

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de Physique

Laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques

THESE de DOCTORAT

Spécialité Physique

Intitulée

**Etude des propriétés électroniques et magnétiques
des matériaux II-VI et III-V dopé par les ions terre
rares pour les applications en électronique de spin.**

Présentée par : MEKRI Abdelaziz

Le 26/04/2026

Devant le jury :

Président	BALTACH Hadj	Pr	Université de Mascara
Examineur	DJAAFRI Tayeb	Pr	Université de Saida
Examineur	EI KEURTI Mohamed	Pr	Université de Saida
Examineur	BOUTALEB Habib	MCA	Université de Saida
Co-encadreur	SEDDIK Tayeb	Pr	Université de Mascara
Encadreur	BELFEDAL Abdelkader	Pr	Université de Mascara

Année Universitaire : 2025-2026

Remerciements

- Je remercie avant tout **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail
- Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre cher professeur et directeur de cette thèse Monsieur BELFEDAL Abdelkader, Professeur à l'Université de Mascara, pour son suivi, et son énorme soutien, qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période du travail de thèse.
- Je tiens vivement à remercier mon co-encadrant Monsieur SEDDIK Tayeb, Professeur à l'Université de Mascara, pour son aide, ces conseils et de son orientation de ce travail vers le bon sens.
- Les résultats de ce travail ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (LPQ3M) à l'Université de Mascara dirigé par le **Professeur KHENATA Rabah** et **SAHNOUN Mohamed** dont je tiens à les remercier infiniment pour m'avoir accepté dans leur laboratoire et de m'autoriser d'utiliser tous les moyens existant et pour les discussions fructueuses avec les chercheurs de son équipe sur les résultats obtenus.
- Je tien a remercier M FERGOUG Tefaha directeur de Laboratoire de chimie physique des macromolécules et interfaces biologiques
- Mes sincères remerciements vont également aux les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

- Monsieur **BALTACH Hadj**, Professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir accepté de présider le jury.

-Monsieur **DJAAFRI Tayeb**, Professeur à l'université de Saida d'avoir accepté à examiner ce travail de thèse ainsi pour leur honorable participation au jury de cette soutenance.

-Monsieur **EL KEURTI Mohamed**, Professeur A à l'université de Saida pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury en qualité d'examineur.

-Monsieur **BOUTALEB Habib**, Maître de Conférences classe A à l'université Saida d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa participation au jury de cette soutenance

Je voudrais remercier aussi mes chères amis et collègues de l'université de Mascara pour les encouragements et conseils et surtout pour les discussions que nous avons eu ensembles. Je pense aux **Drs. Batouche mohamed, Hamidi Djamel, Djelid K, Zouaneb Ch, El Goutni Mohamed. Siyousef Abedrahmane Merabiha Omar, BIDAI Kada, BOUHEDA Youcef ...** Afin de ne pas oublier personne, je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.

DIDICAS

Je dédie ce travail :

- *A la mémoire de ma défunte mère*
- *A mon père*
- *A ma très chère épouse*

- *A mes enfants (Nour ELHouda et Kaouther Ritadj)*
- *A mon frère et mes sœurs*
- *A tout ma famille*
- *A mes amis*



Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Résumé	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1
Référence bibliographique	4
Chapitre I : Les semi-conducteurs	7
I-1 Introduction.....	7
I-2 Propriétés structurelles.....	7
a- L'état amorphe	7
b- L'état cristallin.....	8
c- Etat microcristallin ou polycristallin.....	10
I-3 Structure Cristalline	10
I-3-1 Cubique à faces centrées	10
I-3-2 Structure diamant	11
I-3-2-1 Caractéristiques Structurelles.....	11
I-3-3 Structure zinc-blende.....	11
I-3-3-1 Propriétés de la structure Zinc-blende	12
I-3-3-2 Différence clé avec la structure diamant	13
I-4 Zones de Brillouin	13

I-5 Notion de bandes d'énergie	14
I-6 Rôle du dopage	16
I-6-1 Semi-conducteur intrinsèque.....	16
I-6-2 Semi-conducteur de type n.....	17
I-6-3 Un semi-conducteur de type p	18
I-7 Les semi-conducteurs II-VI et III-V.....	20
I-7-1. Structure chimique et liaison	20
a-Liaison covalente	21
b-Caractère ionique partiel	21
c-Nature de la liaison: hybridation iono-covalente	22
d-Liaison ionique (partiel)	22
e-Liaison covalente.....	22
I-7-2 Structure cristallin	22
I-7-3 Propriétés des matériaux II-VI et III-V	24
I-8 Terres rares	26
I-8-1 Introduction.....	26
a-Composants non luminescents de la matrice.....	26
b-Centres optiquement actifs	26
I-8-2. Configuration électronique des ions de terres rares.....	27
I-8-3. Configuration des ions trivalents TR^{3+}	27
I-8-4 Propriétés optiques des terres rares.....	29
I-8-5 Interpréter les spectres d'absorption et d'émission	31
Référence bibliographie	33
Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38

