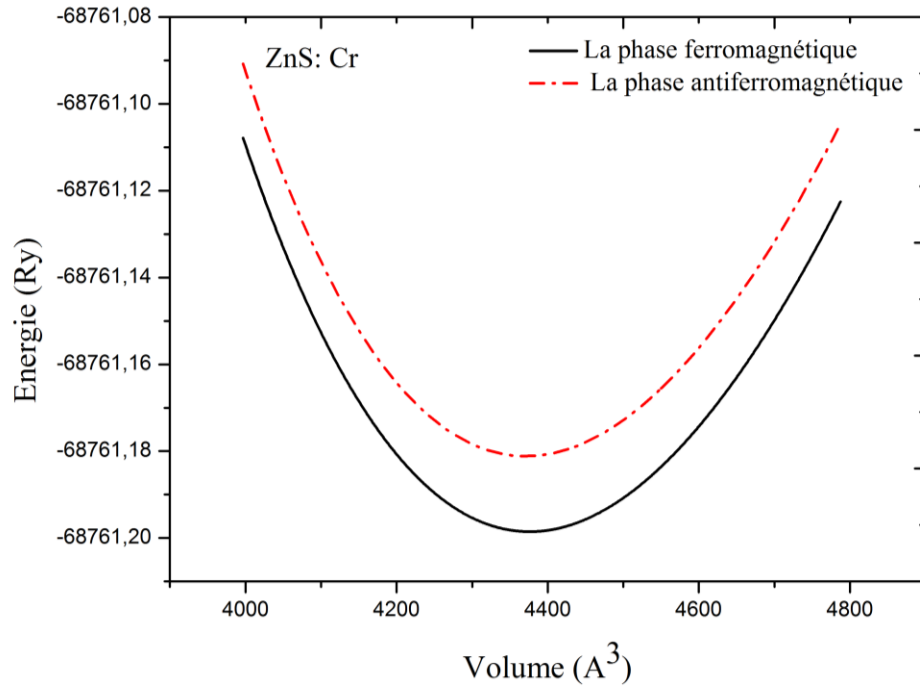


Figure II-4 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Cr en fonction du volume.

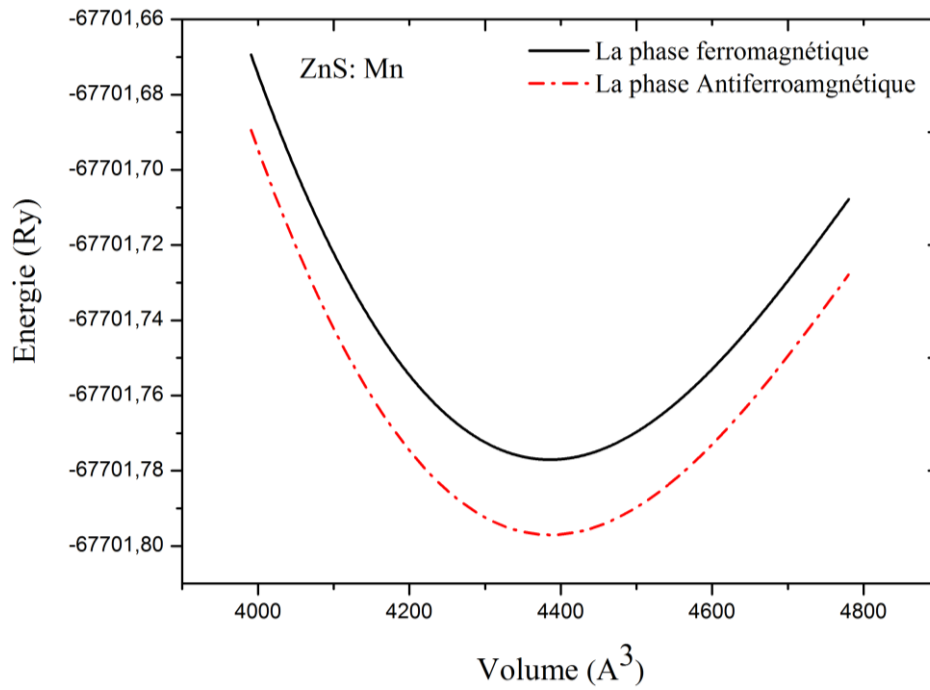


Figure II-5 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Mn en fonction du volume.

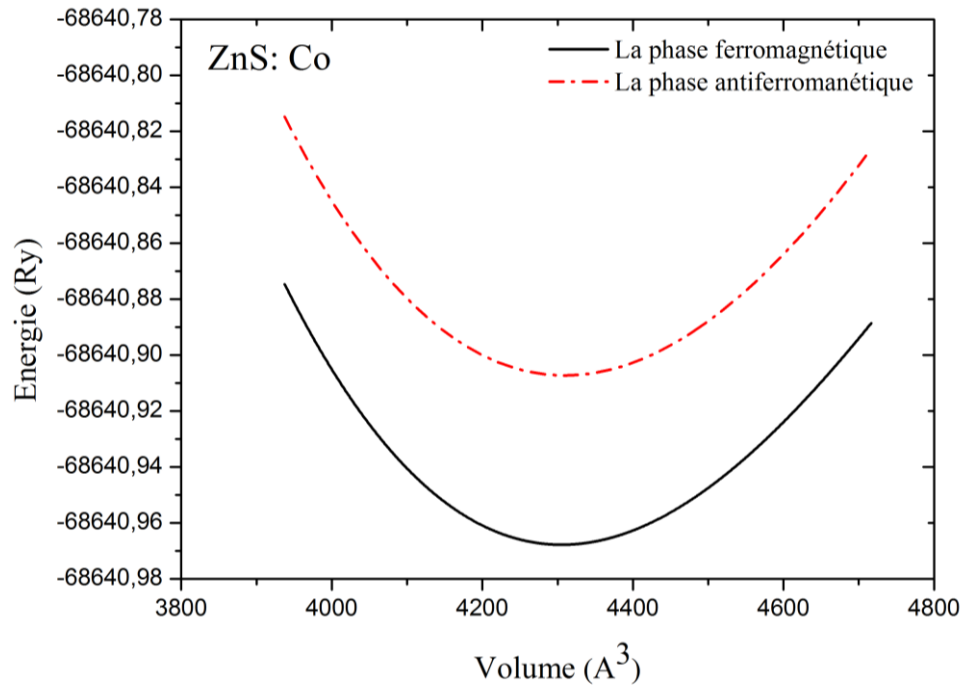


Figure II-6 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Co en fonction du volume.

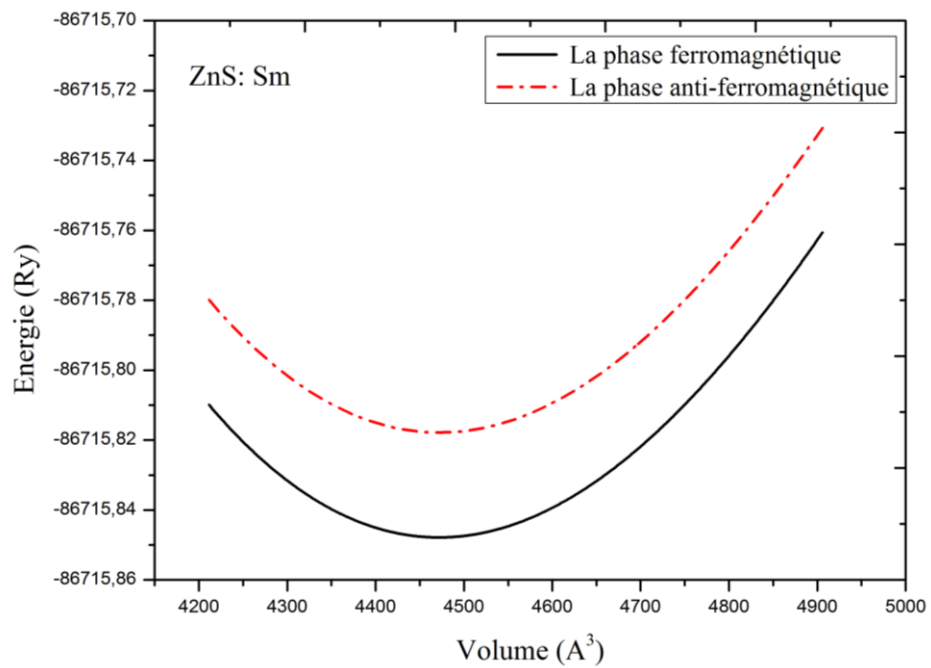


Figure II-7 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Sm en fonction du volume.

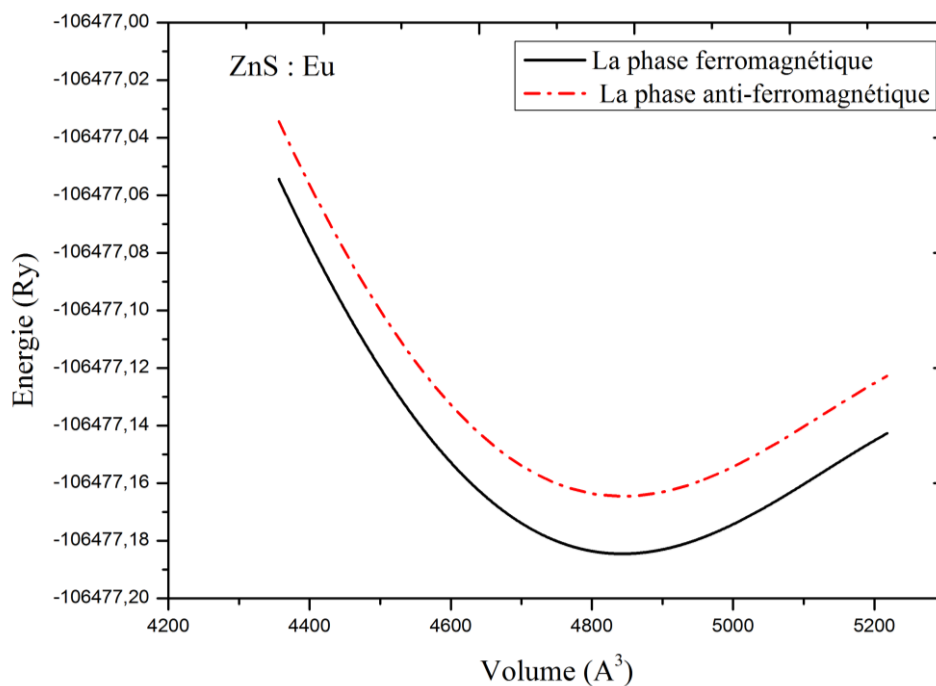


Figure II-8 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Eu en fonction du volume.

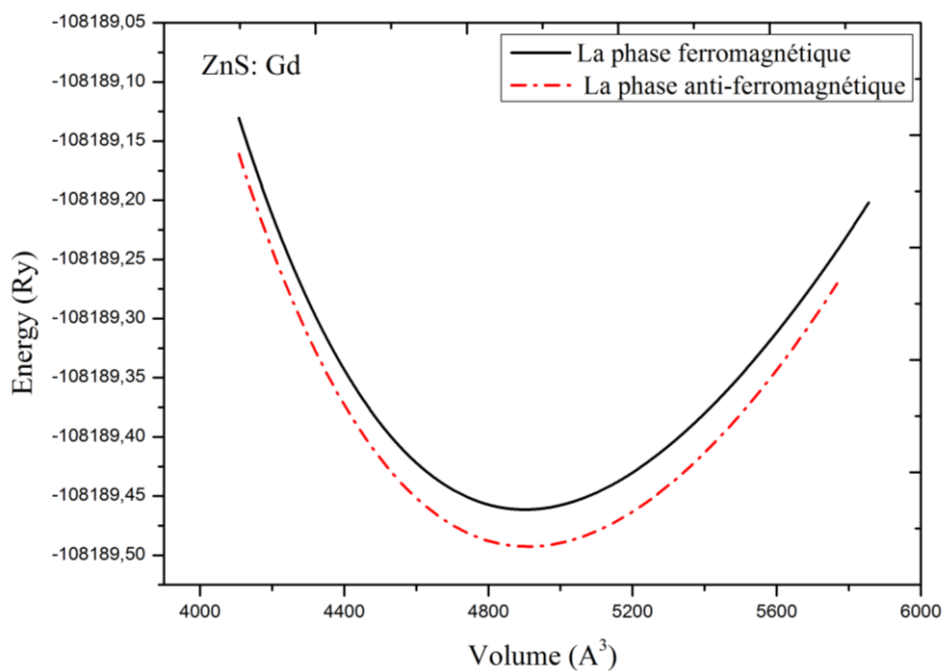


Figure II-9 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Gd en fonction du volume.

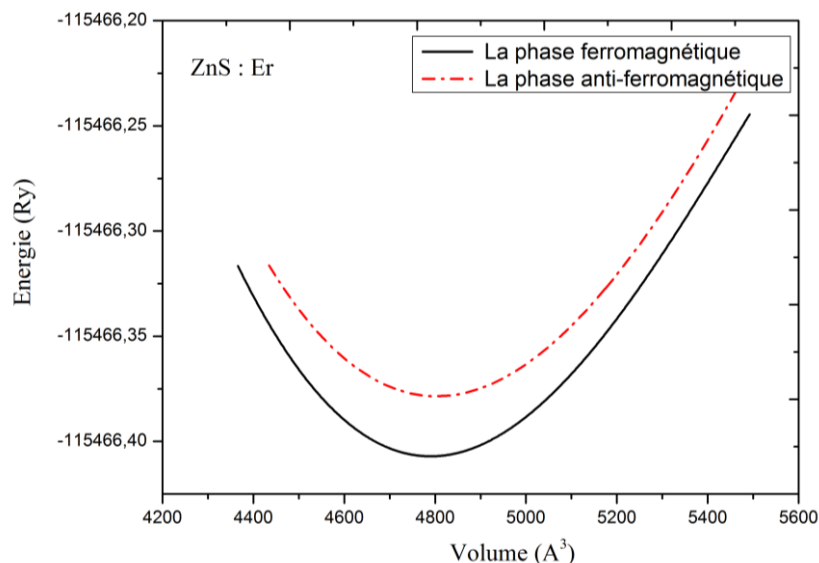


Figure II-10 Variation de l'énergie totale du ZnS dopé Er en fonction du volume.

Le minimum de la courbe de variation de l'énergie totale correspond au paramètre de maille « a ». Tous les paramètres structuraux : le paramètre de la maille a, B le module de compressibilité et sa dérivée B', de notre travail et d'autres travaux expérimentaux et théoriques sont présentés sur le ci-dessous.

Tableau II.2 Le paramètre de la maille a, B le module de compressibilité et sa dérivée B' de notre travail et d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Système		a(Å°)	B(GPa)	B'
ZnS				
Nos calculs		5.45	89.22	5.14
Exp Réf [9]	(GGA-PBE)	5.40	76.9	3.88
ThéoRéf[10,11]		5.31, 5.41	87.31	
ZnS dopé Cr				
Nos calculs		5.4396	71.7503	5,427
Exp Réf[12]	(GGA-PBE)	5.387		
ThéoRéf[13,14]		5.545,		
ZnS dopé Mn				
Nos calculs		5.4571	69.8792	5.9165
Exp Réf[12]	(GGA-PBE)	5.380		
ThéoRéf[13,15]		5.47, 5.32		
ZnS dopé Co				
Nos calculs		5.423	71.4606	5.3976
Exp Réf [16]	(GGA-PBE)	5.39		
Théo Réf [17]		5.44		
ZnS dopé Sm			61.7737	5.8901

Nos calculs Exp Réf [-] Théo Réf [-]	(GGA- PBE)	5.5658 - -		
ZnS dopé Eu Nos calculs Exp Réf [-] Théo Réf [-]	(GGA- PBE)	5.6458 - -	55.0619	6.3814
ZnS dopé Gd Nos calculs Exp Réf [18] Théo Réf[-]	(GGA- PBE)	5.6566 5.359 -	58.6306	5.0015
ZnS dopé Er Nos calculs Exp Réf [16] Théo Réf [-]		5.62 5.36 -	58.6653	3.9615

Il est bien connu que l'approximation GGA surestime le paramètre de maille [9]. Notre paramètre de la maille calculé du ZnS non dopé est plus grand de 4 % du paramètre de maille obtenu expérimentalement [10], en conséquence la valeur du module de compressibilité obtenu est sous-estimée d'environ 9 %. La comparaison de nos calculs avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux [11] (voir Tableau II.2) montre que nos résultats s'accordent favorablement avec les autres travaux.

De plus, le paramètre de maille augmente par le dopage avec Cr et Mn et diminue par le dopage avec Co. La variation du paramètre de la maille dépend probablement du rayon ionique de chaque atome Cr^{+2} (0.63 \AA) [12] et Mn^{+2} (0.83 \AA) [15] qui sont plus larges que celui du Zn^{+2} (0.74 \AA) [16] et du Co^{+2} (0.58 \AA) [16].

Dans le cas du dopage avec métaux de terre rare, le paramètre de la maille de tous les systèmes (ZnS : TR) est plus grand que celui du ZnS non dopé et ZnS dopé par métaux de transition à cause des rayons ioniques de terre rare (Sm (0.95 \AA) [19] Eu (0.94 \AA) [20], Gd (0.93 \AA) [21] et Er (0.88 \AA) [16].

La figure II.11 nous montre bien le changement du paramètre de maille avec le dopage par des métaux de transition (MT) et terre rare (TR).

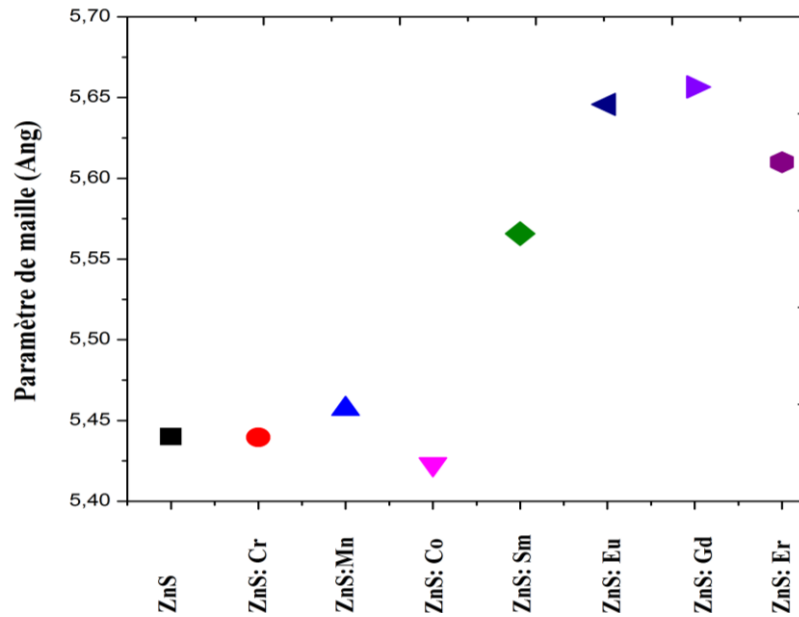


Figure II-11 Paramètre de maille optimisé.

II.2.3. Propriétés électroniques

II.2.3.1. Structure de bande et densité d'état totale

Dans la matière condensée, l'électron ne peut prendre que des valeurs d'énergie bien connues à l'intérieur du système étudié. Ces valeurs sont comprises dans des intervalles formant des bandes. Deux bandes d'énergies permises (une bande de conduction (CB) et une bande de valence (VB)) où l'électron se déplace facilement et qui sont séparées par une bande interdite « le gap ». La modélisation de ces valeurs d'énergie est connue par la théorie des bandes.

La structure de bandes nous permet d'avoir des informations sur la nature du gap étudié 'gap direct ou gap indirect' et sa valeur qui définit le type des matériaux étudiés : un isolant (le gap >4 eV), un métal (le gap ~ 0 eV) ou un semi-conducteur.

La densité d'état DOS définit le nombre des états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale TDOS nous permet d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique du système étudié [8].

La structure de bandes et la densité d'états électronique de chaque matériau sont calculées par l'approximation GGA+ U , où U est le paramètre d'Hubbard. Le choix du paramètre d'Hubbard utilisé pour chaque matériau dépend des travaux théoriques précédents. On prend $U= 4$ eV [15] [17] pour les métaux de transition et $U= 8$ eV [22] [23] pour les terres rares.

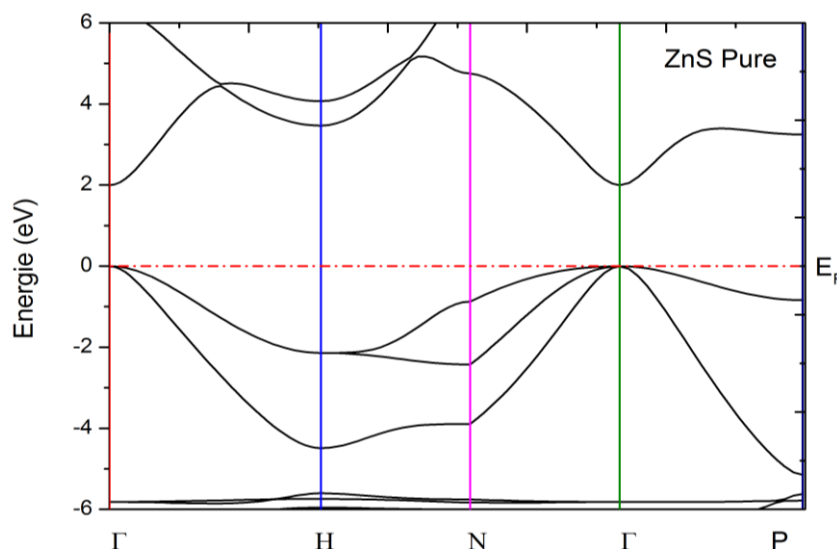


Figure II-12 Structure de bande de ZnS pure.

Les structures de bandes électroniques et les densités des états électroniques totaux (TDOS) du ZnS dopés par métaux de transition ZnS : MT et du ZnS dopé par des terres rares ZnS : RE calculés par l'approximation GGA+ U pour spin up et spin down sont présentées par les figures (II.13) à (II.19).

On remarque que pour nos systèmes étudiés ZnS : MT et ZnS : Eu que le maximum de la bande de valence (MBV) est situé au point Γ , et le minimum la bande de conduction (MBC) est situé au point Γ , ce qui entraîne à dire qu'ils appartiennent aux semi-conducteurs à gap direct. Le gap direct est un bon caractère pour avoir des bonnes propriétés optiques. Cependant, pour le ZnS dopé avec Sm, Gd et Er, on voit un caractère demi-métallique. Pour le ZnS dopé Sm, on voit un chevauchement entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans la direction spin up, ce qui montre le caractère métallique et un caractère semi-conducteur dans la direction spin down avec un gap 1.86 eV. Le minimum de la bande de conduction (MCB) se situe au point Γ et le maximum de la bande de valence (MVB) se situe au point H, cela signifie que le system ZnS dopé Sm a un gap indirect. Pour le ZnS dopé Gd ou Er, on voit le caractère métallique dans la direction spin down et semi-conducteur dans la direction spin up avec un gap de 1.85 eV et 1.88 eV, respectivement. Les deux systèmes ont un gap indirect où le minimum de la bande de conduction (MCB) se situe au point H et le maximum de la bande de valence (MVB) se situé Γ . Le caractère demi-métallique montre que ZnS dopé avec ions terre rare excepte ZnS : Eu sont des bons candidats pour les applications dans le domaine de la spintronique.

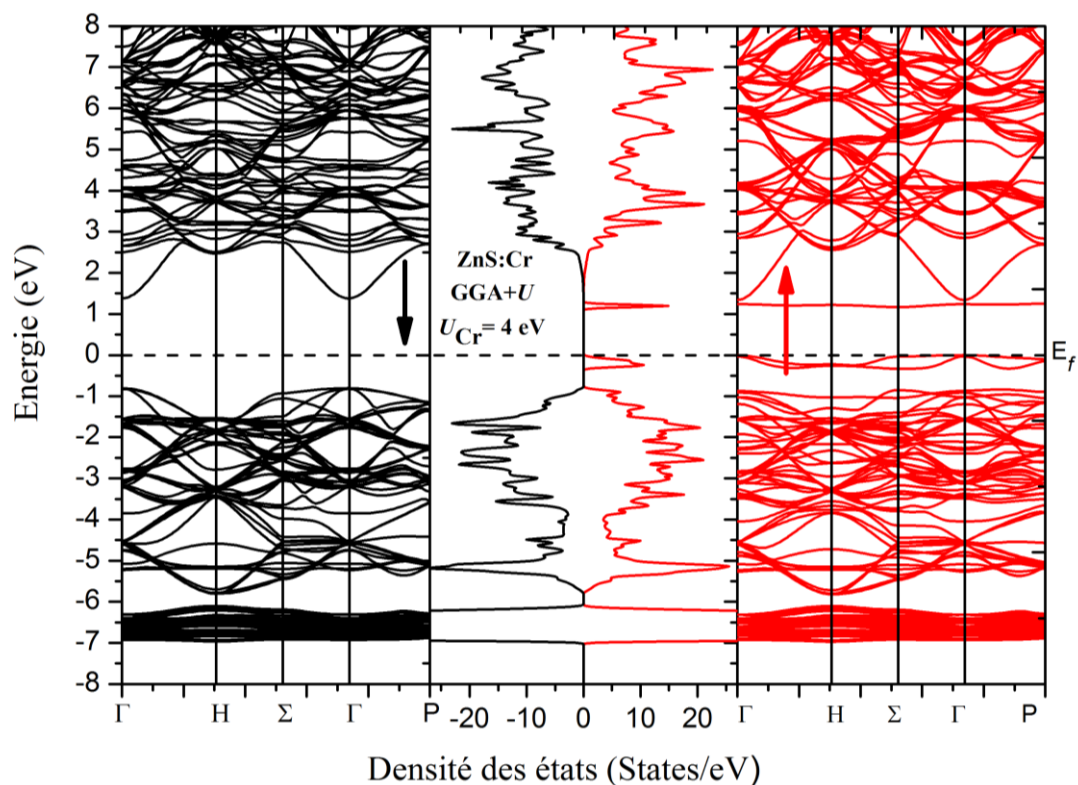


Figure II-13 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Cr par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

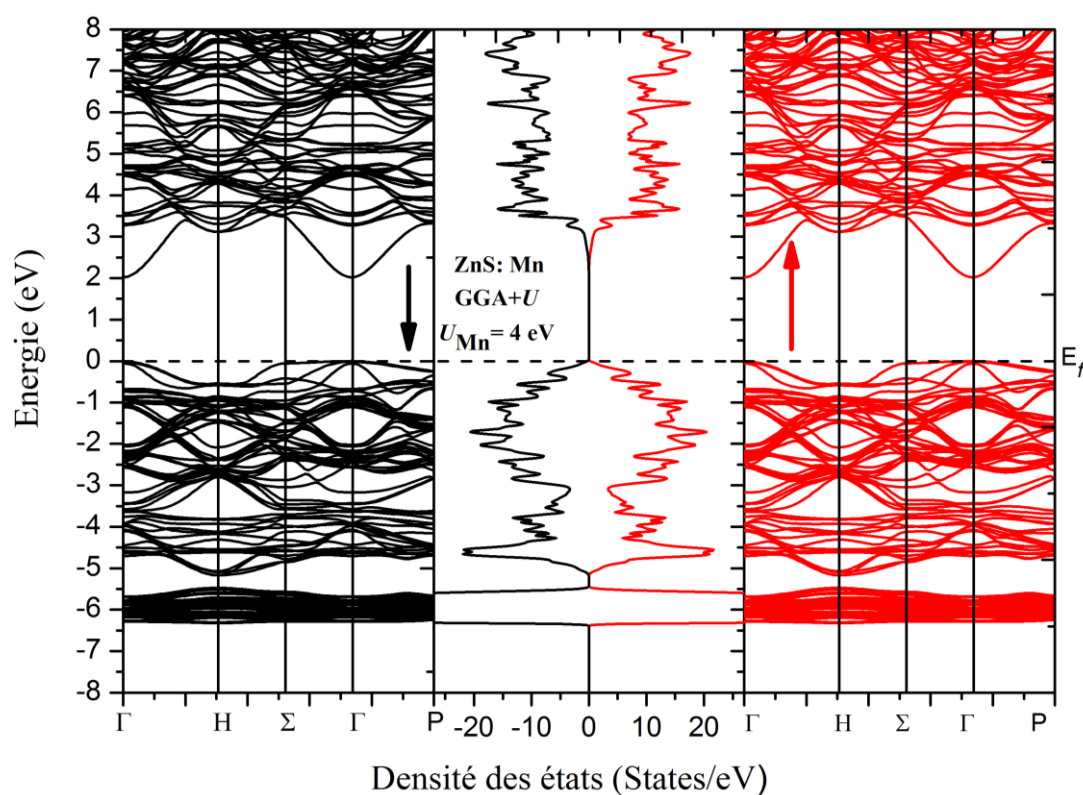


Figure II-14 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

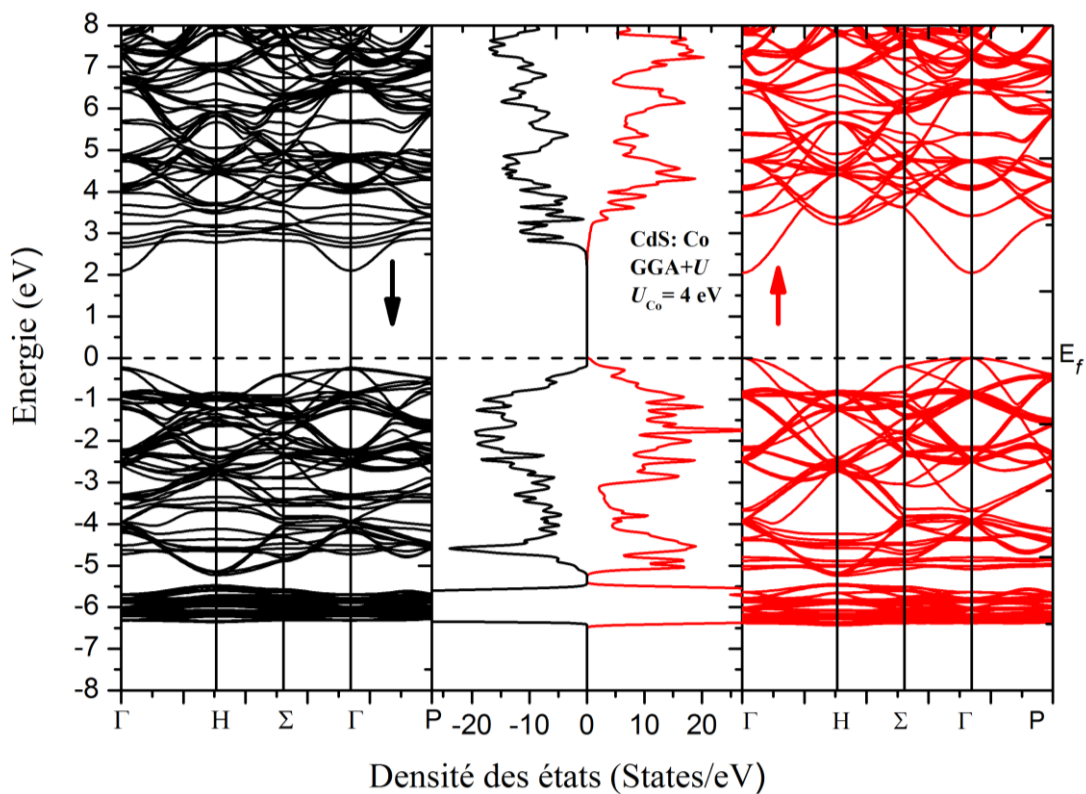


Figure II-15 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Co par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

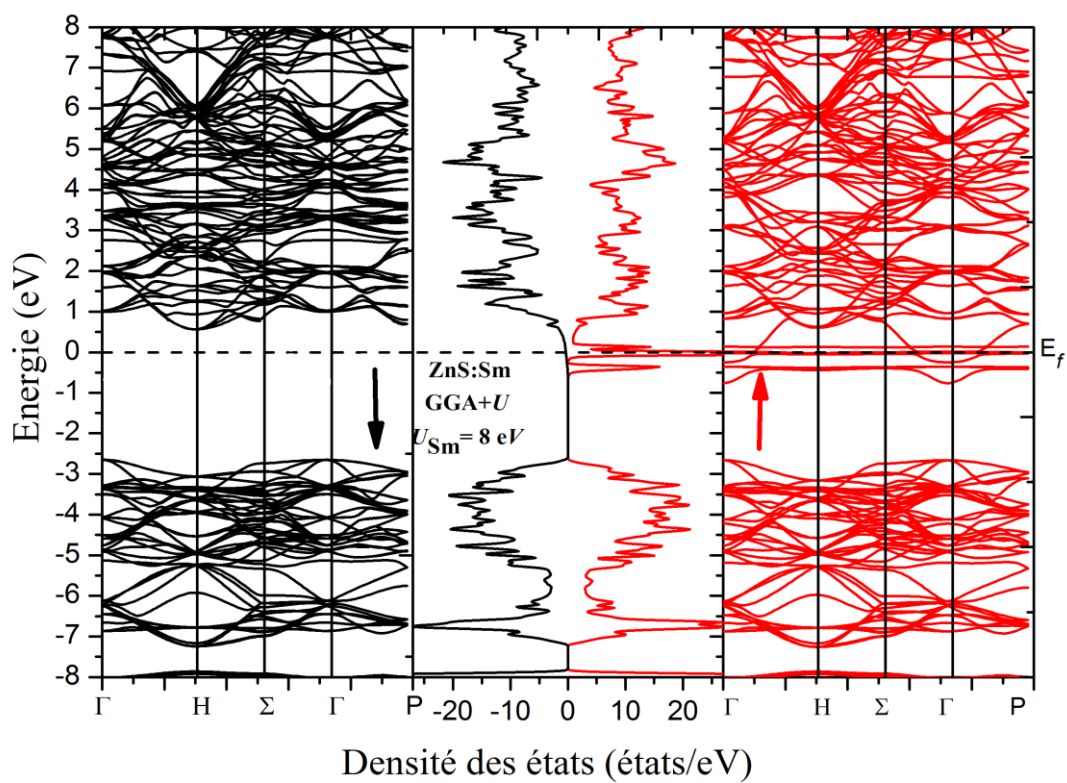


Figure II-16 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Sm par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

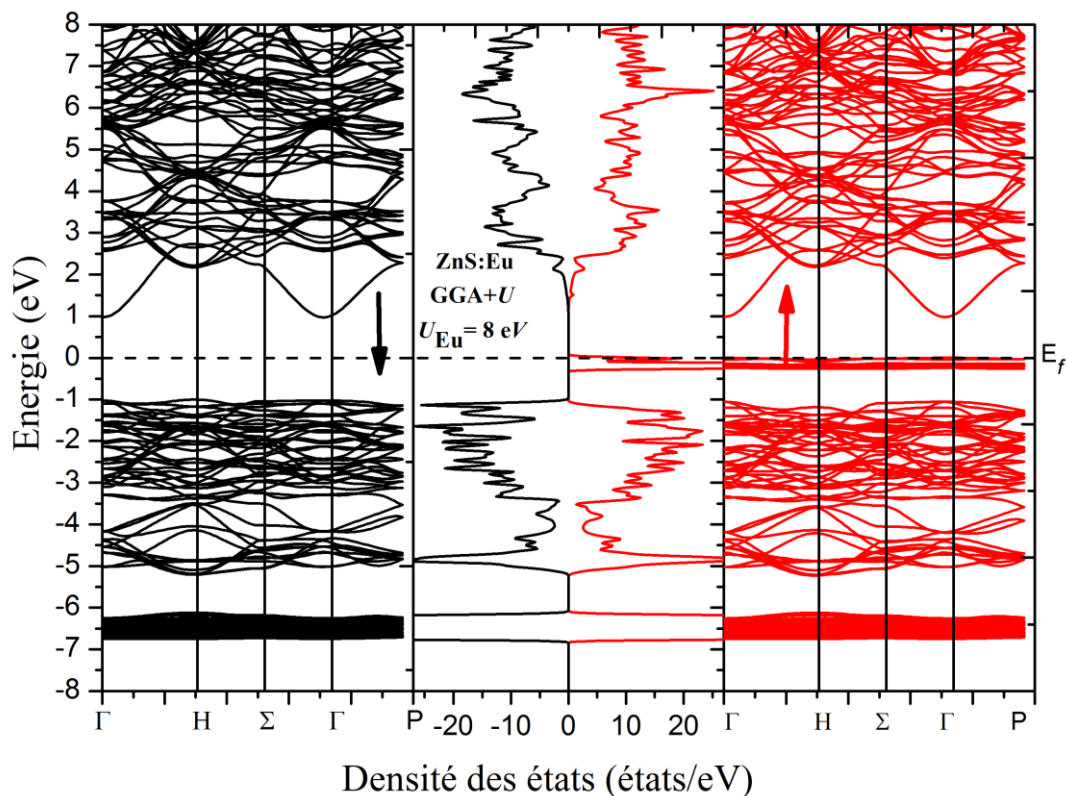


Figure II-17 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Eu par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down

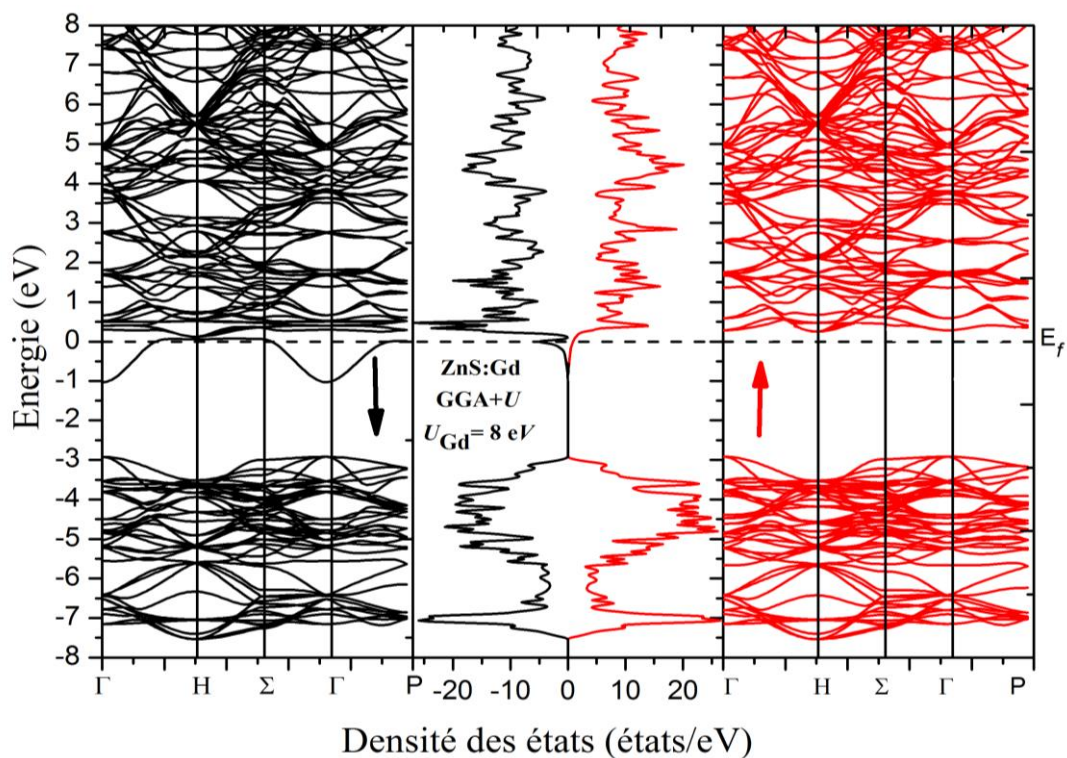


Figure II-18 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

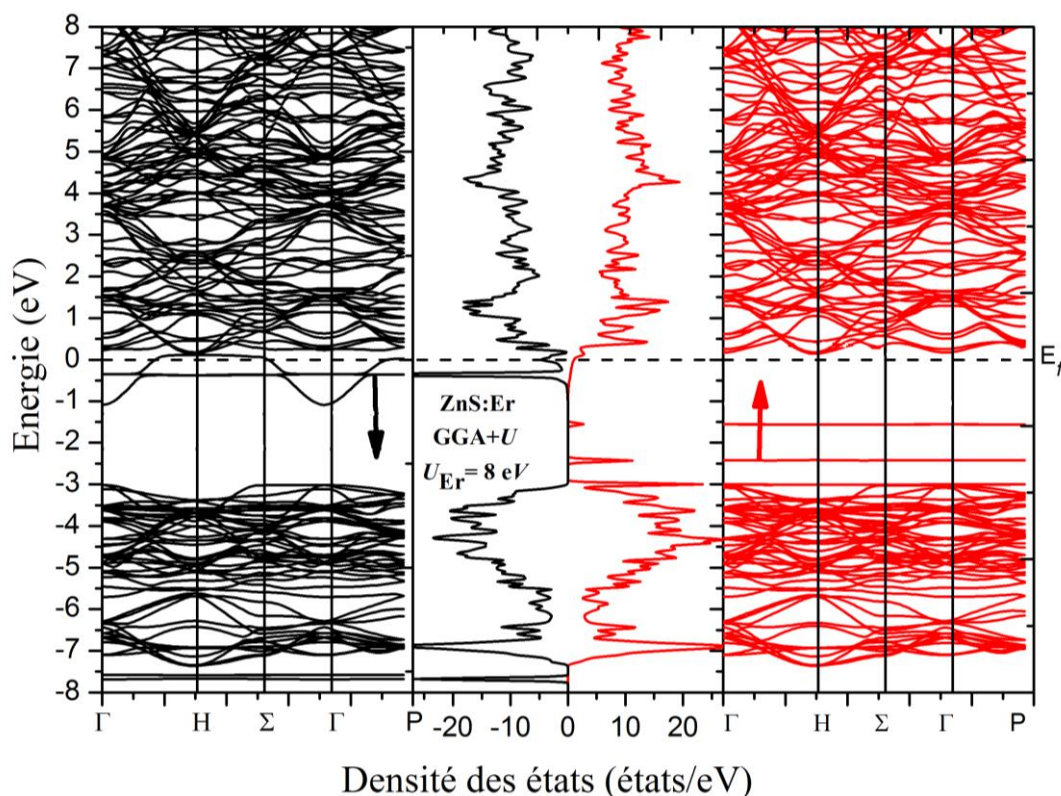


Figure II-19 Structure de bande et la densité des états total TDOS de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

Tous nos gaps sont en bon accord avec les valeurs théoriques précédentes (voir Tableau (II.3)) ; mais inférieure aux valeurs expérimentales [16, 19, 20, 21]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Tableau II.3 Les valeurs des gaps calculés en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes.

Composé	$E_{G_{up}}$ (eV)		$E_{G_{down}}$ (eV)		Autres résultats Théo/ Expé (eV)
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	
ZnS pure	2.00	-	-	-	3.78 ^a , 1.81 ^b , 2.03 ^c
ZnS : Cr	0.35	0.72	2.127	2.341	4.030 ^d , 0.548 ^e , 2.2 ^f
ZnS: Mn	1.59	2.021	1.59	2.021	3.97 ^d .1.89 ^g , 2.085 ^f
ZnS: Co	1.18	2.048	1.80	2.315	3.83 ^a , 3.78 ^h
ZnS : Sm	-	1.86	-	-	3.68 ^a

ZnS : Eu	-	0.98		1.973	-
ZnS : Gd	-	1.85	-	-	4.046-4.086 ⁱ
ZnS : Er		-	-	1.88	3.45 ^j

- a. Travail experimental Réf [19]
- b. Travail théorique Réf [10]
- c. Travail théorique Réf [11]
- d. Travail experimental Réf [12]
- e. Travail théorique Réf [24]
- f. Travail théorique Réf [14]
- g. Travail théorique Réf [15]
- h. Travail experimental Réf [25]
- i. Travail experimental Réf [18]
- j. Travail experimental Réf [16]

II.2.3.2 Densité d'états partielle

Pour comprendre la nature des liaisons chimiques entre les atomes des matériaux étudiés et les propriétés du transport électronique. On doit projeter la densité des états partiels PDOS. Figure II-20. Présente les densités d'états totale et partielle du ZnS pure obtenu par l'approximation GGA. La densité d'état des bandes de valence et de conduction pour le ZnS est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct de 2 eV. La densité d'états partielle de ce composé montre que les contributions des états *p* des atomes S sont dominantes dans la zone proche du maximum de la bande de valence (MBV) avec une légère contribution des états *p* et *d* du zinc. La bande de conduction est constituée essentiellement des états *s*-Zn et une petite contribution des états *s* et *p* de l'atome S.

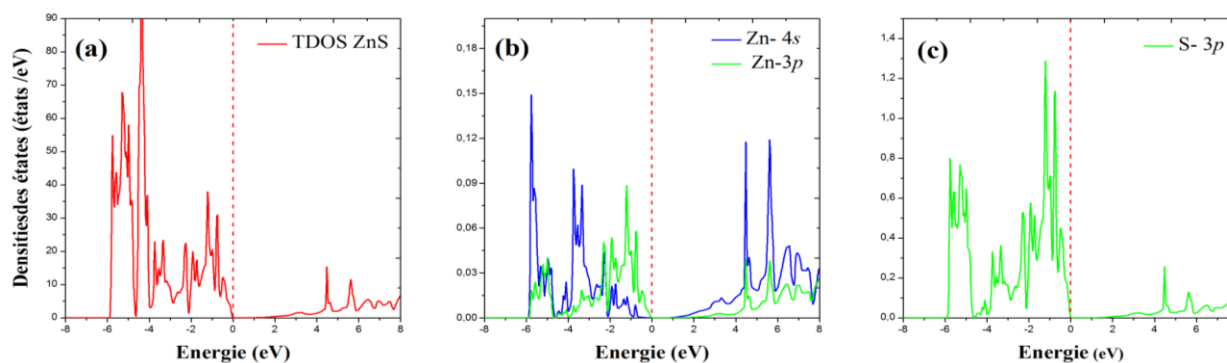


Figure II-20 Les densités d'état total et partiel du ZnS pure obtenu par l'approximation GGA.

L'effet du dopage par métaux de transition et terre rares est bien caractérisé par la forte contribution des états MT-3*d* des métaux de transition et les états RE -4*f* des métaux de terre rare autour du niveau de Fermi. Les figures (II-21. à II-27) illustrent les densités d'états partiels PDOS de chaque composé ZnS : MT (MT= Cr, Mn et Co) et ZnS : RE (RE=Sm, Eu et Gd) obtenu par l'approximation GGA+*U*.

On néglige certains états partiels car leurs contributions sont très faibles par rapport à ceux représentés, en plus les états profonds. Le plus important dans cette étude est la densité d'état autour du niveau de Fermi.

ZnS dopé Cr

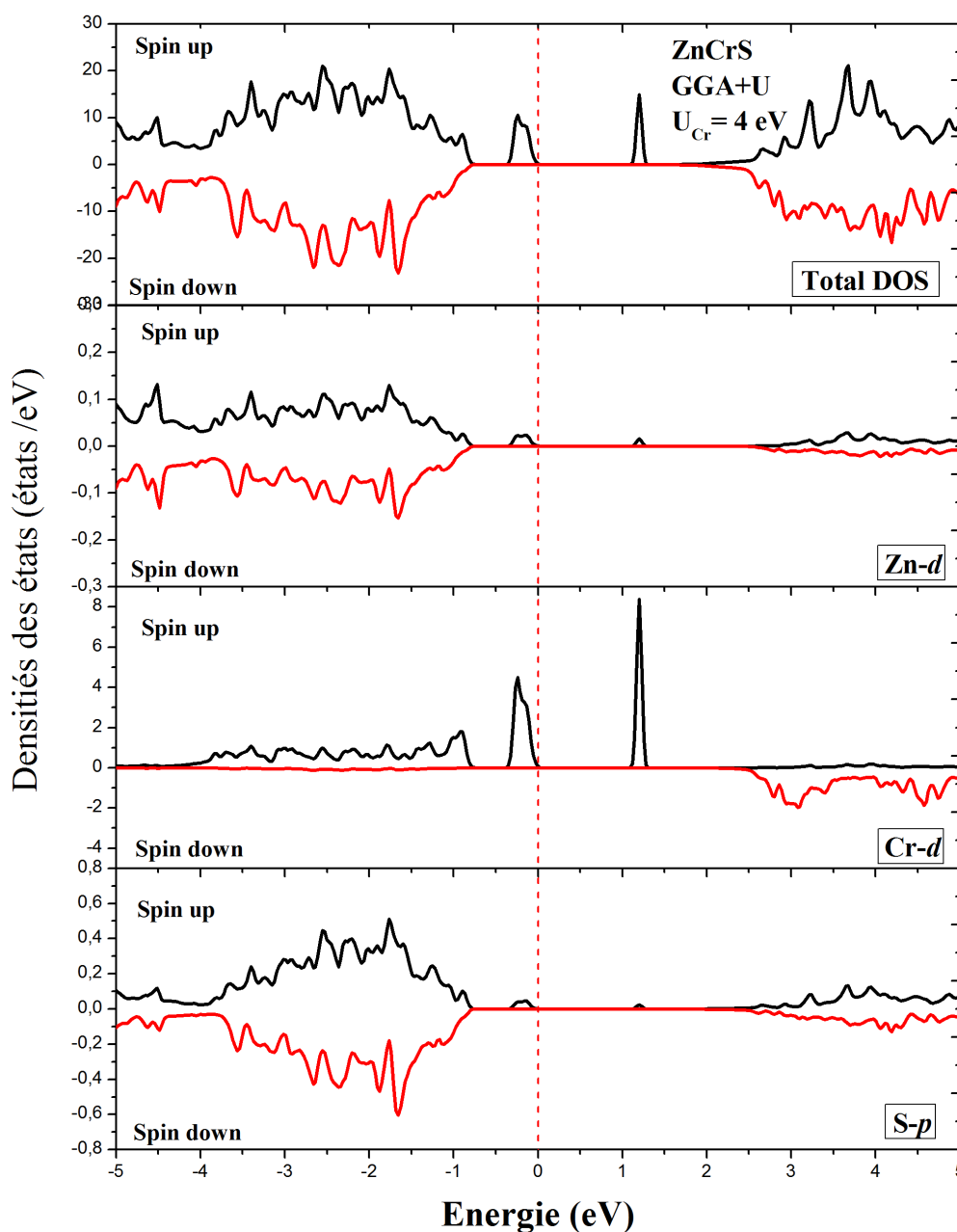


Figure II-21 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Cr par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

ZnS dopé Mn

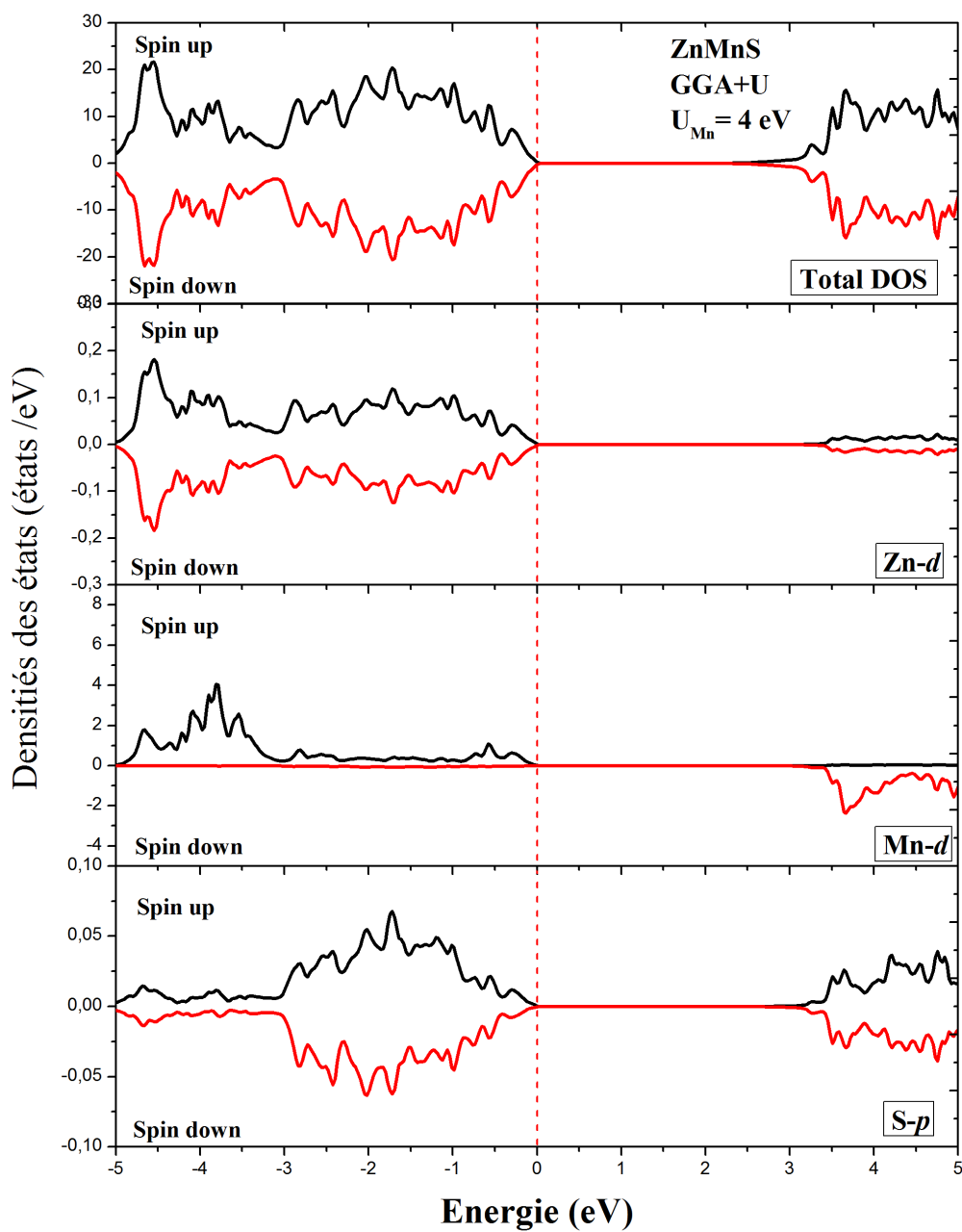


Figure II-22 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Mn par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

ZnS dopé Co

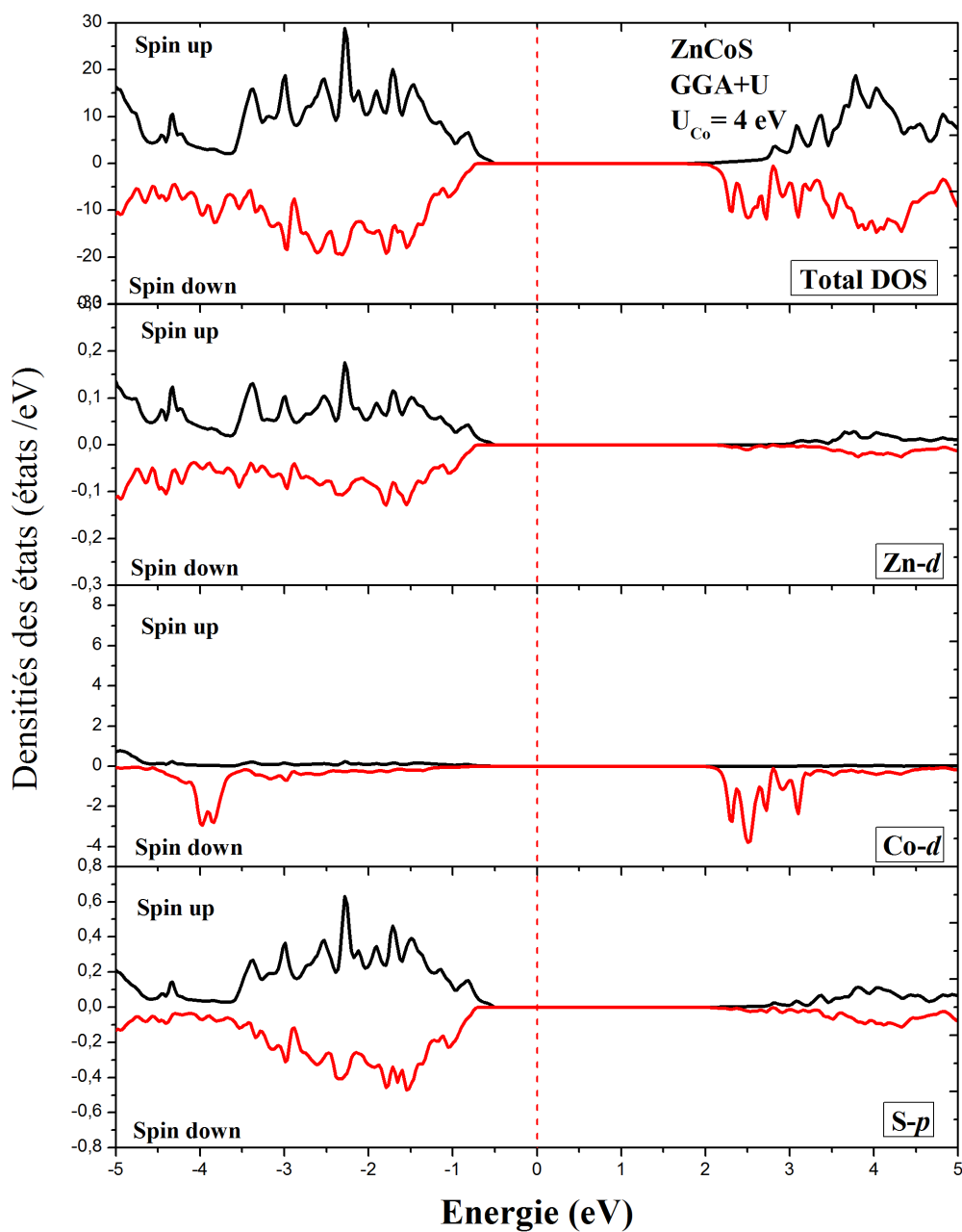


Figure II-23 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Co par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

ZnS dopé Sm

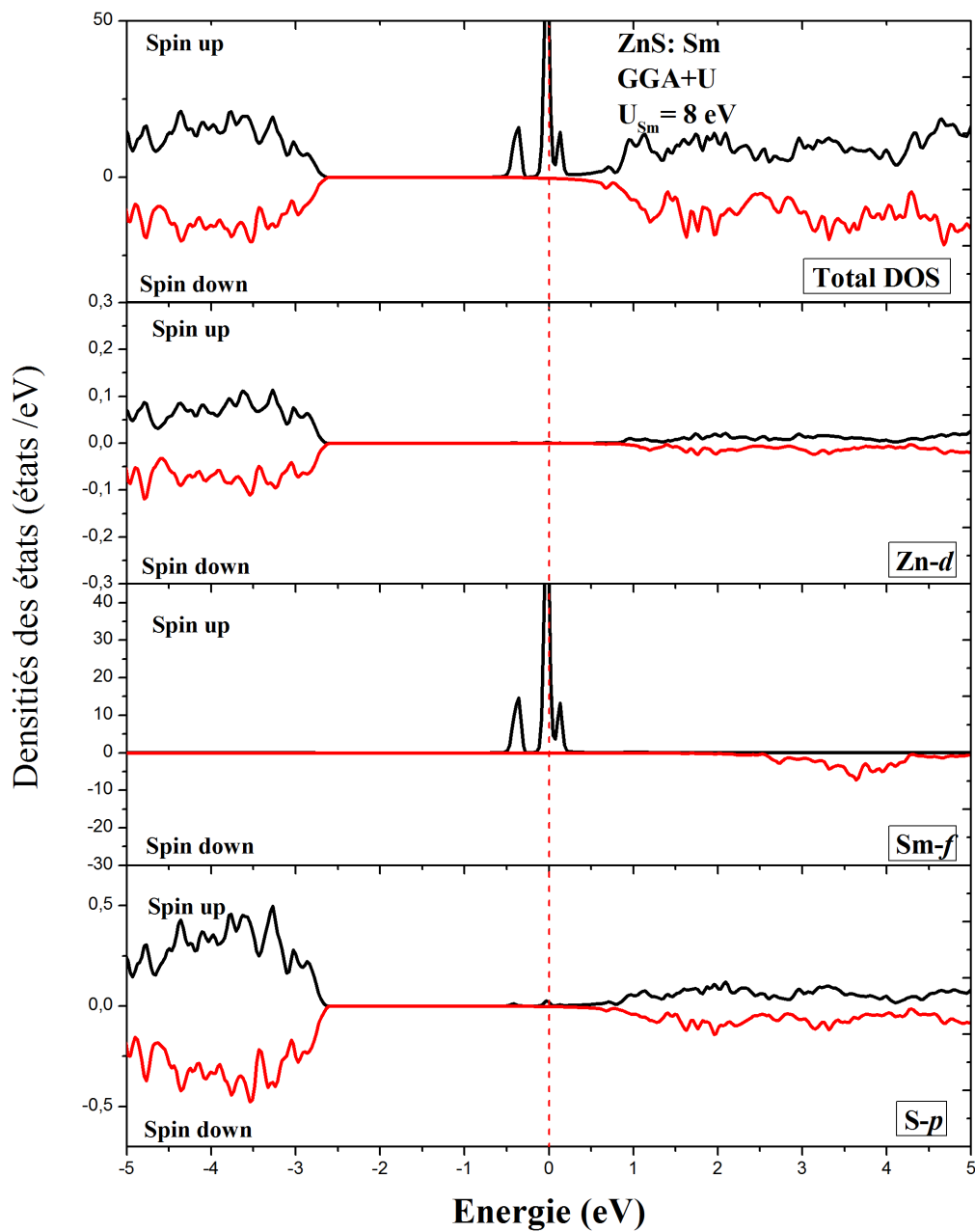


Figure II-24 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Sm par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

ZnS dopé Eu

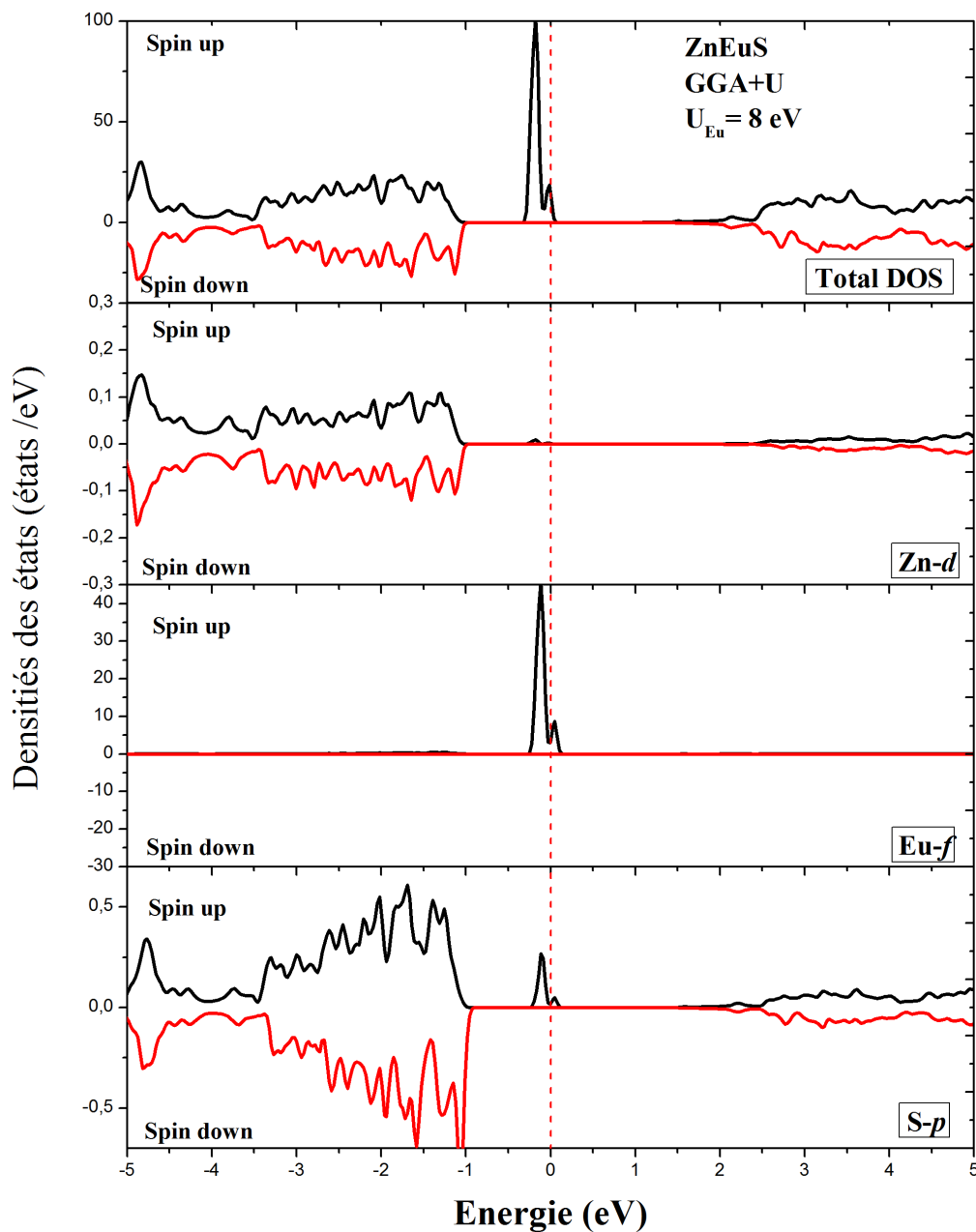


Figure II-25 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Eu par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

ZnS dopé Gd

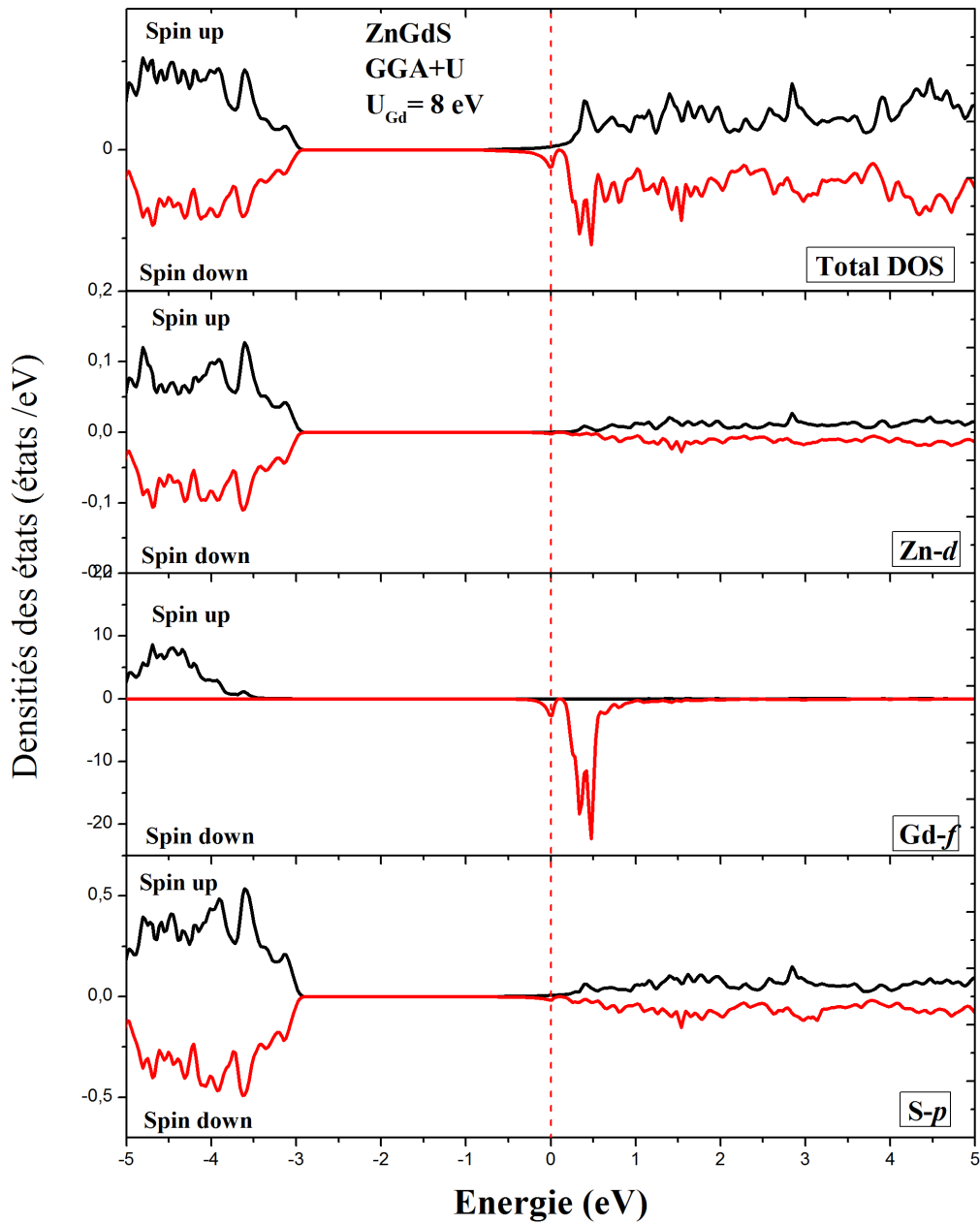


Figure II-26 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

ZnS dopé Er

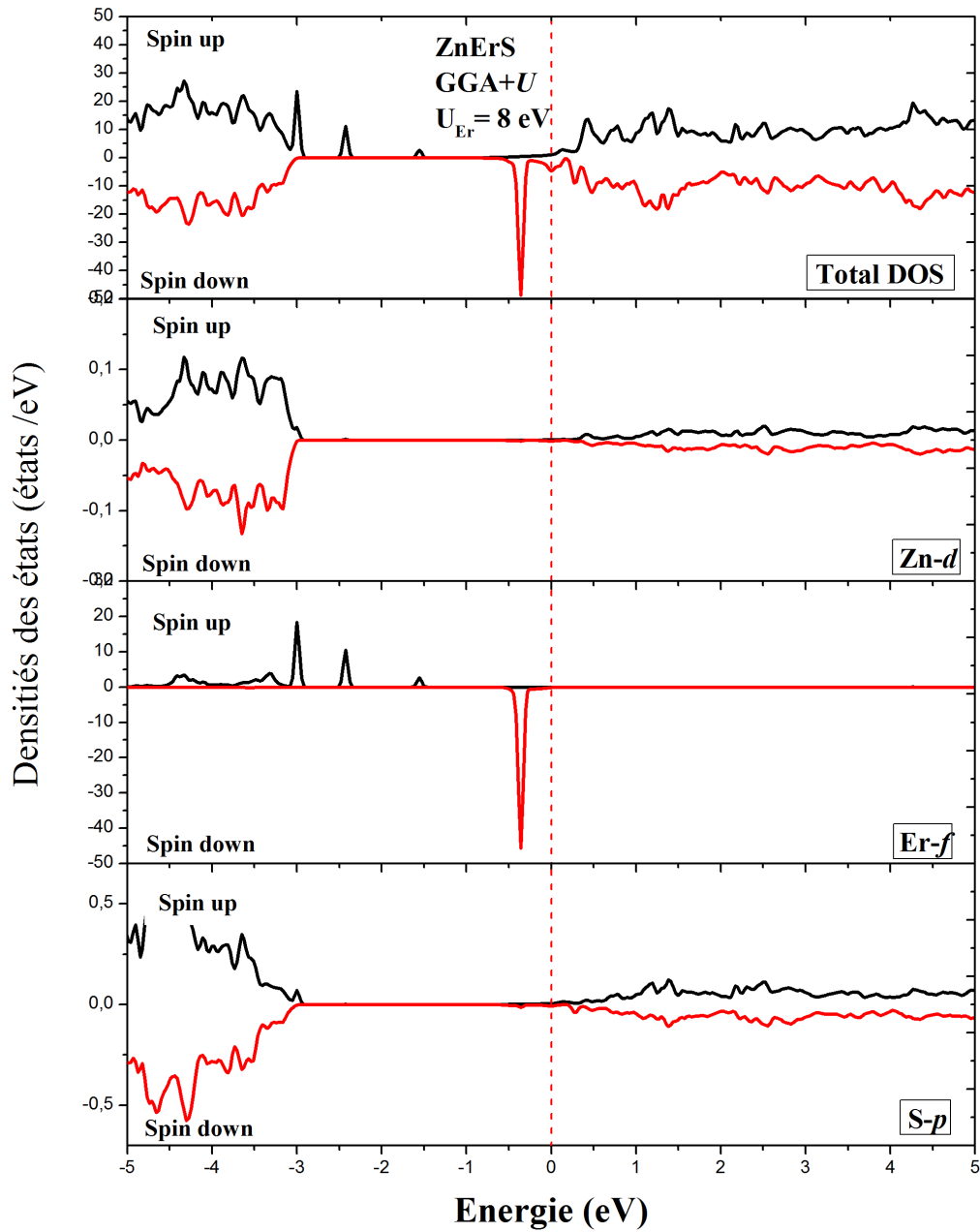


Figure II-27 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de ZnS dopé Er par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

Le ZnS dopé par transition métal (MT= Cr, Mn et Co) présente un caractère semi-conducteur. On peut voir que le dopage avec les métaux de transition créer des niveaux énergétiques dans la bande interdite du ZnS très proche de la bande de valence dans le cas du dopage avec Cr. Cela signifie qu'on a un dopage de type p. Pour le ZnS dopé Mn ou Co, ces états sont très proches de la bande de conduction et donc c'est un dopage de type n. Après dopage, on distingue une caractéristique importante de la DOS pour ces systèmes qui est la forte contribution des états d de l'ion magnétique (MT) autour du niveau de Fermi. Pour le ZnS : Cr, on remarque l'apparition des deux pics dans le spin up autour du niveau de Fermi est un mélange entre les états p du S, ainsi que les états d du Cr. Il n'existe aucune contribution des états du spin down au niveau de Fermi. Pour les composés ZnS : Mn et ZnS : Co, on voit clairement l'introduction de quelques états d de l'impureté Mn et Co en dessous et en dessus du niveau de Fermi, mais ce dernier passe toujours dans le gap.

Dans le cas du dopage de ZnS avec des ions terre rare, on remarque une forte contribution des états f des ions magnétiques TR autour du niveau de Fermi. Pour le ZnS : Sm on remarque l'apparition d'un pic au niveau de Fermi dans le spin up. C'est un mélange entre les états p du S, ainsi que les états f du Sm. Dans le spin down, Il n'existe aucune contribution des états au niveau de Fermi, on a un caractère semi-conducteur. Cela confirme le caractère demi-métallique du ZnS : Sm. Pour ZnS : Eu on voit clairement l'introduction de quelques états f de l'ion Eu proche du niveau de Fermi au spin up. Dans le spin down, il n'existe aucune contribution des états f au niveau de Fermi mais ce dernier passe toujours dans le gap et par conséquent ce système reste un semi-conducteur.

Les densités d'états partielle des deux systèmes ZnS : Gd et ZnS : Er présente une forte hybridation des états f de l'ion magnétique et des états p de l'anion (S) autour du niveau de Fermi, pour le spin down, donc les deux matériaux sont métalliques dans cette direction du spin. Tandis que pour le spin up, aucun état n'est détecté autour de niveau de Fermi et les matériaux sont semi-conducteurs. Le caractère demi-métallique est très bénéfique pour la spintronique.

II.2.4. Propriétés magnétiques

Pour identifier la stabilité magnétique des ZnS dopé par métaux de transition et par métaux de terre rare, nos systèmes dopés sont optimisés dans deux phases : la phase Ferromagnétique (FM) où les spins des ions magnétiques ont une direction parallèle ($\uparrow\uparrow$) et la phase Antiferromagnétique (AFM) où les spins des ions magnétiques ont une direction antiparallèle ($\uparrow\downarrow$). On présent sur le tableau (II.4) la différence des énergies entre la phase ferromagnétique et antiferromagnétique $\Delta E = E_{FM} -$

E_{AFM} . La valeur positive prouve que le système est stable dans la phase ferromagnétique. Tandis que, la valeur négative prouve que le système est stable dans la phase antiferromagnétique.

Tableau II.4 La différence des énergies $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$, la nature du couplage et le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque atome M_{Zn} , M_S , M_{DOPAN} et interstitiel M_{int} .

Système	ΔE	couplage	M_{Tot}	M_{Zn}	M_S	M_{DOPAN}	M_{int}
ZnS:Cr	22.5	FM	8.12	0.003	0.4	3.56	0.707
ZnS:Mn	-71.58	AFM	10.011	0.012	0.41	4.39	0.900
ZnS: Co	9.3	FM	6.31	0.04	0.49	2.63	0.480
ZnS:Sm	273.34	FM	11.500	$3 \cdot 10^{-4}$	-0.02	5.752	0.201
ZnS: Eu	275.64	FM	14.001	$4 \cdot 10^{-4}$	-0.011	6.854	0.37067
ZnS: Gd	-1.63	AFM	15	$-7 \cdot 10^{-4}$	-0.014	7.063	-0.0042
ZnS: Er	113.002	FM	5	$-8 \cdot 10^{-3}$	-0.003	2.028	-0.0995

La valeur de ΔE est positive dans tous les cas du dopage de ZnS avec métaux de transition et avec métaux terre rare à l'exception du dopage avec Mn et Gd qui ont une valeur de ΔE négative. Cela nous montre que nos systèmes (ZnS dopé avec Cr, Co, Sm, Eu et Er) sont stables dans la phase ferromagnétique (FM). Tandis que, ZnS dopé avec Mn ou Gd sont stables dans la phase antiferromagnétique (AFM). ZnS dopé Cr est stable dans la phase ferromagnétique d'après l'étude de *D.A. Reddy et al.* [26]. *B. Poornaprakash et al.* montrent la stabilité de ZnS dopé par Co [16, 19], Sm [19], Eu [20], Er [16] et même ZnS dopé par Gd [21] dans la phase ferromagnétique. *Aimouche et al.* [15] prouvent la stabilité du ZnS : Mn dans la phase antiferromagnétique avec une concentration de 12.5% par l'approximation LSDA+U.

Il est bien connu que le ZnS non dopé est un matériau non magnétique. Avec le dopage par des ions magnétiques soit métaux de transition ou métaux de terre rare, on peut provoquer un changement significatif des propriétés magnétiques du ZnS et le rendre comme un matériau magnétique.

Tableau II.4 présente le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque atome M_{Zn} , M_S , M_{DOPAN} et interstitiel M_{int} . Il est clair que le moment magnétique total est principalement contribué par les

ions magnétiques TM et RE avec une très légère contribution de Zn et S. On montre sur la figure II-28 les moments magnétiques des systèmes étudiés pour voir clairement l'effet du dopage avec TM et RE sur les propriétés magnétiques.

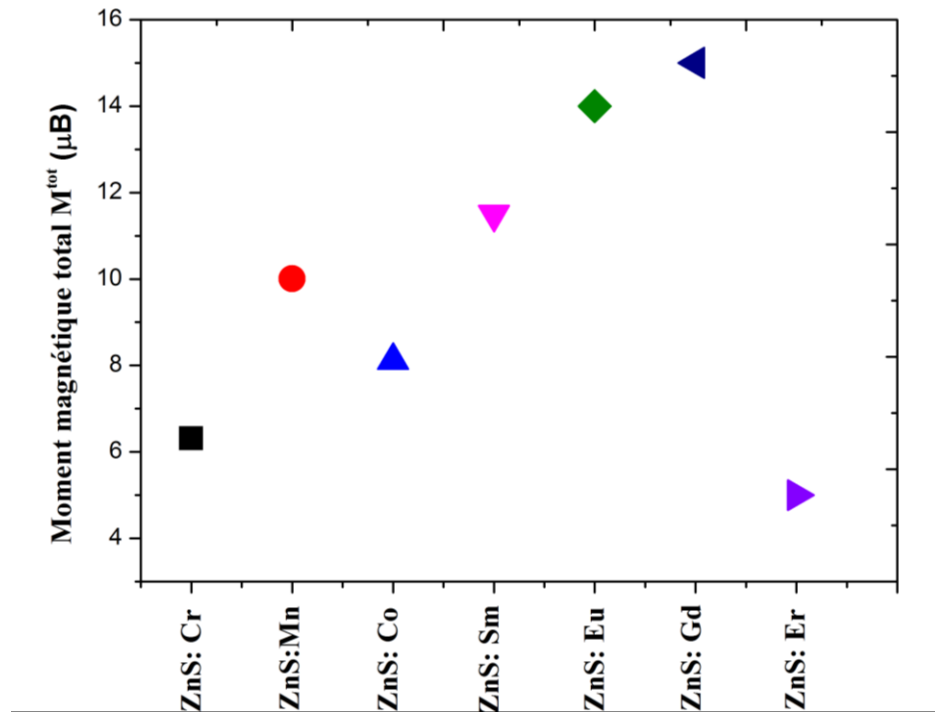


Figure II-28 Le moment magnétique total du ZnS : TM (Cr, Mn, Co) et ZnS : RE (Sm, Eu, Gd et Er)

On remarque que les systèmes dopés avec des ions terre rare présentent des moments magnétiques très intéressants (allant jusqu'à $15 \mu\text{B}$ dans le cas des ZnS : Gd) en comparaison avec le dopage avec des métaux de transition $< 11.001 \mu\text{B}$ (cas de ZnS : Mn). Il est bien connu que les métaux terre rare possèdent les plus grands moments magnétiques à $7 \mu\text{B}$ (atome de gadolinium Gd) en comparaison avec les métaux de transitions $< 5 \mu\text{B}$ (atome de manganèse Mn) [23].

Nous avons un changement considérable des propriétés magnétiques pour la plupart des composés dopés avec métaux de transition et plus importantes dans le cas du dopage avec terres rares. Cela signifie que le dopage de ZnS avec des métaux de terre rare est plus favorable pour améliorer les propriétés magnétiques d'un tel matériau.

II.2.5. Propriétés optiques

Après avoir étudié et compris les propriétés électroniques, la densité d'état des composés II-VI, il est important de calculer les propriétés optiques afin de voir le comportement avec la lumière en tant que récepteur et émetteur et de déduire le domaine d'application. Le ZnS est un semi-conducteur approprié pour les applications optoélectroniques à courte longueur d'onde, les cellules photovoltaïques et d'autres applications [27-31].

II.2.5.1. La fonction diélectrique

Le calcul de la fonction diélectrique est indispensable, parce que cette dernière est la base de toutes les autres propriétés optiques. Quand la lumière interagit avec la matière condensée, des effets de polarisations sont induits avec un déplacement des électrons en provoquant des phénomènes optiques bien connus (l'absorption, la réfraction...) [32]. Tous les paramètres optiques (le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction) sont déterminés à l'aide de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega); \quad (\text{E.5})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique et $\varepsilon_2(\omega)$ est sa partie imaginaire. La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnS dopé avec métaux de transition et métaux de terre rare sont reportées dans les figures (II-29) et (II-30) dans la gamme d'énergie de 0 eV à 13 eV. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir des relations de Kramers-Kronig [33]. Le paramètre statique de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ est la valeur la plus importante dans le calcul de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$. On peut extraire à partir de $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction statique $n(0)$. Les valeurs statiques de ε_1 sont présentées sur le tableau (II.5).

Dans la direction spin up, on peut diviser la courbe de $\varepsilon_1(\omega)$ en trois parties. La première partie entre 0 eV et 3.83 eV où les systèmes dopés avec les métaux de terre rare présentent un ε_1 un peu plus grand que celui des systèmes dopés avec métaux de transition. Tandis que, les systèmes dopés avec métaux de transition présentent un ε_1 un peu plus grand que celui des systèmes dopés avec les métaux de terre rare dans la deuxième partie entre 3.83 eV et 7.81 eV, la partie réelle de la fonction diélectrique décroît progressivement et devient négative dans la troisième partie de 7.81 eV à 13eV pour tous les systèmes étudiés. Cela est dû à la dispersion des ondes électromagnétiques incidentes dans cet intervalle [34].

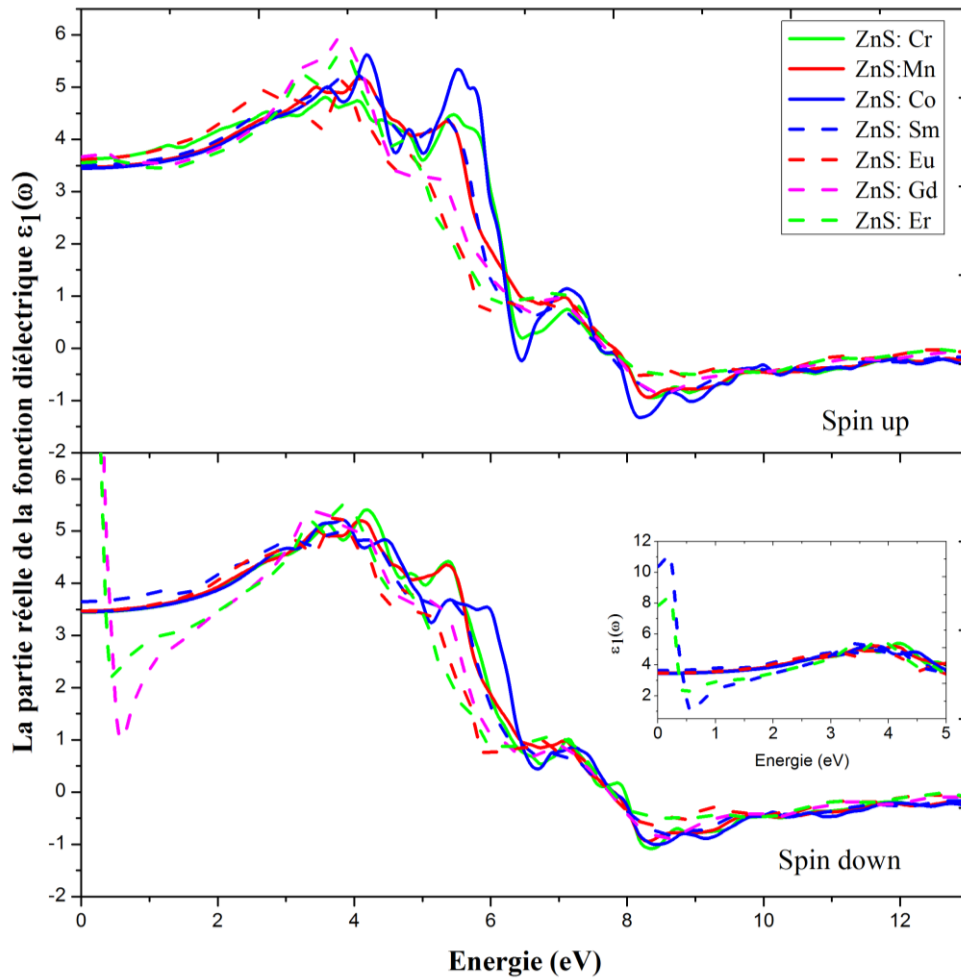


Figure II-29 La partie réelle de la fonction diélectrique de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

Le paramètre optique le plus important dans les calculs théoriques est la partie imaginaire. Les pics dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent aux transitions électroniques entre bandes de valences et les bandes de conductions en fonction de l'énergie des photons incidents. Dans notre étude, on peut distinguer cinq pics majeurs notés E_0 , E_1 , E_2 , E_3 , E_4 . On va les associer aux transitions électroniques à l'aide des PDOS calculés précédemment

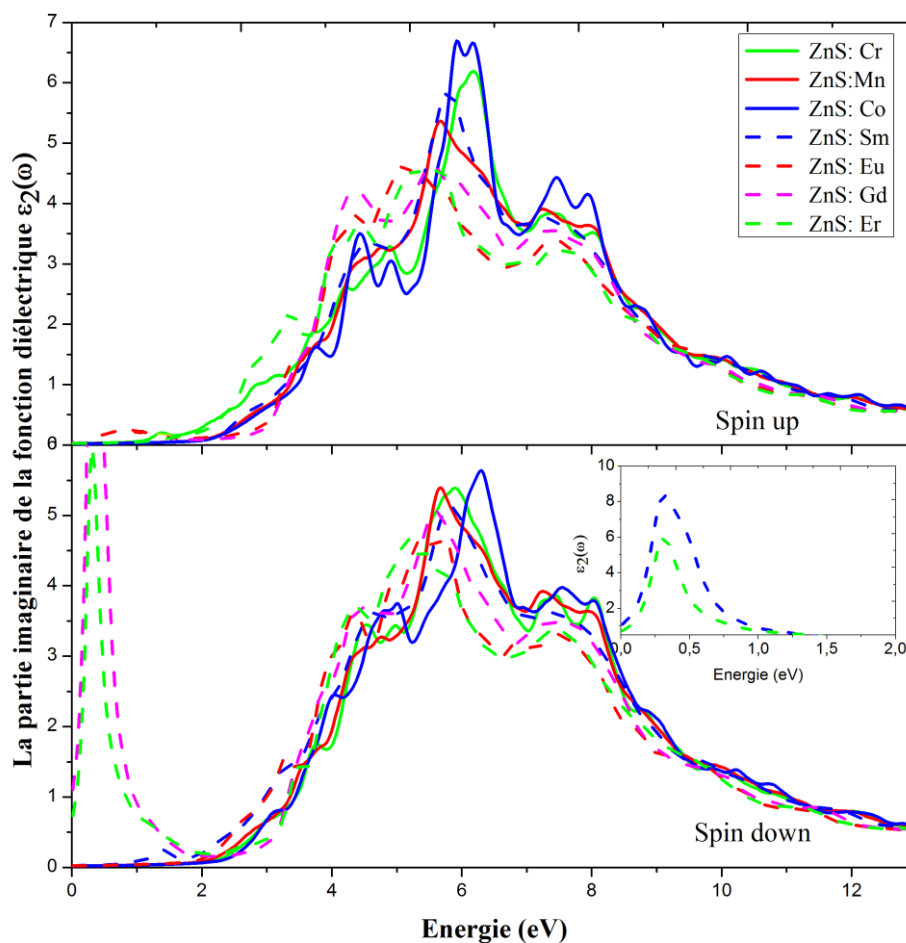


Figure II-30 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

Les premiers pics E_0 présentent le paramètre critique de $\varepsilon_2(\omega)$ et les gaps optiques de chaque système. Elles sont définies par les transitions $sp-d$ entre les métaux de transition et l'atome de sulfure dans le cas du ZnS : MT et par les transitions $sp-f$ entre les métaux de terre rare et l'atome de sulfure dans le cas du ZnS : RE.

Le ZnS : Gd et ZnS : Er ont des pics très intenses à 0,05 eV. Cela indique qu'ils ont une bonne absorption dans la région infrarouge IR.

II.2.5.2. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption du ZnS dopé avec métaux de transition et ZnS dopé avec métaux de terre rare est reporté par la figure II-31. L'absorption est définie par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{n(\omega)} \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{E.6})$$

Où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction.

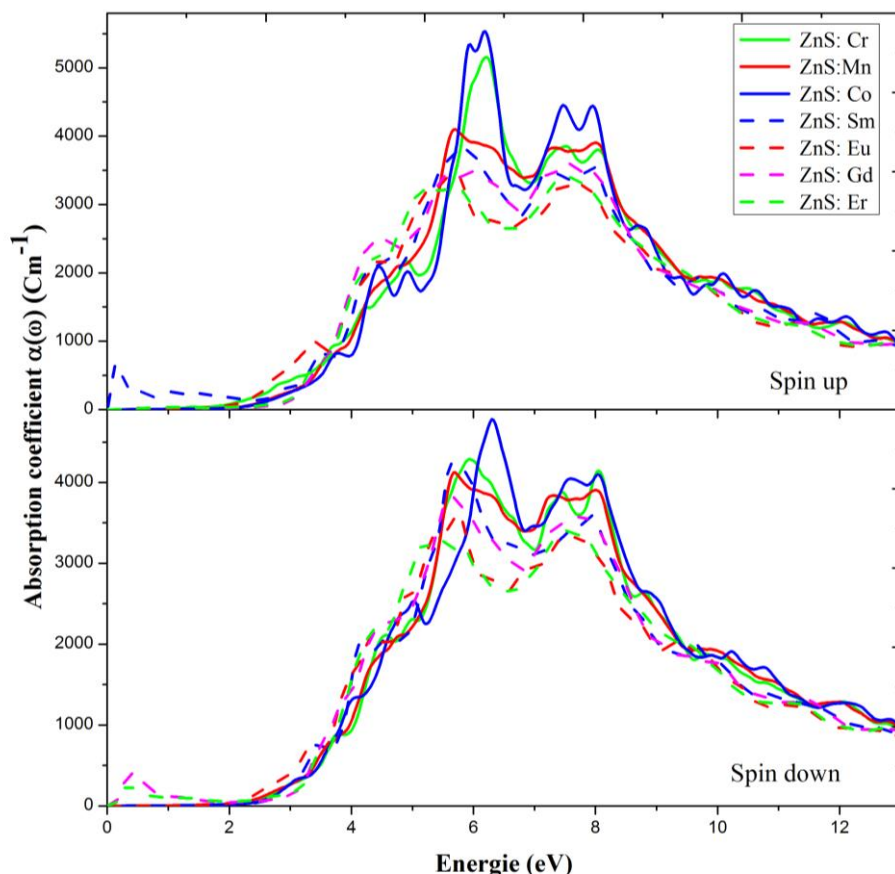


Figure II-31 Coefficient d'absorption de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

On peut remarquer à partir des graphes tracés que le coefficient d'absorption est relié directement à la partie imaginaire. Pour tous les systèmes, l'absorption atteint son maximum entre 5eV et 8 eV. Cela correspond à la région visible et UV. Le ZnS:Co et ZnS:Cr ont le plus grand coefficient d'absorption en comparaison avec les autres matériaux. Dans la direction spin up ZnS :Sm a une faible absorption indiquée par un petit pic à 0.23 et le ZnS :Gd et ZnS :Er ont des pics à 0.25 eV dans la direction spin down. Ces pics sont dans la gamme de la région infrarouge, ce qui donne une meilleure absorption dans cette région. D'après les règles de sélection des transitions, cela peut être dû aux transitions dipolaires magnétiques qui sont fréquemment observées sur f -RE [34].

II.2.5.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction dépend de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ par la relation [35]:

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)} \quad (\text{E.7})$$

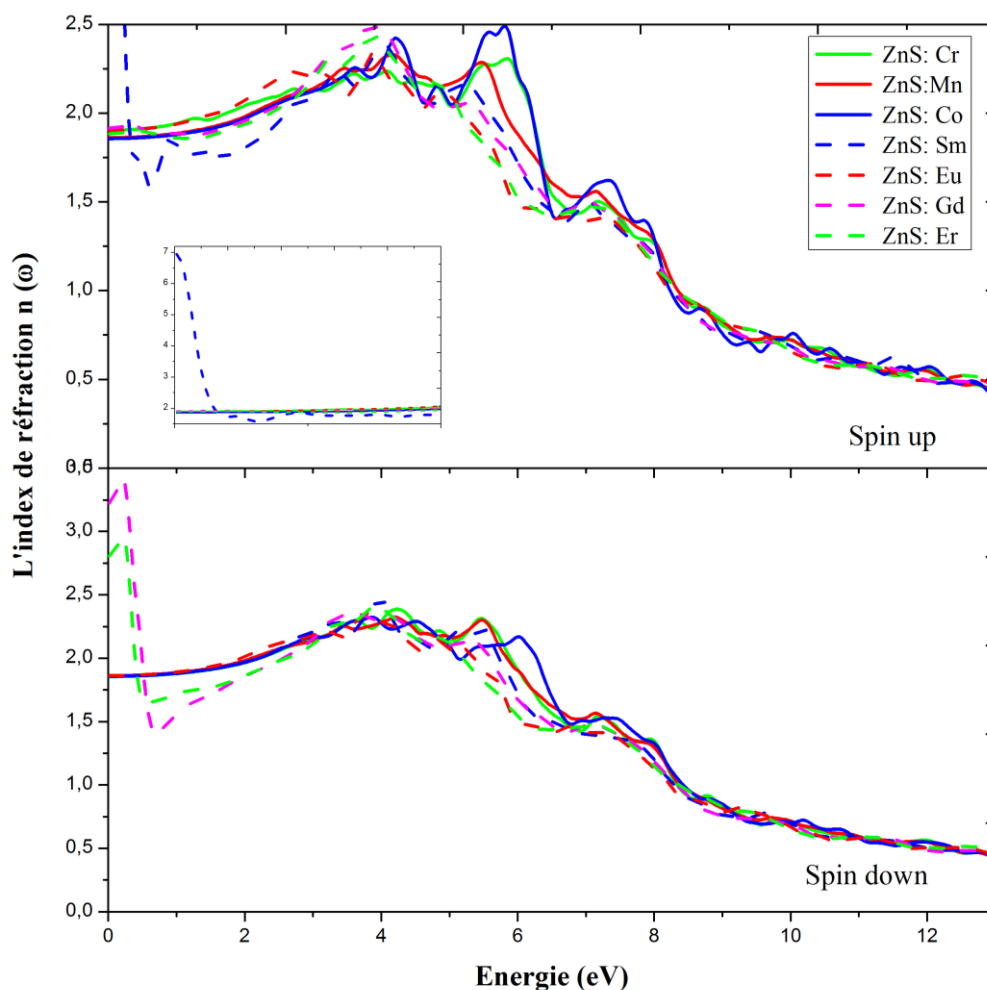


Figure II-32 L'indice de réfraction de ZnS dopé MT et RE par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

On remarque que le ZnS : Cr a le plus grand indice de réfraction 1,90 eV parmi les autres systèmes dopés avec métaux de transition. Tandis que le ZnS : Sm a un très grand indice de réfraction 7 eV en comparaison aux autres systèmes dopés par des métaux de terre rare.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont énumérées dans le tableau (II.5). Ces valeurs nous ont permis de vérifier la relation entre la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction.

Tableau II.5 Les pics calculés de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, les valeurs statiques $\varepsilon_1(0)$, $n(0)$ pour ZnS:TM (TM= Cr, Mn et Co) et ZnS:RE (RE= Sm, Eu, Gd and Er) par GGA+U, dans spin Up et spin.

system	E_0		E_1		E_2		E_3		E_4		$\varepsilon_1(0)$		$n(0)$	
	up	dn	up	dn	up	dn	up	dn	up	dn	up	dn	up	dn
ZnS:Cr	1.16	1.57	2.95	3.80	4.81	4.57	6.16	5.93	7.36	7.39	3.62	3.46	1.90	1.85
ZnS:Mn	1.87	2.11	3.66	3.74	4.65	4.73	5.66	5.68	7.27	7.23	3.49	3.47	1.87	1.85
ZnS:Co	1.4	1.91	3.73	4.03	4.44	4.77	5.99	6.32	7.46	7.62	3.41	3.46	1.85	1.85
ZnS:Sm	1.84	1.43	2.60	3.32	4.57	4.62	5.75	5.79	7.39	7.54	3.5	3.4	7	1.84
ZnS: Eu	0.34	1.67	3.37	3.25	4.45	4.32	5.10	5.34	7.4	7.45	3.62	3.52	1.91	1.87
ZnS:Gd	-	-	3.50	3.50	4.32	4.53	5.50	5.61	7.6	7.52	3.79	11.25	1.97	3.24
ZnS:Eu	1.56	-	3.37	3.53	4.44	4.36	5.56	5.14	7.49	7.48	3.59	8.45	1.87	2.80

II.2.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage par métaux de transition et par métaux de terre rare sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS. Le paramètre de maille diminue par le dopage avec MT et s'élargit avec le dopage par des TR. Les propriétés électroniques de tous les systèmes changent par rapport au ZnS non dopé. Les systèmes dopés avec MT gardent le caractère semi-conducteur avec un changement de la valeur du gap. Tandis que, les systèmes dopés avec métaux de terre rare ont un caractère demi-métallique. La stabilité magnétique est définie à l'aide du calcul de la différence en énergie total ΔE . La plupart des systèmes étudiés sont stables dans la phase FM à l'exception du ZnS : Mn et ZnS : Gd qui ont un caractère AFM. Les propriétés optiques sont aussi calculées. On remarque que tous les systèmes étudiés ont une bonne absorption dans la région visible et UV. Le ZnS dopé avec certains RE (Sm, Gd et Er) peut avoir une absorption dans la région IR. On peut conclure que tous les systèmes sont de bons candidats pour les applications spintroniques et surtout le ZnS : RE et pour des applications optoélectroniques dans la gamme visible-UV.

II.3. Partie 2

Co-dopage de ZnS : Co avec métaux de transitions et métaux de terre rare.

II.3.1. Introduction

Le dopage est l'une des méthodes envisageables recherchant des propriétés plus intéressantes telles que les propriétés électroniques, optiques et magnétiques [36-39]. Cependant, le développement technologique des dispositifs spintroniques et optoélectroniques nécessite des matériaux possédant d'excellentes propriétés magnétiques et optiques. *Reddy et al.* [40] ont suggéré que l'existence de deux ions magnétiques différents dans la matrice ZnS améliore ses propriétés optiques et magnétiques.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet du co-dopage par des métaux de transition (Chrome Cr) et par des métaux terres rares (Samarium Sm) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS, en faisant une comparaison entre les effets des co-dopants MT et RE. Le ZnS dopé au Co a été largement étudié, il s'est avéré stable à la fois dans les états ferromagnétique et anti-ferromagnétique. En 2017, B. Poornaprakash et al [19] fournissent par la méthode hydrothermale l'importance de ce matériau dans les futures applications spintronique.

II.3.2. Propriétés structurales

Le système $Zn_{15}Co_2S_{16}$ est obtenu en remplaçant deux atomes de Zn par deux atomes de Co pour obtenir une concentration de 12.5%. Pour les systèmes co-dopés $Zn_{15}Co_1Cr_1S_{16}$ ($Zn_{15}Co_1Sm_1S_{16}$) deux atomes de Zn ont été remplacés par un atome de Co et l'autre par un atome de Cr (Sm), pour obtenir une concentration de 12,5 %.

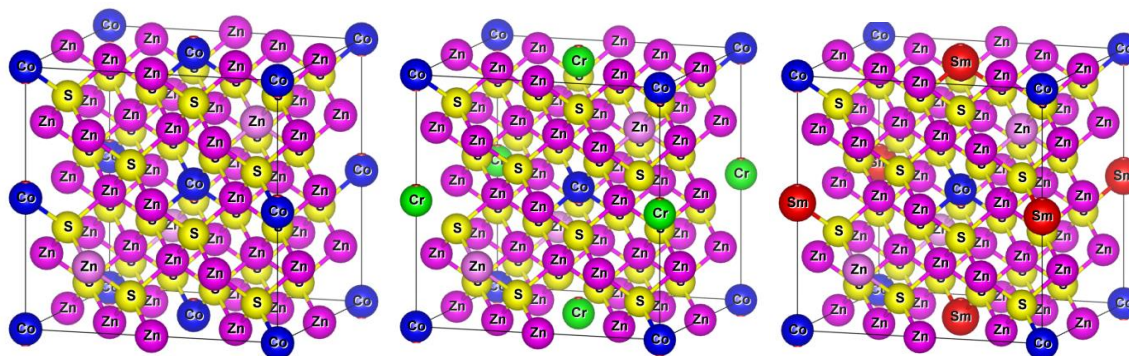


Figure II-33 Représentation graphique de la super-cellule du $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ dans la phase cubique.

Les structures étudiées sont analysées dans deux phases magnétiques différentes. La phase ferromagnétique (FM), où les ions magnétiques avaient une orientation de spin parallèle ($\uparrow\uparrow$) et la phase antiferromagnétique (AFM), où les ions magnétiques avaient une orientation de spin antiparallèle ($\uparrow\downarrow$).

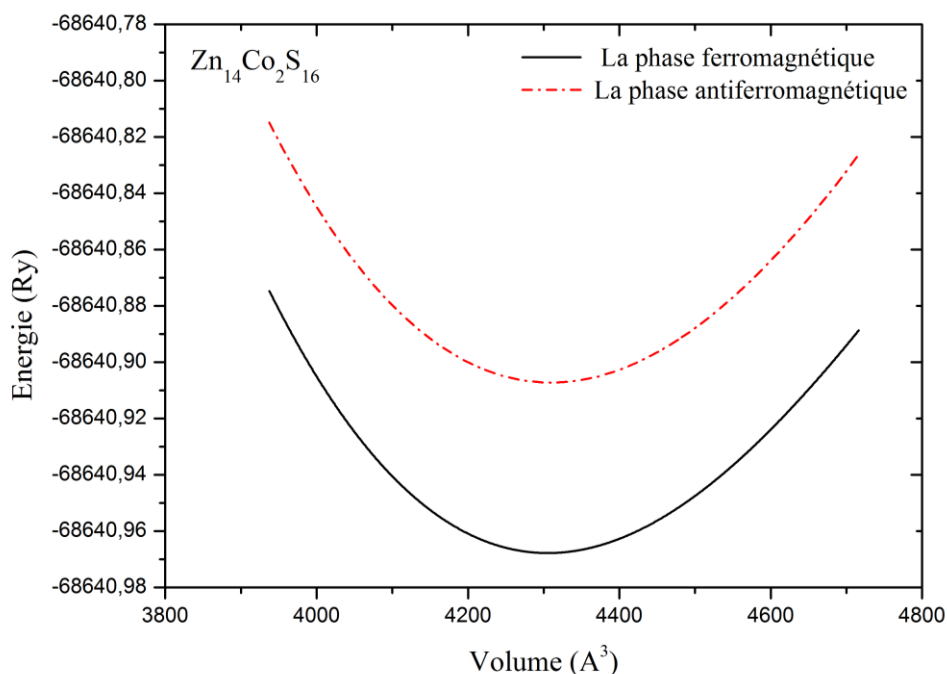


Figure II-34 Variation de l'énergie totale du $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ en fonction du volume.

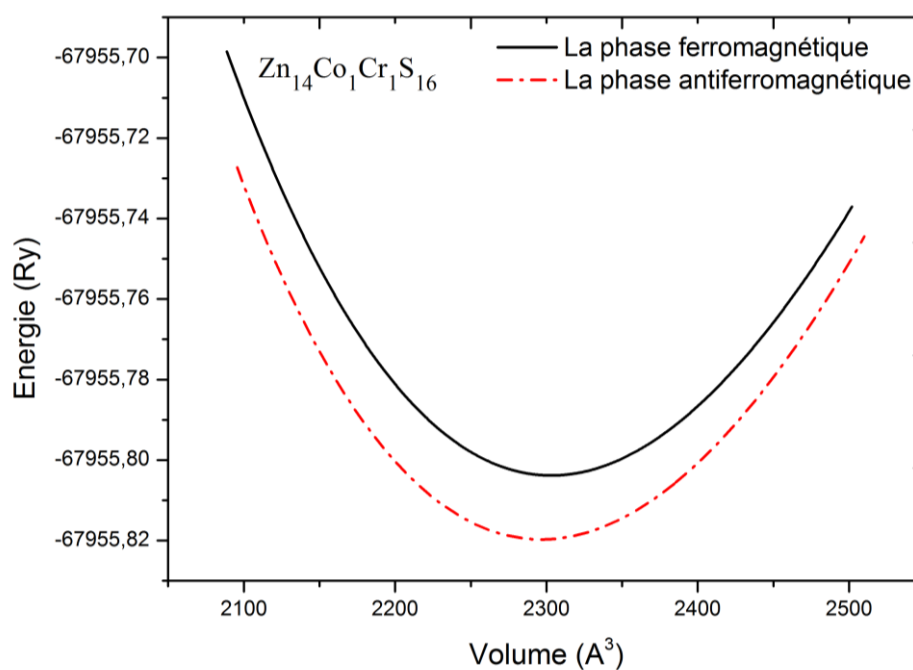


Figure II-35 Variation de l'énergie totale du $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ en fonction du volume.

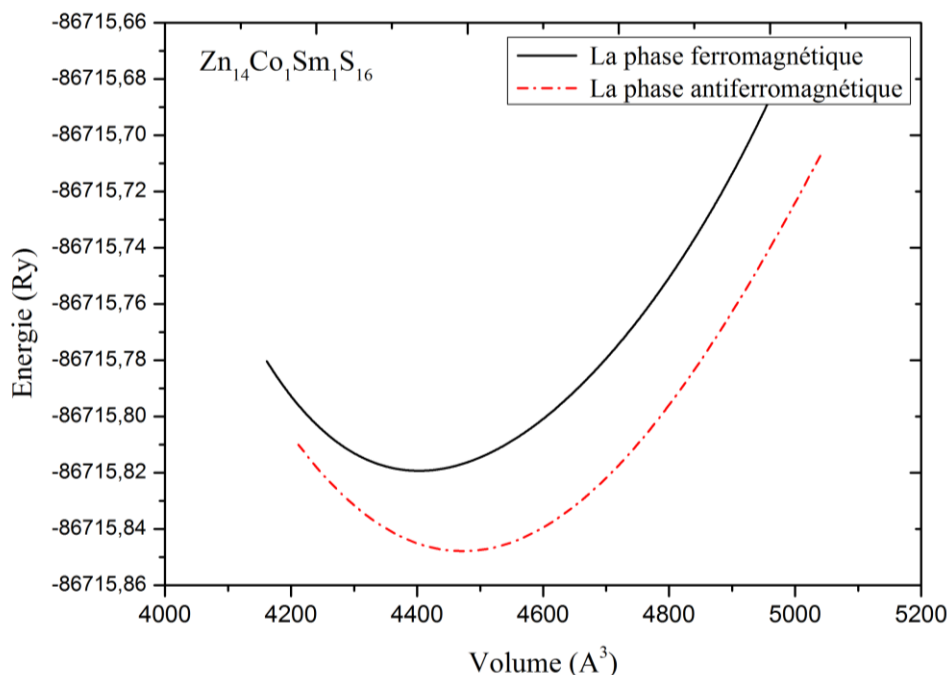


Figure II-36 Variation de l'énergie totale du Zn₁₄Co₁Sm₁S₁₆ en fonction du volume.

Pour le système Zn₁₄Co₂S₁₆, la constante de réseau calculée est de 5,43 Å. On distingue une légère diminution de la constante de réseau du Zn₁₄Co₂S₁₆ (-0,2 %), par rapport à la constante de réseau du ZnS non dopé 5,44 Å, ce changement est dû à cause du faible rayon ionique du Co²⁺ (0,58 Å) [16] que celui de Zn²⁺ (0,74 Å) [19].

Le paramètre de maille du Zn₁₄Co₁Cr₁S₁₆ est de 5,44 Å et 5,49 Å du système Zn₁₄Co₁Sm₁S₁₆. Dans les deux cas, le paramètre de maille est supérieur à celui du ZnS non dopés et Zn₁₅Co₂S₁₆ ; en raison du grand rayon ionique du Cr³⁺ (0,63 Å) et Sm³⁺ (0,95 Å) [19], comparé à celui du Co²⁺ (0,58 Å) et du Zn²⁺ (0,74 Å) [19].

Il n'y a pas de valeur expérimentale ou théorique disponible pour comparer la valeur du paramètre de maille pour le cas du ZnS co-dopé avec Co et Cr ou ZnS co-dopé avec Co et Sm. Les propriétés structurales sont classées dans le tableau (II.6)

Tableau II.6 Le paramètre de la maille a , B le module de compressibilité et sa dérivée B' et le volume de la maille V de notre travail et d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Système		$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
ZnS	Nos calculs	5.44		
	Exp réf [9]	5.409 ^a	68.79	4.14
	Théo réf [10]	5.40 ^b		
ZnS: Co (FM)	Nos calculs	5.420	71.46	5.39
	Exp réf [16]	5.44 ^{c, b}		
	Théo réf [17]			
ZnS: Co, Cr (FM)	Nos calculs	5.44	69.29	3.91
	Exp réf	-	-	-
	Théo réf			
ZnS: Co, Sm (FM)	Nos calculs	5.49	69.28	4.28
	Exp réf			
	Théo réf			

II.3.3. Propriétés électroniques

II.3.3.1. Densité d'états totale et structure de bandes

Les structures de bandes électroniques et les densités des états électroniques totaux (TDOS) du ZnS dopés par Co et co-dopé par (Co,Cr) et (Co,Sm) calculés par l'approximation GGA+ U pour spin up et spin down sont présentées par les figures (II-37) à (II-39).

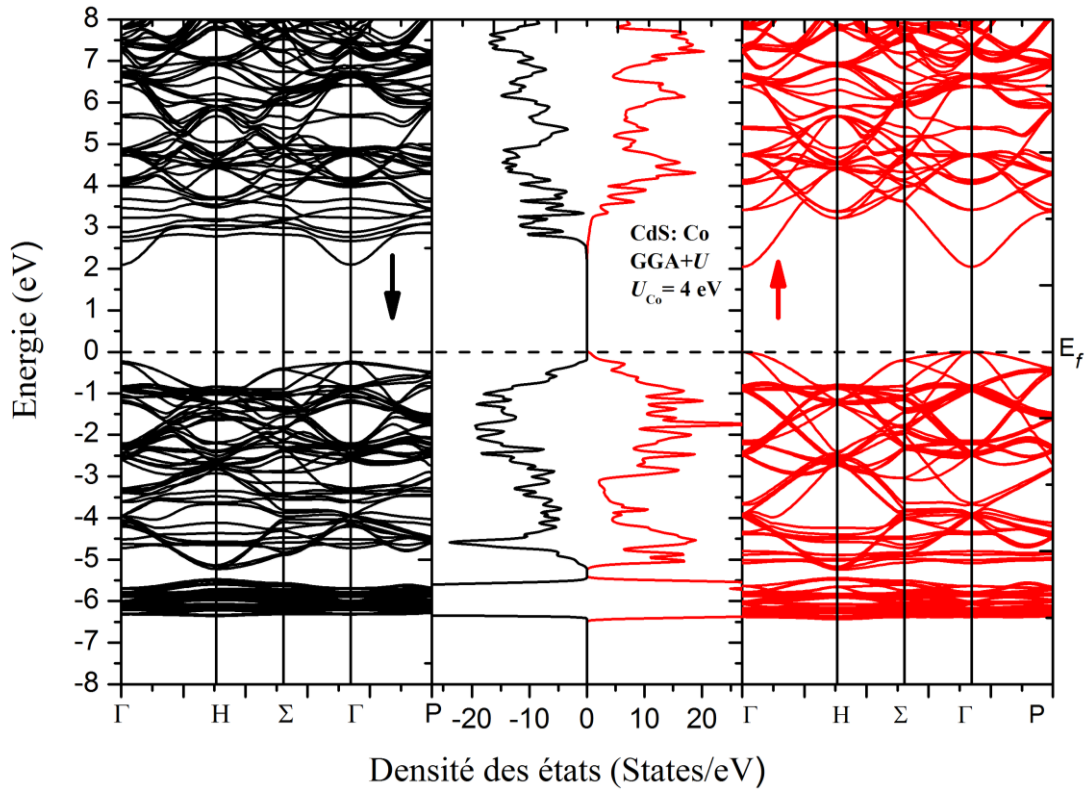


Figure II-37 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down

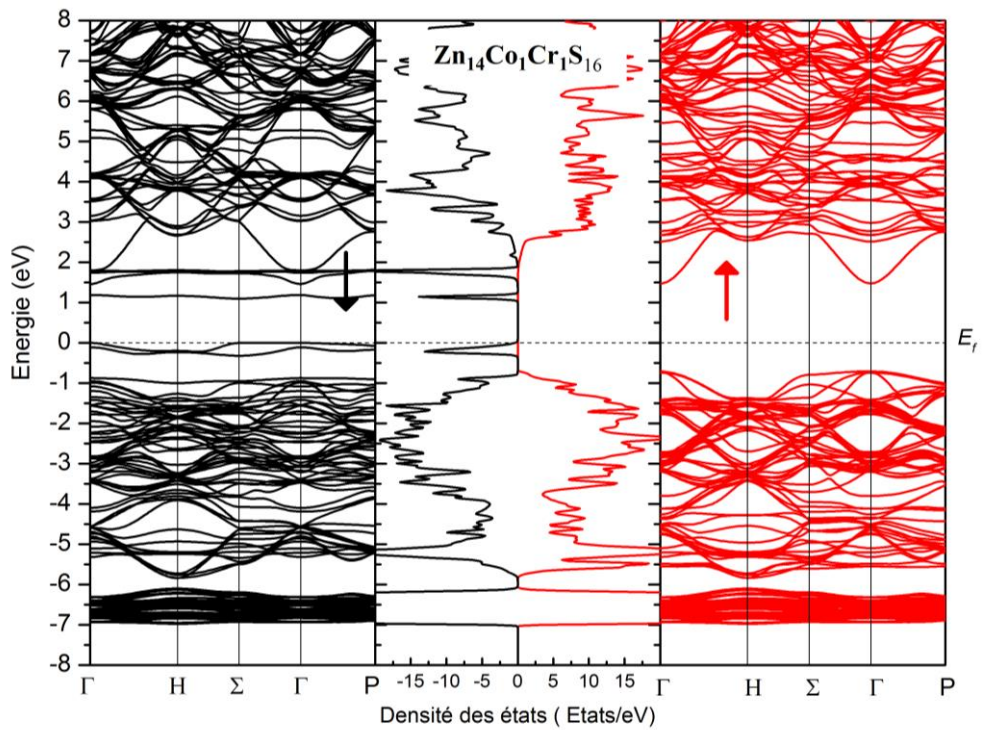


Figure II-38 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

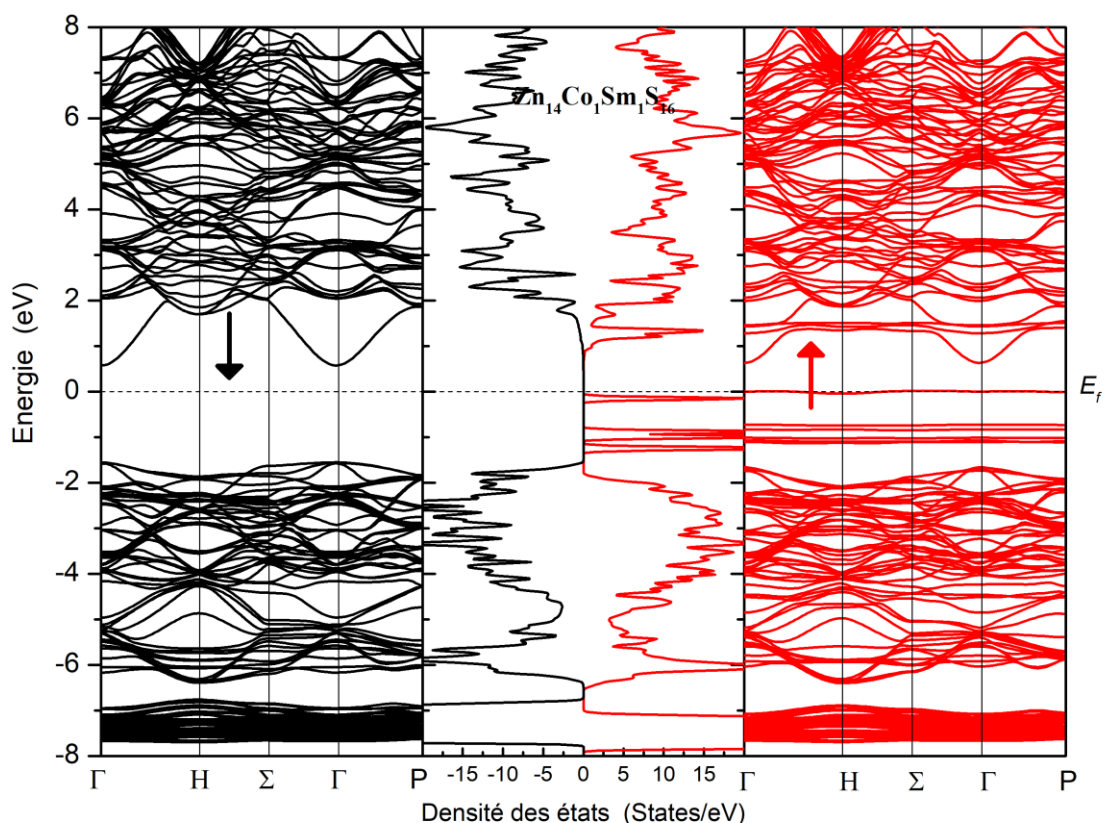


Figure II-39 Structure de bande et la densité des états total TDOS de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ par l'approximation $\text{GGA}+U$, pour spin up et spin down.

Le système $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ présente un caractère semi-conducteur avec un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) dans les deux directions. Les valeurs des gaps sont les suivantes : 2.048 eV et 2.315 eV dans spin up et spin down, respectivement. Dans le cas du système de co-dopage de ZnS avec (Co, Cr). Nous avons noté que ce système a également un gap direct au point ($\Gamma - \Gamma$) de la zone Brillouin dans le spin up avec une légère augmentation de sa valeur 2.251 eV. Ainsi, pour le spin-down, on voit que le minimum de la bande de conduction (MCB) est situé au point (Σ) de la zone de Brillouin et le maximum de la bande de valence (MVB) est situé au point (Γ). Cela signifie qu'il a un gap indirect dans la direction spin down avec une forte diminution de sa valeur 1.11 eV. La modification de la valeur et de la nature de l'énergie de la bande interdite est principalement due aux interactions d'échange $sp-d$ entre les électrons de la bande valence et les électrons d localisés des ions Co, Cr [41]. Dans le cas du système de co-dopage de ZnS avec (Co, Sm), le système a un caractère semi-conducteur avec un gap direct au point ($\Gamma - \Gamma$) de la zone Brillouin dans le spin down avec une légère augmentation de sa valeur 2.01 eV. Pour le spin-up, on voit qu'on a un chevauchement entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) ce qui montre le caractère métallique. Cela signifie que $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ a un caractère demi-métallique.

Les gaps calculés sont inférieurs aux valeurs expérimentales [16] [19]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

Tableau II.7 Les valeurs des gaps calculés en comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes.

Composé	$E_{G_{up}}$ (eV)		$E_{G_{down}}$ (eV)		Autres résultats Théo/ Expé (eV)
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	
ZnS	2.00	-	-	-	3.78 ^a , 1.81 ^b , 2.03 ^c
Zn ₁₄ Co ₂ S ₁₆	1.18	2.048	1.80	2.315	3.83 ^a , 3.78 ^d
Zn ₁₄ Co ₁ Cr ₁ S ₁₆	1.43	2.251	0.286	1.11	
Zn ₁₄ Co ₁ Sm ₁ S ₁₆	-	-	1.58	2.01	

- a. Travail expérimental Réf [19]
- b. Travail théorique Réf [10]
- c. Travail théorique Réf [11]
- d. Travail expérimental Réf [25]

II.3.3.2. Densité d'états partielle PDOS

Les densités partielles d'états PDOS de chaque système avec GGA+U sont projetées sur les figures de (II-40) à (II-42). Le niveau de Fermi E_F est fixé à zéro énergie et indiqué par la ligne en pointillée rouge verticale.

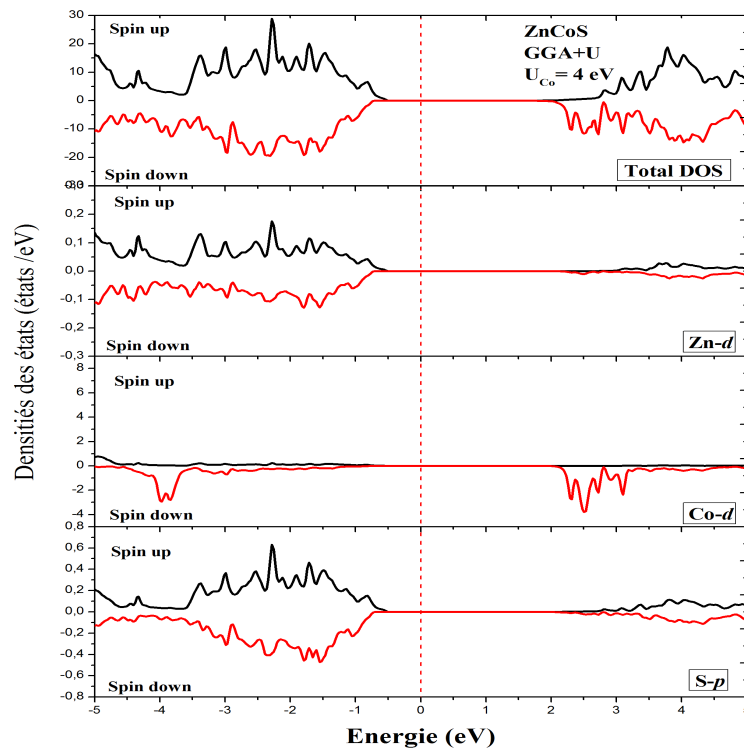


Figure II-40 La densité des états total et partielle (TDOS et PDOS) de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down

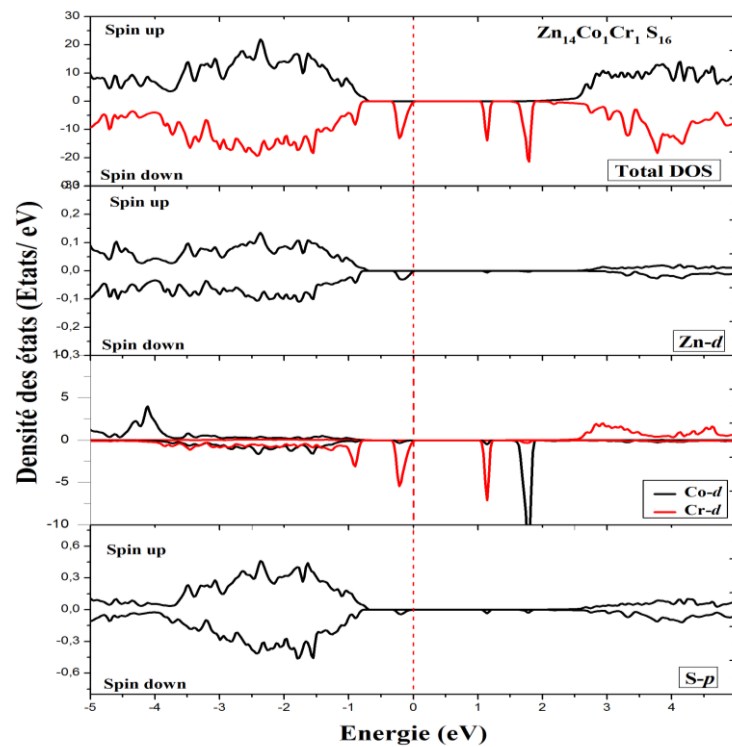


Figure II-41 La densité des états total et partielle (TDOS et PDOS) de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

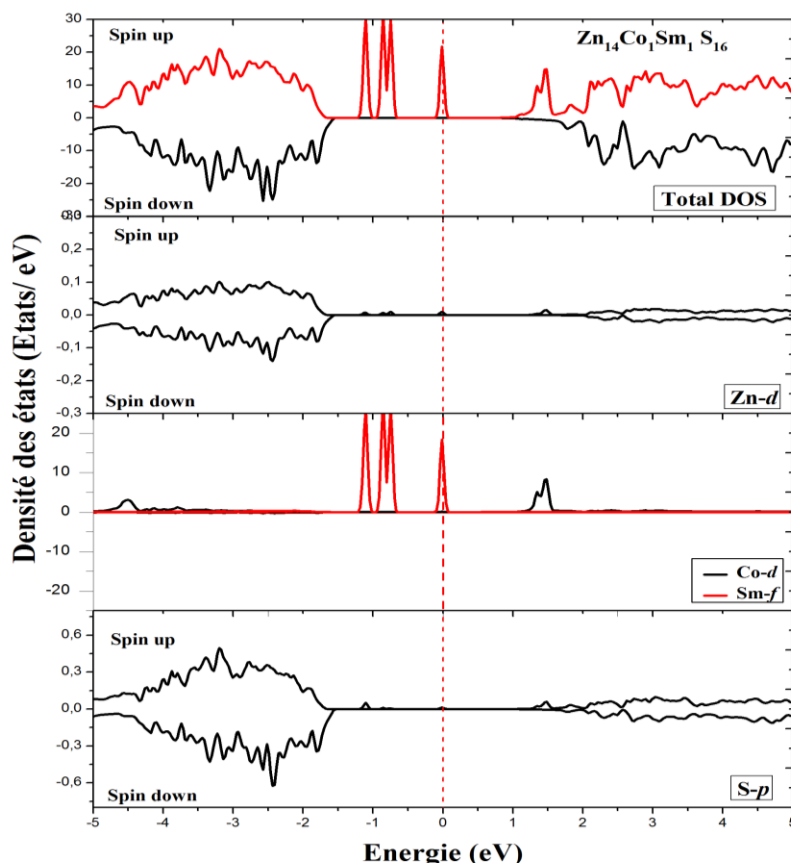


Figure II-42 La densité des états total et partielle (TDOS et PDOS) de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ par l'approximation $\text{GGA}+U$, pour spin up et spin down.

Pour le système dopé $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$, on peut voir le caractère semi-conducteur dans les deux sens. Dans le système co-dopé $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$, dans le spin up, on voit la disparition de quatre pics à $-1,75$ eV, $-1,25$ eV, $0,90$ eV et $-0,29$ eV, et l'apparition d'un grand pic à $2,05$ eV qui est contribué par le $3d$ -Cr. Dans le sens spin-down, on peut voir l'apparition de trois nouveaux pics dans la bande interdite à $-0,19$ eV, $1,14$ eV provenant du $3d$ -Cr et à $1,80$ eV provenant du $3d$ -Co. Nous avons également remarqué la disparition de trois pics à $1,27$ eV, $1,01$ eV et $0,49$ eV. Le système $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ est passé du caractère semi-conducteur au caractère demi-métallique avec une polarisation de spin à 100%. On peut remarquer que l'atome Sm affecte directement les propriétés électroniques du $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$. Un fort comportement métallique dans le spin-down est principalement dû à la $4f$ - Sm hybridée avec l'orbitale $3p$ -S. Alors qu'un caractère semi-conducteur avec une large bande interdite de 2.01 eV est observé dans le spin up.

II.3.4. Propriétés magnétiques

La différence d'énergie entre l'arrangement ferromagnétique et antiferromagnétique ΔE est calculée pour définir l'état magnétique le plus stable de chaque système.

Pour le système dopé $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ la différence d'énergie est positive 10.8 eV. Alors qu'elle est négative -1.53.7 eV et -163.6 eV pour le système co-dopé $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ et $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$, respectivement. La valeur positive de ΔE signifie que le $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$ est plus stable à l'état ferromagnétique (FM). Tandis que, pour $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ et $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$, la valeur de ΔE est négative. Cela indique que les deux systèmes et $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ sont stables à l'état antiferromagnétique.

De plus, nous calculons également le moment magnétique total M^{TOT} et local de chaque système par GGA et GGA+ U dans les phases différentes. Les résultats sont répertoriés dans le tableau (II.8).

Tableau II.8 Le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque dopant du $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$, $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$, $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ par GGA et GGA+ U .

Système	App	Phase Ferromagnétique				Phase antiferromagnétique			
		Co (μ_B)	Cr (μ_B)	Sm (μ_B)	M^{TOT} (μ_B)	Co (μ_B)	Cr (μ_B)	Sm (μ_B)	M^{TOT} (μ_B)
$\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$	GGA	2.22	-	-	5.22	-2.2	-	-	0.001
	GGA+ U	2.63	-	-	6.00	-2.6	-	-	0.002
$\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$	GGA	1.9	2.71	-	5.99	1.05	-1.85	-	-1.005
	GGA+ U	2.15	2.97	-	6.82	2.5	-3.15	-	-1.001
$\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$	GGA	2.07	-	5.35	8.16	2.13	-	-5.43	-3.1
	GGA+ U	2.61		5.75	8.36	2.60	-	-5.74	-3

Le moment magnétique de $\text{Zn}_{14}\text{Co}_2\text{S}_{16}$, $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{S}_{16}$ et $\text{Zn}_{14}\text{Co}_1\text{Sm}_1\text{S}_{16}$ des phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques est principalement contribué par les ions magnétiques Co, Cr et Sm et par l'orientation de ses spins. Dans le cas de la phase ferromagnétique, on peut voir que le moment magnétique total calculé augmente par co-dopage par le Cr de 5,22 μ_B à 5,99 μ_B par GGA et de 6,00 μ_B à 6,82 μ_B par GGA+ U . et il est aussi augmenté par le co-dopage par Sm de 5.22 μ_B à 8.16 μ_B par GGA et de 6.00 μ_B à 8.36 μ_B par GGA+ U . Nous voyons l'effet de l'utilisation du paramètre Hubbard pour calculer les propriétés magnétiques.

Le moment magnétique est renforcé par le co-dopage par Cr et Sm. Ceci est dû au moment magnétique intéressant du Cr (4 μB) et Sm (8 μB) par rapport à celui du Co (3 μB). Le co-dopage par Cr ou par Sm est donc un moyen important pour améliorer le moment magnétique du ZnS : Co. Le moment magnétique de l'atome de Zn est négligeable car l'orbitale Zn-3d est complètement remplie de dix électrons.

Dans la phase antiferromagnétique, le ZnS : Co n'a pas de moment magnétique. Alors que, par co-dopage par Cr, il est de -1,005 μB , -1,001 μB par GGA et GGA+U, respectivement. Par le co-dopage avec Sm le moment magnétique total est -3.1 μB et 3 μB par GGA et GGA+U, respectivement. Cela est dû au moment magnétique différent de chaque ion Co et Cr et à sa disposition ($\uparrow\downarrow$).

II.3.5. Propriétés optiques

II.3.5.1. La fonction diélectrique

Les figures (II-43) à (II-46) présentent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de Zn₁₄Co₂S₁₆, Zn₁₄Co₁Cr₁S₁₆ et Zn₁₄Co₁Sm₁S₁₆ par l'approximation GGA+U.

Figure (II-43) présente la partie réelle de la fonction diélectrique. On peut extraire le coefficient diélectrique statique calculé $\epsilon_1(0)$. Pour le spin up, il est de 3,50 pour les trois systèmes. Pour le spin down, il est de 3,50 eV pour Zn₁₄Co₂S₁₆ et 3,75 eV pour le Zn₁₄Co₁Cr₁S₁₆, et le 3.62 eV pour Zn₁₄Co₁Sm₁S₁₆, respectivement

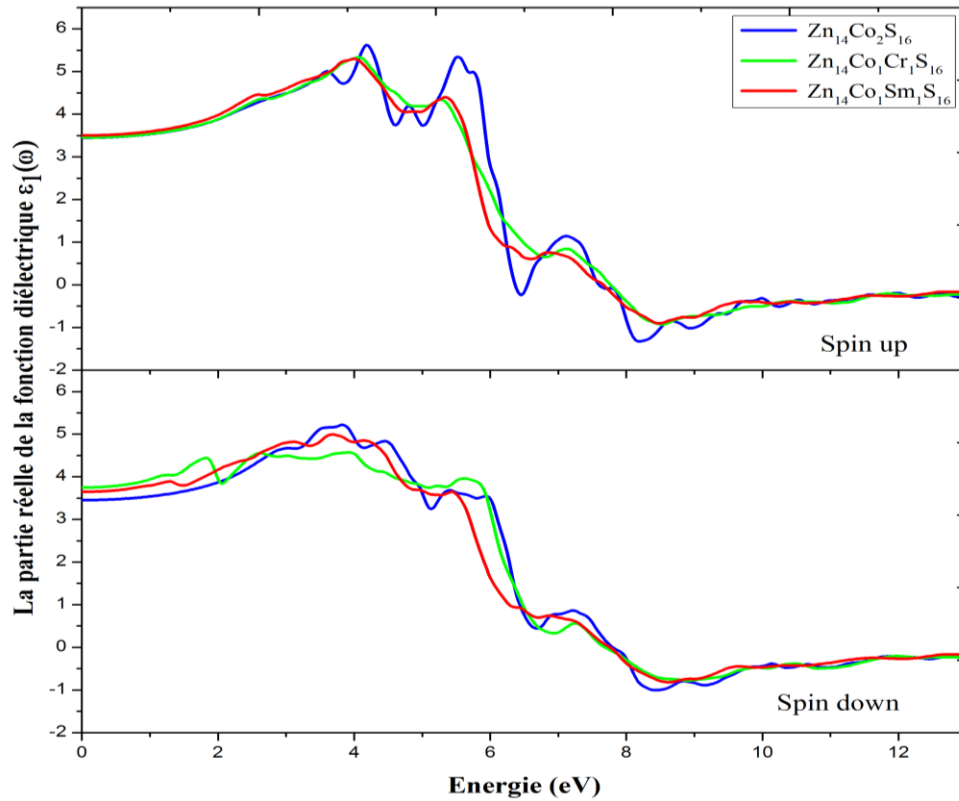


Figure II-43 La partie réelle de la fonction diélectrique de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par GGA+ U est présentée dans les deux sens spin up et spin down sur la figure (II-44). La valeur la plus importante dans ces courbes est la première transition qui est considérée comme un gap optique. Les valeurs correspondantes de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ dans le sens spin up sont de 2,05 eV et 2,1 eV, respectivement et 2 eV pour $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$. Nous pouvons voir que les deux systèmes ont un caractère semi-conducteur. Pour le sens spin down, les valeurs correspondantes pour de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ sont de 2.1eV et 0.9 eV et 1.05 eV pour $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$. Ces valeurs sont illustrées par les structures de bande calculées (voir Tableau II.7). Avec le co-dopage par Cr et Sm nous observons la disparition de trois pics principaux et l'apparition d'un grand pic à 4.75 eV et une forte diminution de l'intensité dans la direction spin up. La disparition de ces pics peut être due au transfert d'électrons de l'état Cr (3d) à l'état non rempli (3d) de Co [41]. Dans le spin down, par le co-dopage par Cr, on voit l'apparition d'un nouveau pic à 2.01eV apporté par le Cr-3d et à 1.58 eV apporté par Sm-4f comme le montrent les courbes PDOS.

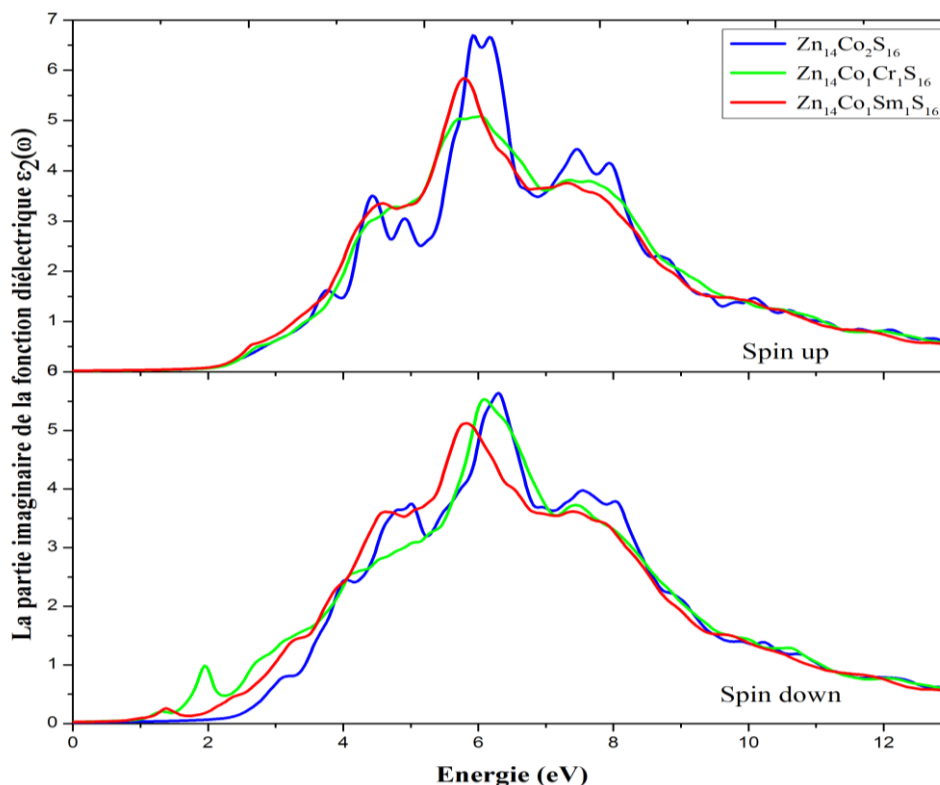


Figure II-44 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

II.3.5.2. Le coefficient d'absorption

La figure (II-45) présente le coefficient d'absorption de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par GGA+ U en fonction de l'énergie.

On note que tous les systèmes ont une forte absorption à 6 eV qui correspond à la région UV. Par conséquent, l'intensité du coefficient d'absorption est diminuée par le co-dopage avec le Cr et aussi avec Sm, et nous avons remarqué la disparition de nombreux pics. Alors que nous voyons que l'intensité du coefficient d'absorption augmente par co-dopage par Cr et Sm dans la gamme d'énergie comprise entre 2 eV et 4 eV correspondant à la région visible.

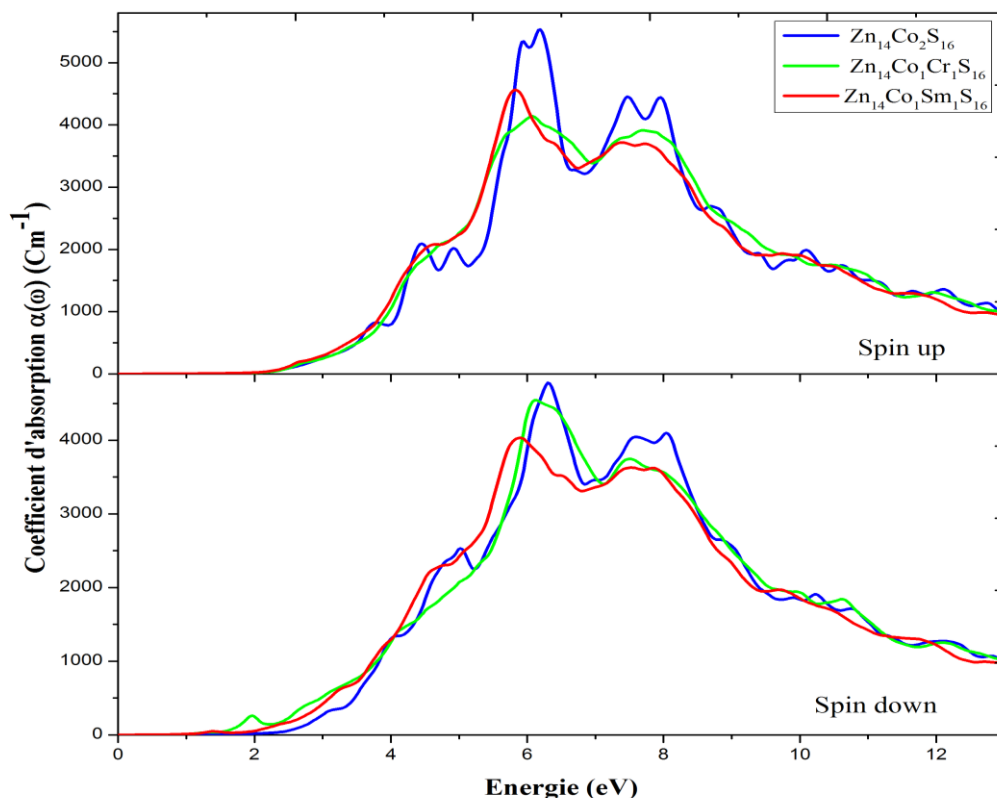


Figure II-45 Coefficient d'absorption de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

II.3.5.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par GGA+ U en fonction de l'énergie est calculé et présenté sur la figure (II-46).

On peut voir que les trois systèmes ont la même valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ =1.88 eV dans le spin up et dans le spin down sont 1.85 eV pour $Zn_{14}Co_2S_{16}$, 1.94 eV pour $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et 1.90 eV pour $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$. Les valeurs de $n(0)$ de tous les systèmes étudiés et dans les deux directions confirment la relation (E 7).

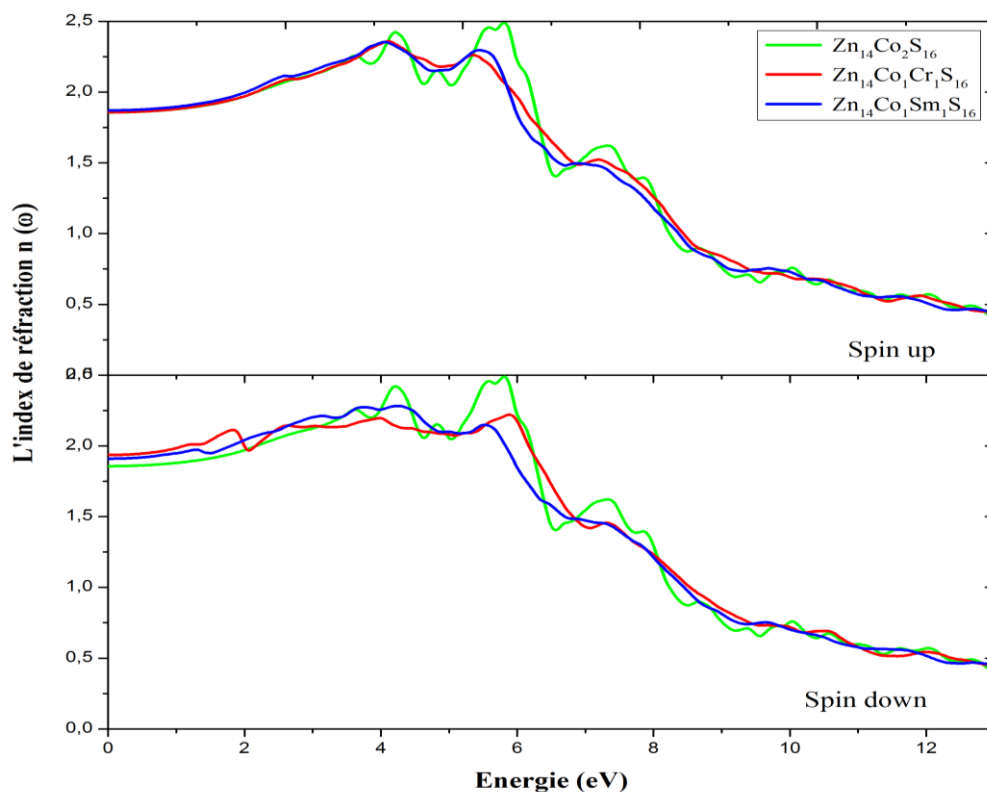


Figure II-46 L'indice de réfraction de $Zn_{14}Co_2S_{16}$, $Zn_{14}Co_1Cr_1S_{16}$ et $Zn_{14}Co_1Sm_1S_{16}$ par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

II.3.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudiés l'effet du co-dopage par un métal de transition qui est le Chrome (Cr) et un autre métal de terre rare Samarium (Sm) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS : Co.

Le paramètre de la maille démunie avec le co-dopage par Cr et s'élargie avec le co-dopage par Sm. Le $Zn_{14}Co_2S_{16}$ a un caractère semi-conducteur avec un gap direct. Avec le co-dopage par Cr, il garde ce caractère avec un changement de nature du gap (il a un gap indirect) et aussi de ses valeurs. Avec le co-dopage par Sm, il devient un demi-métal. Le calcul de ΔE confirme que les deux systèmes co-dopés sont stable dans la phase antiferromagnétique. Le co-dopage avec Sm donne un moment magnétique plus intéressant que le co-dopage par Cr. Tous les systèmes étudiés ont des bonnes propriétés dans la région UV.

II.4. Partie 3

Effet du dopage et co-dopage par Gd et (Gd, Mn) sur les propriétés du CdS

II.4.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet du dopage et co-dopage avec un métal de terre rare (Gd) et co-dopage avec un métal de transition (Mn) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du CdS.

Le sulfure de cadmium CdS cristallise dans les deux structures zinc-blende et wurtzite. Dans ce travail nous avons opté pour la structure zinc-blende en raison du fait qu'elle n'est pas beaucoup utilisée en littérature. Sur une super-cellule de 32 atomes, le dopage s'effectue par la substitution d'un cation de Cd par deux ions magnétiques de Gd dans le cas de CdS : Gd et par un atome de Gd et un atome de Mn dans le cas de CdS : (Gd, Mn) qui correspond à une concentration de $x=6.25\%$.

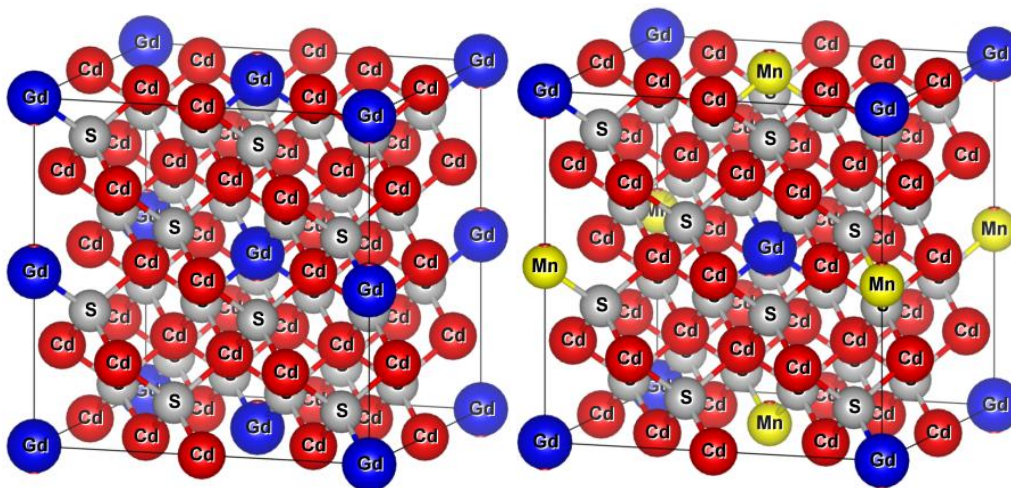


Figure II-47 Représentation graphique de la super-cellule du CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) dans la phase cubique

Notre objectif de dopage et de co-dopage du CdS est d'améliorer la structure électronique, les propriétés magnétiques et optiques du matériau hôte et d'atteindre les propriétés ferromagnétiques demi-métalliques (HMF). Nous espérons que ces résultats seront très utiles pour comprendre les effets du dopage et du co-dopage de CdS et offriront la possibilité de fabriquer de nouveaux dispositifs optoélectroniques et spintroniques.

II.4.2. Propriétés structurales

Les paramètres de maille ont été obtenus avec l'approximation GGA [3] par l'optimisation des structures initiales en utilisant l'équation de Murnaghan (E.2) [8].

L'énergie totale calculée de tous les systèmes dans les deux phases ferromagnétique et antiferromagnétique est représentée sur les figures (II-48) et (II.49).

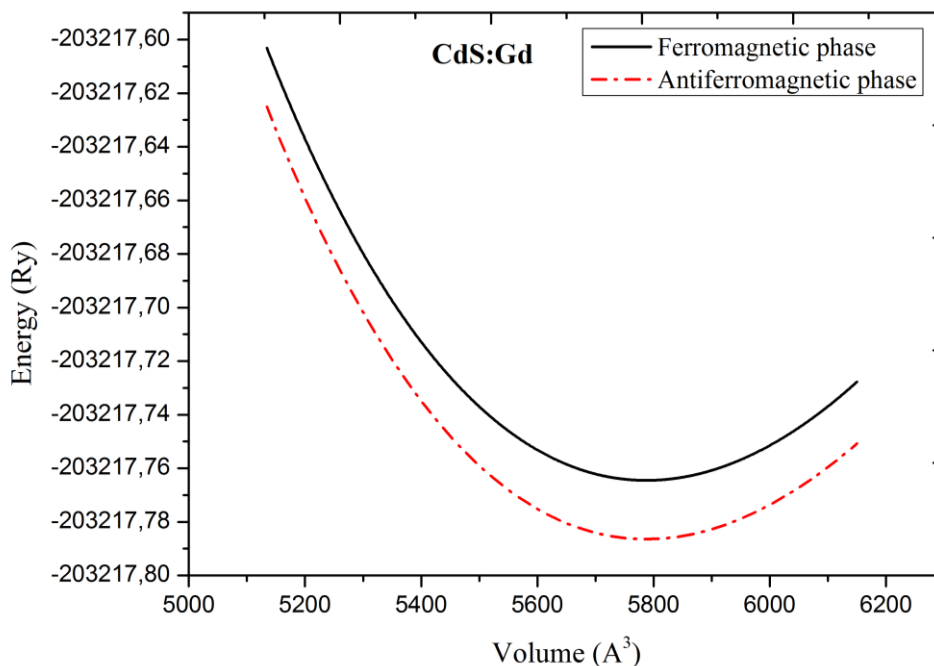


Figure II-48 Variation de l'énergie totale du CdS : Gd en fonction du volume.

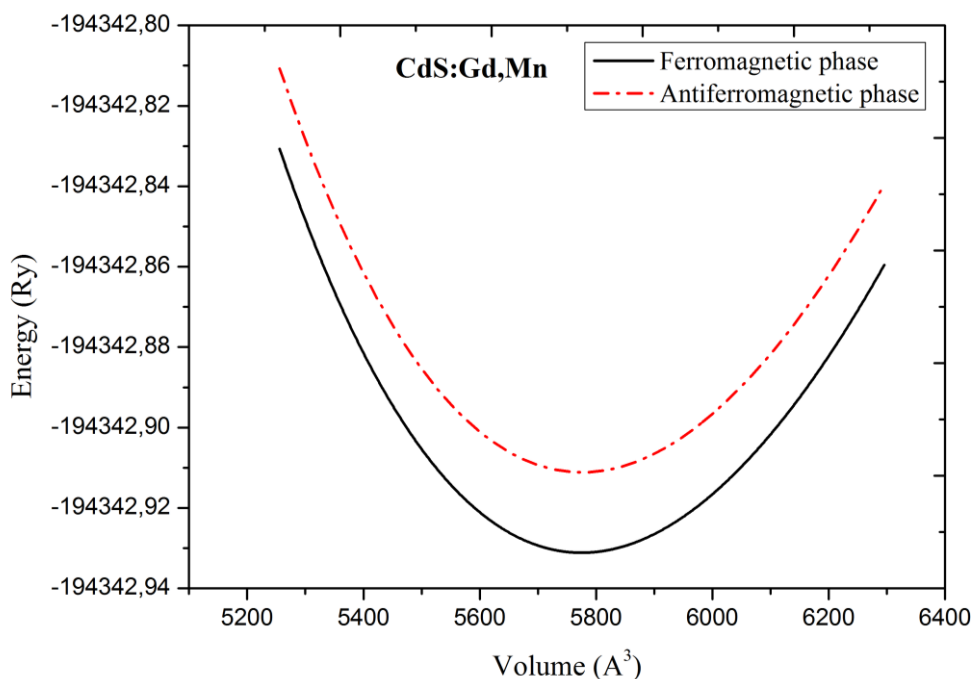


Figure II-49 Variation de l'énergie totale du CdS : (Gd, Mn) en fonction du volume.

Tableau II.9 Le paramètre de la maille a , B le module de compressibilité et sa dérivée B' et le volume de la maille V de notre travail et d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Compound		Approximation	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
Un-doped CdS	Our work	GGA	5.9343	53.2817	4.8783
	Other works		5.98 ^a , 5.78 ^b 5.83 ^{c, d}		
CdS:Gd	Our work	GGA	5.985	51.535	4.434
	Other works		5.73 ^e		
CdS :(Gd,Mn)	Our work	GGA	5.980	52.84	4.54

- a. Travail théorique Réf [42].
- b. Travail théorique Réf [35].
- c. Travail experimental Réf [43].
- d. Travail théorique Réf [44].
- e. Travail experémental Réf [45].

Les paramètres de maille optimisés des CdS non dopés, dopés et co-dopés sont classifiés dans le tableau (II.9). On trouve que le paramètre de maille des CdS non dopés est en bon accord avec les autres valeurs théoriques [42] [43] et expérimentales [44]. Pour le système dopé CdS : Gd, le paramètre de maille optimisé s'augmenté. Alors que le rayon ionique du Gd^{3+} (0,93 Å) est légèrement inférieur à celui du Cd^{2+} (0,97 Å). *B. Kong et al.* [23] ont suggéré dans leur étude du CdSe dopé au Gd que le paramètre de maille et le volume augmentent en raison des interactions répulsives entre les charges positives. Dans le cas du co-dopage CdS : (Gd, Mn), le paramètre de maille optimisé est inférieur à celui des CdS non dopés et CdS : Gd. Ceci est dû au rayon ionique du Mn^{2+} (0,83Å), qui est très petit que celui de Gd^{3+} (0,93 Å) et Cd^{2+} (0,97 Å).

II.4.3. Propriétés magnétiques

Afin d'identifier la stabilité magnétique, nous avons calculé la différence d'énergie totale ΔE entre l'état ferromagnétique (FM) et l'état antiferromagnétique (AFM). Le tableau (II.10) rassemble les différences d'énergie totale ΔE , les moments magnétiques totaux et partiels de chaque système.

Tableau II.10 La différence des énergies $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$, la nature du couplage et le moment magnétique total M_{Tot} et partiel de chaque atome.

System	ΔE (meV)	Phase ferromagnétique			Phase antiferromagnétique		
		M^{Gd} (μ_B)	M^{Mn} (μ_B)	M^{TOT} (μ_B)	M^{Gd} (μ_B)	M^{Mn} (μ_B)	M^{TOT} (μ_B)
CdS : Gd	-12.01	7.02	-	14.04	7.00	-	0.002
CdS :(Gd,Mn)	2.01	6.96	4.46	13.02	6.96	-4.46	7.04

Pour le CdS : Gd, la valeur ΔE est négative, ce qui signifie que l'état antiferromagnétique est énergétiquement plus stable que l'état ferromagnétique. Alors que pour le CdS dopé au Gd, la phase ferromagnétique est plus stable que l'état antiferromagnétique dans les structures ZB et WZ [23]. *Kaur et al.* montrent que le ferromagnétisme est très faible dans le cas du dopage de ZnS avec Gd et il augmente avec l'augmentation des impuretés de Gd [46].

Pour le système co-dopé CdS : (Gd, Mn), la valeur positive de ΔE prouve sa stabilité magnétique à l'état ferromagnétique. Le comportement FM dans le ZnO dopé (Mn, Gd) a été supprimé par l'interaction antiferromagnétique de superéchange entre les ions Mn [47]. *Aimouche et al.* utilisent les premiers principes pour simuler CdS : (Cr, Mn). Les résultats ont révélé que l'interaction d'échange entre Cr et Mn dans le CdS dopé (Cr, Mn) était également antiferromagnétique [32]. Il n'y a pas de rapports sur les études magnétiques de CdS co-dopé (Gd, Mn) à utiliser pour la comparaison avec nos données.

II.4.4. Propriétés électroniques

II.4.4.1. Densité des états totaux et partiels

Pour avoir accès aux propriétés électroniques et à la nature des liaisons chimiques entre atomes, on doit calculer les densités d'états totales et partielles. Les densités totales et partielles d'états TDOS et PDOS des systèmes dopés et co-dopés CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) sont calculées par FP-LAPW en utilisant l'approximation GGA+ U et sont représentées sur les figures (II-50) et (II-51).

Pour le système dopé CdS : Gd, il est stable dans la phase AFM de sorte que le DOS total est symétrique dans les deux directions. On voit bien le caractère métallique dû à la forte hybridation entre Gd- $4f$ et S- $2p$. Pour le système co-dopé CdS :(Gd, Mn), on note que l'introduction de Mn dans le système CdS : Gd change la nature électronique d'un caractère métallique à un caractère demi-

métallique. Nous pouvons voir une bande interdite de 1,67 eV, dans le spin up. Tandis que, dans le spin down, on peut voir une localisation d'un nouveau pic au niveau de Fermi construit par l'hybridation des états Gd-4*f* et S-2*p*. La bande de valence (BV) est formée par l'hybridation entre les états S-2*p* ou Cd-3*d* et les états Mn-3*d* (de -4,29 eV à -1,25 eV). La bande de conduction (BC) est composée de la contribution majeure des états Mn-3*d* dans la région de (0,75 eV à 1,5 eV) et d'une faible contribution des états S-2*p* et seulement S-2*p* de (1,5 eV à 5 eV). Alors que la contribution des états *f* n'est observée qu'au niveau de Fermi avec un pic intense et qu'elle est très faible à la fois dans BC et BV.

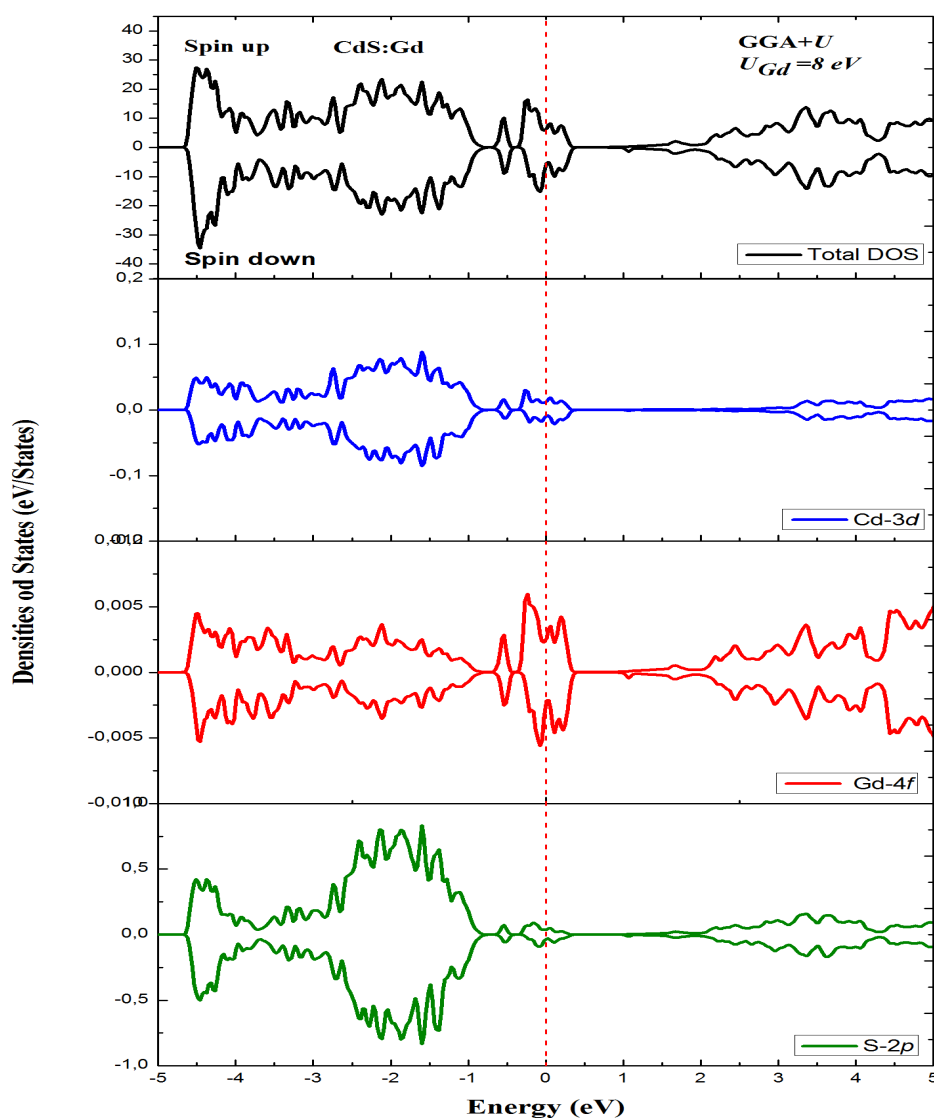


Figure II-50 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de CdS : Gd par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

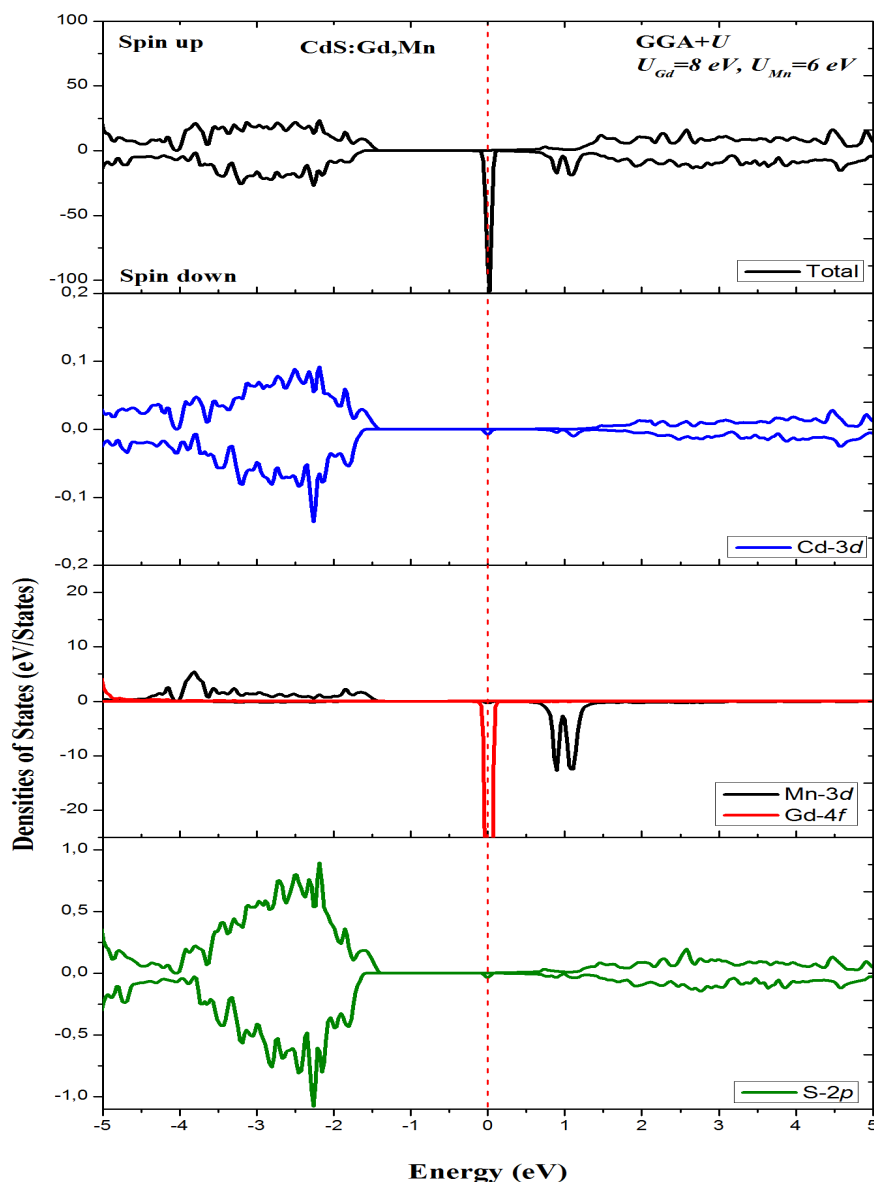


Figure II-51 La densité des états total et partiel (TDOS et PDOS) de CdS : (Gd, Mn) par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

II.4.5. Propriétés optiques

II.4.5.1. La fonction diélectrique

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) par GGA+ U sont tracés sur les figures (II-52 à II-55).

Figure II-52 présente la partie réelle de CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn). La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est de 23,5 eV dans les deux sens. On peut remarquer un pic intense à 0 eV, puis il passe par des doubles pics à 0,63 eV et 1,19 eV pour le spin up et 0,68 eV et 1,19 pour le spin down

et montre à nouveau trois grands pics à 2,19 eV, 3,47 eV, et 5,32 eV pour la direction de spin up et 2,23 eV, 3,32 eV et 5,31 eV pour la direction de spin down.

Pour le système co-dopé CdS : (Gd, Mn), la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est de 3,54 eV pour la direction spin up. Alors que pour le spin down, il est de 8,54 eV. Dans la direction spin up, on peut remarquer deux grands pics à 1,61 eV et 3,2 eV et 3 petits pics à 4,23 eV, 5,47 eV et 6,39 eV. Dans la direction spin down, nous voyons des doubles grands pics à 2,5 eV et 3,40 eV et des doubles petits pics à 4,78 eV et 6,65 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 de CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) devient négative au-delà de 8,31 eV dans les deux directions. Par le co-dopage par Mn, $\epsilon_1(\omega)$ augmente, ce qui implique que CdS : (Gd, Mn) présente un indice de réfraction accru par rapport à CdS : Gd. Cela pourrait être lié à une forte hybridation d'états Mn-3d. Une variation similaire de la partie réelle de la constante diélectrique a également été observée dans la littérature [63]. Elle augmente avec l'augmentation de la concentration du Mn dans ZnO : (Mn, Gd).

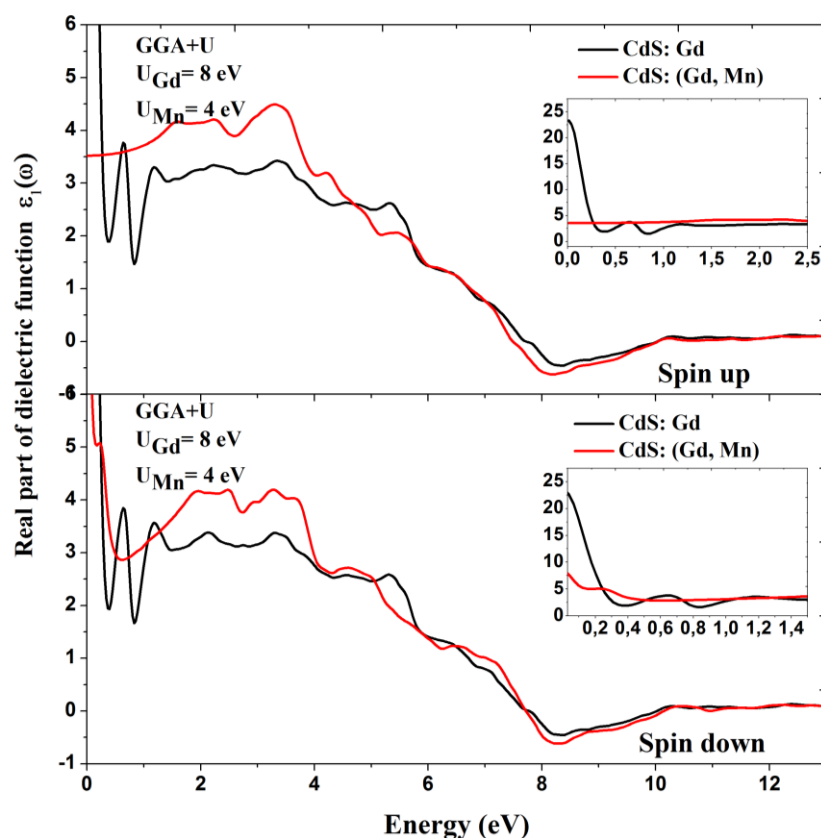


Figure II-52 La partie réelle de la fonction diélectrique de CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

Les valeurs critiques de $\epsilon_2(\omega)$ sont directement proportionnelles aux gaps optiques qui sont répertoriées dans le tableau (II.11). Le CdS: Gd a un redshift qui est similaire aux résultats de *Kaur et al.* [48]. Pour le système co-dopé CdS : (Gd, Mn), il y a quatre pics principaux dans la direction

spin up : un petit à 2,39 eV provient du passage des états $2p$ de S aux états $3d$ de Mn, et trois grands à 3,97 eV, 4,90 eV et 7,29 eV proviennent du passage des états $3d$ de Mn aux états $2p$ de S, selon les courbes de PDOS. Pour la direction du spin down, il a six pics principaux à 0,05 eV, 0,33 eV, 2,61 eV, 3,41 eV, 5,17 et 7,40 eV. Combiné avec les courbes PDOS (Figure II-50), le pic à 2,61 eV provient du passage des états $2p$ de S aux états $3d$ de Mn. Les pics à 3,41 eV et 5,17 eV proviennent du passage des états $3d$ de Cd aux états $2p$ de S ou des états $2p$ de S aux états $3d$ de Mn. Le pic à 0,05 eV est extrêmement important, indiquant que le système co-dopé a une forte absorption dans la région infrarouge IR. Il provient de l'interaction d'échange $sp-f$ entre les ions S et les ions Gd. Le $\varepsilon_2(\omega)$ diminue par co-dopage de Mn en CdS : Gd dans la gamme d'énergie de 0 eV ~ 3,25 eV et augmente ensuite. Les calculs montrent des résultats différents dans le spin down que dans le spin up en raison du caractère demi-métallique fourni par les états f de Gd. *Aimouche et al.* ont prouvé la possibilité d'ajuster les propriétés électroniques et optiques du CdS : Mn par co-dopage au Cr [42].

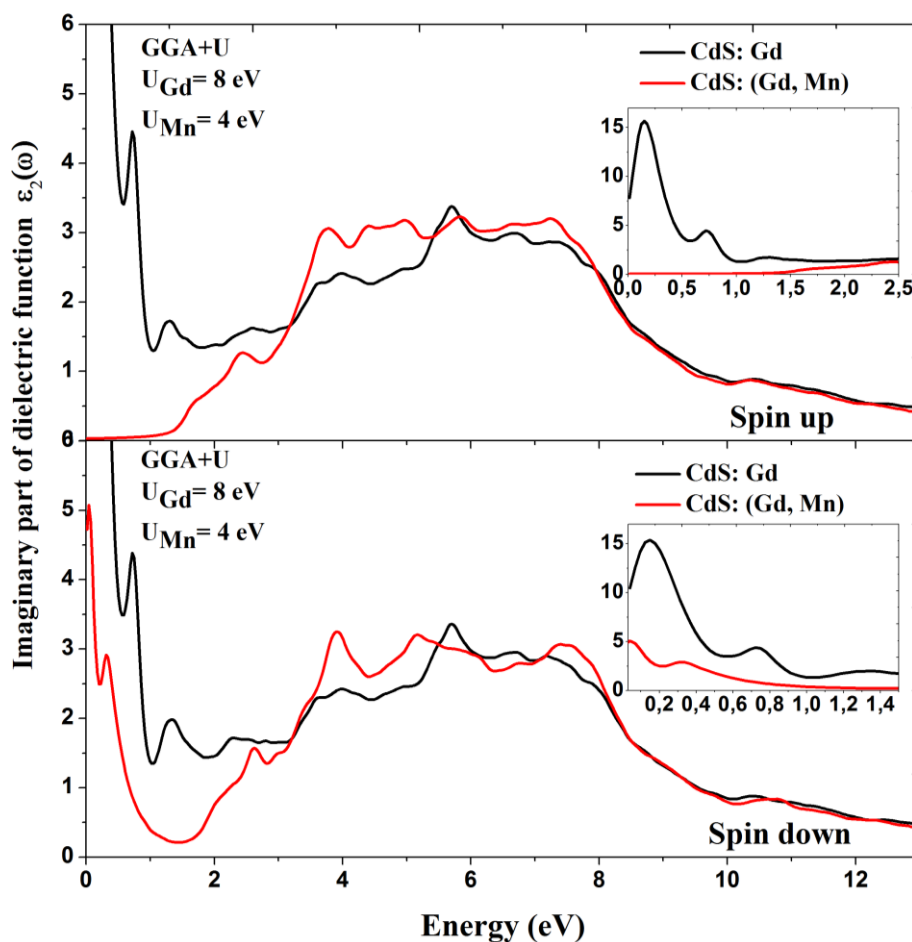


Figure II-53 La partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+ U , pour spin up et spin down.

II.4.5.2. Coefficient d'absorption

Nous pouvons voir à partir de la figure II-55 que le coefficient d'absorption de CdS : Gd a un redshift important dans les deux directions. Ceci est similaire à l'étude de *Pendey et al.* [45]. Nous avons remarqué une forte absorption lumineuse de 3,66 eV à 9,68 eV (longueurs d'onde de 339 nm à 128 nm) correspondant aux régions UV proches. Tandis que, le CdS : (Gd, Mn) a une forte absorption de la lumière dans la direction spin up entre 3,2 eV et 7,89 eV (387,5 nm à 157 nm), correspondant aux régions UV. Pour la direction du spin down, CdS : (Gd, Mn) se produit un redshift et une forte absorption de 3,98 eV à 7,58 eV. En comparant la figure II-54 à la figure II-53, nous constatons que les principaux pics d'absorption correspondent à des pics diélectriques imaginaires. Dans le spin up, il a cinq pics à 2,39 eV, 3,79 eV et 4,90 eV, 5,84 eV et 7,29 eV, qui consistent en une partie imaginaire de la fonction diélectrique (2,42 eV, 3,77 eV, 5,04 eV, 5,87 eV, et 7,29 eV). Dans le spin down, les pics d'absorption se situent au-dessus de 0,35 eV, 2,61 eV, 3,96 eV, 5,22 eV et 7,56 eV, correspondant à la partie imaginaire de la fonction diélectrique (0,33 eV, 2,61 eV, 3,91 eV, 5,17 eV, et 7,40 eV). On peut remarquer que le coefficient d'absorption du CdS : (Gd, Mn) a également un décalage vers le rouge important, qui peut être dû à l'interaction d'échange *sp-f* et *sp-d* entre le Gd, Mn et l'hôte CdS, et désigne une diminution de la bande interdite optique du CdS après co-dopage.

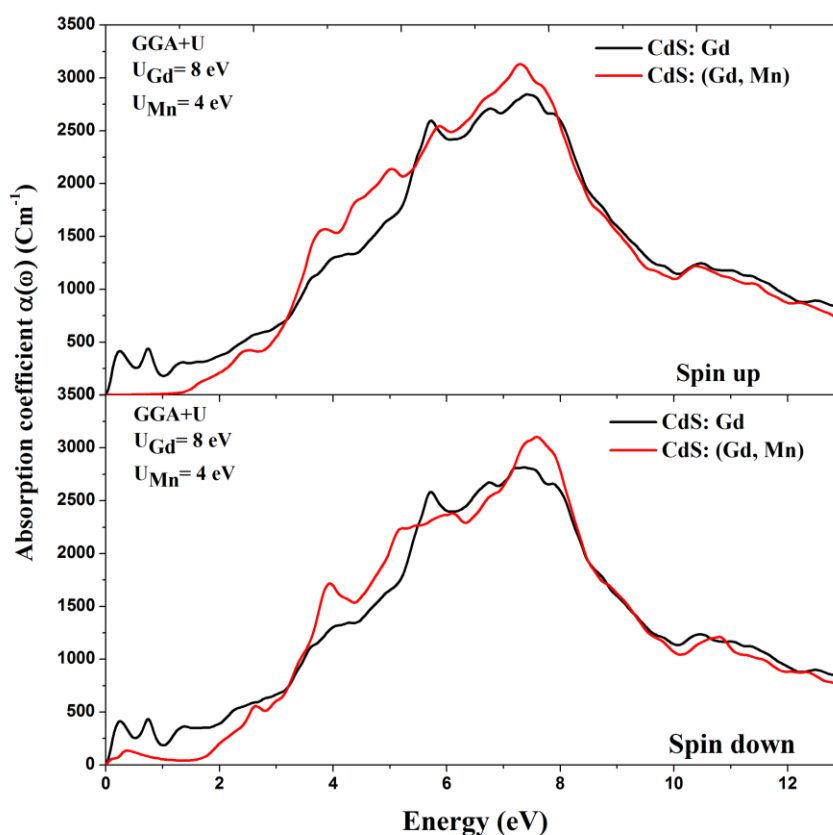


Figure II-54 Coefficient d'absorption de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down.

II.4.5.3. L'indice de réfraction

A partir de la figure II-55, nous pouvons remarquer l'indice de réfraction statique n_0 pour CdS : Gd est de 5 eV pour les deux directions. Pour CdS : (Gd, Mn), il est de 1,87 et 3 pour le spin up et le spin down, respectivement. Par co-dopage par Mn, on peut voir que l'indice de réfraction est important dans la gamme d'énergie de 0,73 eV ~ 5,04 eV dans le spin up et de 1,39 eV à 5,17 eV dans le spin down. Les courbes d'indice de réfraction sont en bon accord avec celles la partie réelle de fonction diélectrique.

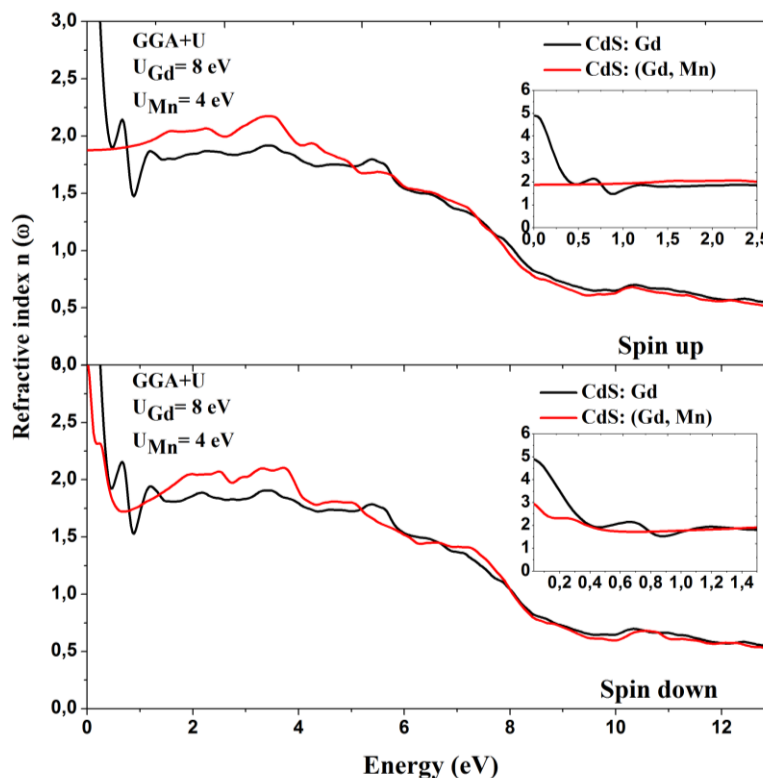


Figure II-55 L'indice de réfraction de CdS : Gd et CdS :(Gd, Mn) par l'approximation GGA+U, pour spin up et spin down

Tableau II.11 Les pics calculés de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, les valeurs statiques $\epsilon_1(0)$, $n(0)$ pour CdS : Gd et CdS : (Gd, Mn) par GGA+U, dans spin Up et spin down.

System	$\epsilon_1(0)$		$n(0)$		Points critiques			
	up	dn	up	dn	ϵ_2		α	
					up	dn	up	dn
CdS : Gd	23.5	23.5	5	5	0	0	0	0
	59 ^a				2.41 ^b			
	27 ^b							
CdS :(Gd,Mn)	3.54	8.54	1.87	3	1.42	0	1.6	0

^{a.} Travail experimental Réf [45].

^{b.} Travail experimental Réf [46].

II.4.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du dopage et co-dopage par Gd et (Gd, Mn) respectivement sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CdS.

Le paramètre de maille s'élargie avec le dopage par Gd et diminue par le co-dopage par (Gd, Mn). La valeur négative de ΔE prouvait que le CdS : Gd est stable dans la phase antiferromagnétique. Le composé CdS : (Gd, Mn) est stable dans la phase ferromagnétique. CdS : (Gd, Mn) a un moment magnétique intéressant. Les densités totales d'états montrent le caractère métallique du CdS : Gd et le caractère demi-métallique du CdS : (Gd, Mn). Les propriétés optiques sont aussi calculées. Les deux systèmes ont un décalage vers le rouge important et ont une forte absorption de la lumière dans les régions visible et UV. Les résultats obtenus ont confirmé que les propriétés optiques et magnétiques peuvent être améliorées par le co-dopage par Mn, pour avoir des nouvelles applications optoélectroniques et spintroniques.

Référence bibliographiques

- [III.1] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [III.2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN3 9501031-1-2).
- [III.3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [III.4] M. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, D. Varshney, I. Ameri. Acta Physica Polonica A. 125 (2014) 1110
- [III.5] T. Chanier, Thèse de doctorat, Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI. L'Université de Provence, 2014.
- [III.6] T. Ouhrani, Thèse de doctorat, université de Tlemcen. 2014.
- [III.7] Henry Mathieu, Hervé Fanet. Livre. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. 6^{ème} édition. 2009
- [III.8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244–247.
- [III.9] H. Okuyama, Y. Kishita, et al., Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [III.10] A. Boukortt, S. Berrah, R. Hayn, A. Zaoui. Physica B 405 (2010) 763–769.
- [III.11] Supriya Ghosal, Homnath Luitel, Sujoy K. Mandal, Dirtha Sanyal, Debnarayan Jana, Journal of Physics and Chemistry of Solids 136 (2020) 109175.
- [III.12] D. Amaranatha Reddy, S. Sambasivam, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, Y. Aparna, B. K. Reddy, J. L. Rao. Journal of Alloys and Compounds. 537(2012)208-215.
- 13 S.F. Rabbani, I.B. Shameem Banu. Computational Materials Science 101 (2015) 281–286.
- [III.14]
- [III.15] D.E. Aimouch, S. Meskine, R. Hayn, A. Boukortt. Physica E: Lowdimensional. Systems and Nanostructures. 84 (2016) 401
- 16 B. Poornaprakash, U. Chalapathi, Mirgender Kumar, S.V. Prabhakar Vattikuti, Beerelli Rajitha, P.T. Poojitha, Si-Hyun Park, Materials Science in Semiconductor Processing, 121 (2021) 105395.
- [III.17] Z.-H. Yin, J.-M. Zhang. Physics Letters A. 380 (2016) 2796–2802.
- [III.18] K. Kaur, G. S. Lotey, N.K. Verma. Materials Science in Semiconductor Proc 19 (2014) 6–10.
- [III.19] B. Poornaprakash, P.T. Poojitha, U. Chalapathi, K. Subramanyam, Si-Hyun Park. J. Physica E. 83 (2016) 180-185.
- [III.20] B. Poornaprakash, P. T. Poojitha, U. Chalapathi, Si-Hyun Park. Materials Letters. 181(2016) 227–230.
- [III.21] B. Poornaprakash, U. Chalapathi, M. Reddeppa, S.-H. Park. Superlattices and Microstructures. 93(2016) 104-109.

- [III.22] M. Lantri, A. Boukortt, S. Meskine, H. Abbassa and Y. Benaissa Cherif, A. Zaoui, *Modern Physics Letters B*, 15(2019)1950327.
- [III.23] Bo Kong, Ti-Xian Zeng, Yong-Gang Wu, Zhi-Jian Fu, Zhu-Wen Zhou. *Computational Materials Science* 142 (2018) 14–24 (CdSe Gd and Mn).
- [III.24] Y. Huang, W. Jie, G. Zha. *Journal of Alloys and Compounds* 555 (2013) 117–122.
- [III.25] S. Sambasivam, D. Paul Joseph, J. G. Lin, C. Venkateswaran. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2598–2601
- [III.26] D. Amaranatha Reddy, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy. *Applied Surface Science* 258 (2012) 5206–5211.
- [III.27] Kaifu Qiu, Depeng Qui, Hui Shen. *Materials Letters*. 198 (2017) 23–26.
- [III.28] Zhaoliang Qu, Daining Fang. *Alloys and Compounds*. 682(2016)565–570.
- [III.29] Wu Yang, Ruiqian Guo. *Optics Communications*. 418(2018)46–50.
- [III.30] Luping Zhang, Rui Dong, Zhenyu Zhu, Shurong Wang. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 245(2017)112–121.
- [III.31] Ayman M. Abdalla, Atif M. Ali, M. Al-Jarallah. *Physica B: Condensed Matter*. 550(2018)235–243.
- [III.32] W. Benstaali, Thèse de doctorat, université des sciences et technologie de Mostaganem.
- [III.33] G. Marius, *Kramers-Kronig relations (The Physics of Semiconductors)*, Berlin Heidelberg, Springer, 2010. pp. 775–776.
- [III.34] E. Maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche, A. Es-Smairi, M. Khuili, Samah Al-Qaisi, Tuan V. Vu, D. P. Rai, *Surfaces and Interfaces*, 24(2021)101051.
- [III.35] M. Fox, “*Optical Properties of Solids*”, Oxford University Press, 2001
- [III.36] Chi-Jung Chang, Kuo-Lin Huang, Jem-Kun Chen, Kuan-Wu Chu, Mu-Hsiang Hsu. *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 55(2015) 82–89.
- [III.37] Ming Dong, Peng Zhou, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, Jianguo Yu. *Chemical Physics Letters*. 668(2017)1–6.
- [III.38] H.-Q. Xie, L. Jun-Long Tng, P-Peng. *Magnetism and Magnetic Materials*. 377(2015)239242.
- [III.39] W. Zhao, Z. Wei, L. Zhang, X. Wu, X. Wang, J. Jiang, *Alloys and Compounds*. 698(2017) 754–760.
- [III.40] D. Amaranatha Reddy, S. Sambasivam, G. Murali, B. Poornaprakash, R. P. Vijayalakshmi, Y. Aparna, B. K. Reddy, J. L. Rao. *Alloys and Compounds*. 577(2013)79–85
- [41]. R. N. Aljawfi, F. Rahman, K. M. Batoo, *Magnetism and Magnetic Materials*. 332 (2013) 130–136.
- [III.42] D. E. Aimouch, S. Meskine, A. Birsan, V. Kuncser, A. Zaoui, A. Boukortt. *Materials Chemistry and Physics*. 213(2018)249–258.
- [III.43] M. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, B. Bouhaf, D. Varshney, I. Ameri. *Acta Physica Polonica A*. 125 (2014) 1110

- [III.44] H.Yahi and A. Meddour. Magnetism and Magnetic Materials. 401(2016)116-123.
- [III.45] G.Pandey, S.Dixit, A.K. Shrivastava. Materials Science and Engineering B.200(2015)59–66.
- [III.46] P. Kaur, S. Kumar, C-L. Chen, K -S.Yang, D-H. Wei d, C -L Dong , C. Srivastava , S.M. Rao. Materials Chemistry and Physics.186(2017) 124-130.
- [III.47]B. Poornaprakash, U. Chalapathi, S. Babu, Si-Hyun Park. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.93 (2017)111-115.
- [III.48] K. Kaur, G. S Lotey, N.K. Verma. Materials Science in Semiconductor Proc19 (2014) 6–10.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre par des méthodes de premiers principes, l'effet du dopage et co-dopage des composés II-VI avec des métaux de transitions et des métaux de terres rares pour avoir des nouvelles propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des composés, dans le but d'améliorer des nouvelles applications dans le domaine de l'optoélectroniques et la spintronique.

Nous nous sommes intéressés à deux composés ZnS et CdS, qui présentent un intérêt industriel et technologique dans les domaines de l'optoélectronique (cellules photovoltaïques, les diodes laser.....) et même dans la spintronique (domaine d'informatique, stockage d'énergie etc....).

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémenté dans le code Wien2K. Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation, les approximations GGA et GGA+ U (U le paramètre de HUBBARD) sont utilisées.

Notre travail inclut trois parties. La première partie consiste à étudier l'effet du dopage par (MT) : Chrome Cr, Manganèse Mn et Cobalt Co et par les (TR) : Samarium Sm, Europium Eu, Gadolinium Gd et Erbium Er sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS. On a remarqué l'amélioration des propriétés du ZnS par le dopage par différents ions MT ou TR. Le ZnS est devenu un matériau adéquat pour des applications optoélectroniques et même des applications spintroniques. On a obtenu des nouveaux matériaux avec des caractères semi-conducteurs (cas du ZnS : MT et ZnS : Eu) et avec un caractère demi-métallique (Cas du ZnS : TR) avec des moments magnétiques très intéressants. Les propriétés optiques calculées prouvent que les systèmes étudiés sont des bons candidats pour les applications spintroniques et surtout le ZnS : TR et pour des applications optoélectroniques dans la gamme visible-UV et même IR.

Dans la deuxième partie, nous avons étudiés l'effet du co-dopage par un métal de transition (Chrome Cr) et un métal de terre rare (Samarium Sm) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques du ZnS : Co.

Les deux systèmes étudiés dans cette partie sont stables dans la phase antiferromagnétique. Le co-dopage avec Sm donne un moment magnétique plus intéressant que celui obtenu par le co-dopage avec Cr. Tous les systèmes étudiés ont des bonnes propriétés dans la région UV. Le co-dopage avec Cr améliore l'absorption dans la région visible. L'effet du dopage et co-dopage par Gd et (Gd, Mn) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de CdS est étudié dans la troisième partie. Le CdS : Gd est stable dans la phase antiferromagnétique avec un caractère

métallique. Tandis que, CdS : (Gd, Mn) est stable dans la phase ferromagnétique. CdS : (Gd, Mn) avec un caractère demi-métallique et un moment magnétique très intéressant par rapport à CdS : Gd. Les propriétés optiques sont aussi calculées. Les deux systèmes ont un décalage vers le rouge important et ont une forte absorption de la lumière dans les régions visible et UV. Les résultats obtenus confirment que les propriétés optiques et magnétiques peuvent être améliorées par le co-dopage par Mn.

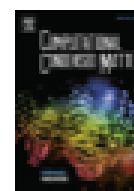
Ce travail de thèse nous permet de fournir des nouveaux matériaux pour les applications optoélectroniques et spintroniques et aussi d'améliorer les propriétés des ceux qui existent déjà par de nouvelles méthodes.

Plusieurs travaux me tiennent à cœur pour prolonger ce travail de thèse. Le premier est d'étudier l'effet du co-dopage avec deux différents métaux de terre rare sur les propriétés du ZnS. Le deuxième est de comprendre l'effet du dopage et co-dopage par MT et RE sur différents composés (CdSe, ZnSe et CdO).



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Condensed Matter

journal homepage: www.elsevier.com/locate/comm

First-principles studies of electronic structure, magnetic and optical properties of rare-earth (RE= Sm, Eu, Gd, and Er) doped ZnS

H. Hedjar ^{a,*}, S. Meskine ^a, A. Boukourt ^a, H. Bennacer ^{a,b}, M.R. Benzidane ^a

^a *Laboratoire and Characterization Physico-Mechanical and Metallurgical of Materials Laboratory (ICPMM), Abdouhamid Ibn Badis University Mostaganem, Route Nationale N°11, El-Kharouba, 27000, Mostaganem, Algeria*

^b *Electronics Department, Faculty of Technology, Mohamed El-Bachir University of Mostaganem, 28000, Algeria*

ABSTRACT

We present a theoretical study of the electronic structure, magnetic and optical properties of RE-doped zinc sulphide (RE = Sm, Eu, Gd, and Er) in a zinc blende phase, which is investigated using the spin-polarized spin density functional theory (spin-DFT). The First-principles calculations based on density functional theory and the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) are performed by employing the GGA + U (U is the Hubbard term of the Coulomb repulsion correlation) approximation. The lattice parameter will increase by RE doping ZnS. The total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) show that all the systems have half-metallic character behaviour with 100% spin polarization at the Fermi level provided by the RE-4f states except ZnS: Eu it has a semiconductor character. The values of differences in total energy ΔE indicate that ZnS: Sm, ZnS: Eu, and ZnS: Er are stable in the ferromagnetic phase. However, ZnS: Gd favours the APM phase. The total magnetic moment of all systems is very interesting. All systems showed significant redshift except ZnS: Eu, and all exhibited broad absorption in the UV region. Doping by RE is a feasible method to enhance the electronic, magnetic, and optical properties of ZnS for the new generation of optoelectronic and spintronic applications.

1. Introduction

DMSs, or diluted magnetic semiconductors, are new semiconductors with enhanced magnetic properties and generally have half-metallic character (HM) ferromagnetism at room temperature (Curie temperature). DMSs have many promising applications in different fields, such as spintronics and optoelectronics [1–5]. Zinc sulfide (ZnS) has been known as one of the versatile and technologically important II-VI compound semiconductors with a wide direct bandgap (3.67 eV at 300K that is suitable for short-wavelength optoelectronic applications), a large exciton binding energy (40 meV), abundance in nature and absence of toxicity, making it intensively used to dope with various kinds of dopants [5–14]. ZnS has attracted great focus because of the possibility of using it in different optoelectronic applications, including sensors, light-emitting diodes, and photovoltaic cells [15–19]. In addition to the optoelectronic applications, ZnS attains the room temperature ferromagnetism RTFM and is found to be a suitable host material for various transition metals (3d-TM) ions such as Ni, Mn, Fe, Co, Cr, and more [20–28]. As is well known, the 3d electrons of TMs are exterior and delocalized, so the orbital momentum is often zero and gives a small total magnetic moment per atom. The 4f electrons of RE are localized, and the direct coupling between the RE ions is weak [29]. [30]. RE ions

have a high magnetic moment and can attain the RTFM [30]. Besides the magnetic properties, RE is used extensively for optoelectronic applications in different regions (infrared, visible, and UV). Doping with RE is an effective method to achieve tunable magnetic and optical properties and develop new materials for spintronics and optoelectronics materials. However, doping semiconductors with RE ions has high interest, especially after discovering RTFM in Gd doped GaN and a high colossal magnetic moment [31,32]. F. Benazzou et al. studied the electronic structure and the magnetic ordering of Gd and Eu doped ZnO [33]. Nachiri et al. [34] have investigated all RE-doped ZnO's electronic structure and magnetic properties (RE = La–Yb) using the FP-LAPW method within the GGA. RE doped ZnO exhibited enhanced optical absorption in the visible region, as Li Honglin et al. reported in their experimental and theoretical study [35]. M. Larari et al. [36] have used these approximations: LSDA, LSDA + U, and LSDA + mU to study the electronic and optical properties of Er/Ga1-xN. They show semi-metallic ferromagnetic character with the LSDA and LSDA + mU approximations and semiconductor character behavior with LSDA + U. GaN doped with Er attains a ferromagnetic character at room temperature [37]. The theoretical calculations of RE doped GaN (RE = Pr, Sm, and Eu) by E. Mørker et al. revealed that all the systems exhibit half-metallic ferromagnetic (HMF) behavior with 100% spin by GGA

* Corresponding author.

E-mail addresses: halima13kima@gmail.com, halima.hedjar@univ-mosta.dz (H. Hedjar).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00622>

Received 1 November 2021; Received in revised form 14 December 2021; Accepted 21 December 2021

Available online 27 December 2021

2352-3143/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



First principles calculations of structural, electronic, magnetic and optical properties of Gd doped and Gd, Mn co-doped zinc blende CdS

H. Hedjar^{a,*}, S. Meskine^a, H. Bennacer^a, A. Boukortt^a, Y. Benaissa Chrif^a

^a Laboratoire et Caractérisation Physico-Mécanique et Métallurgie de Matériaux (LCPM), Abdelhakim Ben Bekki University Management, Avenue nationale N° 11, Khrouzfa, 27000, Algérie

ARTICLE INFO

Keywords:
CdS
Electronic properties
Magnetic properties
Optical properties
DFT
Co-doping

ABSTRACT

In this work, we studied the magnetic stability, electronic and optical properties of Gd doped CdS and (Gd, Mn) co-doped CdS, in a zinc blende structure, using first-principles calculations based on the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) with the GGA + *U* approximation. The lattice parameter increases by Gd doping and decreases by (Gd, Mn) co-doping. The calculations of the differences in total energies ΔE prove that the CdS: Gd is stable in the antiferromagnetic state (AFM). While, the co-doped system CdS: (Gd, Mn) is stable in the ferromagnetic state (FM). The CdS: (Gd, Mn) has an interesting magnetic moment compared to the CdS: Gd. The total densities of states show the metallic character of the CdS: Gd and the half-metallic character of CdS: (Gd, Mn). The real and imaginary parts of the dielectric function, the absorption coefficient, and the refractive index are calculated. Both systems have a significant redshift and have a strong light absorption in the visible and UV regions. Co-doping CdS by Gd and Mn gives interesting results compared to the CdS: Gd. These make CdS: (Gd, Mn) an important material for different applications. This work provides the possibility to fabricate new optoelectronic and spintronic devices.

1. Introduction

Cadmium sulphide (CdS) semiconductor compound, as well as CdS doped with magnetic ions, has attracted great attention in recent years due to its large-scale applications in many fields: conversion devices, photovoltaic cells, fibre optic communication, thin-film transistors, light-emitting diodes LED, nano-lasers, and other optoelectronic devices [1–6]. CdS belongs to the II–VI semiconductor group with a large direct bandgap of 2.42 eV, low resistivity and high transparency in the visible region [7]. At ambient conditions, it can be crystallized under three structures: the hexagonal wurtzite (WZ) structure (space group = $P6_3mc$), which is the most stable one; the cubic zinc-blend (ZB) structure (space group = $Fm\bar{3}m$) and the rock salt structure. The bulk CdS was found to be stable in the wurtzite structure. While the nano-crystalline or nano-particles CdS exist in cubic structures [8]. The most famous method of enhancing the electronic, magnetic, and optical properties of such materials is by doping them with different ions. Great deals of experimental and theoretical works have been studied on CdS doped and co-doped by different ions [9–12]. Most of them are magnetic ions, such as 3d transition metals and 4f rare earths [13–20]. A new family of semiconductors has appeared by doping and co-doping CdS with

magnetic ions “the diluted magnetic semiconductors” DMSs. DMSs are known as important materials oriented toward spintronic applications because of their ferromagnetic (FM) and semiconducting or half-metallic ferromagnetic (HMF) properties at room temperature. Therefore, extensive studies have been done in this field, such as V, Ni, Fe, Mn-doped ZnS [21–24] and Ti-doped ZnSe and CdTe [25] and so on [26–29]. DMSs based on CdS are excellent candidates for different fields. It has attracted the interest of many working groups in the last few years. Nakima Yuh et al. investigated the electronic structure and the ferromagnetic properties of Co and V doped CdS by the full-potential linear muffin-tin orbital FP-LMTO method for different concentrations [30]. Most of the studied materials show a half-metallic character. Zhongping Suo et al. studied the effects of Mn-doping and vacancy on the magnetic and optical properties of CdS by the generalized gradient approximation method combined with Hubbard parameter GGA + *U* [3]. The system shows a ferromagnetic character when Gd vacancy or two Mn-doping next nearest-neighbour. M. Boujeldal et al. have used three approximations: GGA, GGA + *U*, and GGA + *sdI* to study the electronic and magnetic properties of CdS: Co [31]. It was found to be a ferromagnetic half semiconductor HSC. The obtained results make it an interesting material for spintronic applications. D. Sakka et al. investigated

* Corresponding author.
E-mail addresses: hakima.hedjar@univ-mosta.dz, hakima13akima@gmail.com (H. Hedjar).

<https://doi.org/10.1016/j.comcom.2021.e00590>
Received 29 May 2021; Received in revised form 10 August 2021; Accepted 10 August 2021
Available online 3 September 2021
2352-2143/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.