II.1 Introduction	38
a- Que décrit l'équation de Schrödinger ?	38
b- Équation de Schrödinger pour un solide cristallin	38
II.2 Approximations	39
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	39
II.2.2 Approximation de Hartree	40
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock	41
II.3 Équations de Hartree-Fock	42
II.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	42
II.4.1 Les Théorèmes de Hohenberg-Kohn	42
a- Le premier théorème.....	42
b- Le deuxième théorème (Principe Variationnel)	43
II.4.2 Les Équations de Kohn et Sham.....	43
II.4.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	44
II.4.4 Approximation de la Densité Locale (LDA)	45
II.4.5 Approximation de la Densité Locale avec Spin (LSDA)	46
II.4.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	46
II.4.7 L'Approximation DFT + U.....	47
II.4.8 La Méthode mBJ (Modified Becke-Johnson)	48
II.4.9 Résolution Auto-Cohérente des Équations de Kohn et Sham.....	49
II.5 La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	50
II.5.1 Bases de la méthode APW	51
1. La région du Muffin-tin	51
2. La région interstitielle	52

II.5.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	51
II.5.3 Description des fonctions d'onde.....	52
II.5.4 Condition de continuité.....	53
II.5.5 Simplifications pratiques.....	54
II.5.6 Limites de la méthode APW.....	54
II.6. Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées (LAPW).....	54
II.6.1 Propriétés et calculs.....	55
II.6.2 Rôles des Énergies de Linéarisation (<i>EL</i>).....	56
II.7. Méthode LAPW+LO.....	56
I.8. Le Code WIEN2k.....	57
II.8.1 Initialisation.....	57
II.8.2 Calcul SCF.....	58
II.8.3 Calcul des propriétés.....	58
Références bibliographie.....	60
Chapitre III : Résultats et discussions.....	62
III.1 Introduction.....	63
III.2 Techniques de calculs.....	65
III.3 Résultats et discussion.....	67
III.3.1 Propriétés structurales.....	64
III.3.2 Les propriétés mécaniques.....	71
III.3.3 Propriétés électroniques et magnétiques.....	74
III.3.4 Propriétés optiques.....	83
III.3.5 Propriétés thermodynamiques.....	87
III.4 Conclusion.....	90

Références bibliographie	91
Chapitre IV Résultats sur les propriétés GaP dopé.....	96
Introduction.....	97
IV 1 Détails de calcul	98
IV 2 Propriétés structurales.....	100
IV-3 Propriétés électroniques et magnétiques	102
IV 4 Propriétés optiques.....	113
IV 5 Conclusion.....	124
Référence bibliographique	125
Conclusion générale	129
Conclusion générale	130

Liste des figures

Figure I-1 : réseaux cristallins et structure cristalline	8
Figure I-2 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais	9
Figure I-3 : Sites octaédriques dans la structure CFC	11
Figure I-4 : (a) Diamant (GaAsInSb ...) (b) Zinc Blende (Si, Ge, ...)	13
Figure I-5 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute Symétrie	14
Figure I-6 : Structure en bandes d'énergie	15
Figure I-7 : Représentation des bandes d'énergie pour SC, isolant et métal.	15
Figure I-8 : Création d'une paire électron-trou par rupture d'une liaison de covalence sous l'effet de la température	17
Figure I-9 : Semi-conducteur extrinsèque type n	18
Figure I-10 : Semi-conducteur extrinsèque de type P	19
Figure I.11 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-onducteur	24
Figure I-12 : Energie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique	25
Figure I-13 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p	29
Figure I-14 : Rayons ioniques (coordination 6) des ions Ln 3+	30
Figure I-15 : Diagramme de Dieke de la configuration 4fn pour les ions de terres rares (TR3+) dans la matrice LaCl3	32
Figure II-1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	50
Figure II-2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: Sphères α et β de rayons muffin-tin R_{α} et R_{β} respectivement.	52
Figure II-3 : Structure du programme WIEN2k	59
Figure III-1 : Maille élémentaire des structures cristallines (a) Zinc blende et (b) Wurtzite de ZnS	66

Figure III-2 : Structure cristallines de ZnS (Supercell 64 atomes dans la phase Zinc blende).	66
Figure III-3 :Variation de l'énergie totale du ZnS non dopé en fonction du volume	68
Figure III-4 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés Zn _{0.9375} Ce _{0.0625} S obtenus par l'approximation PBE-GGA	68
Figure III-5 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés Zn _{0.875} Ce _{0.125} S obtenus par l'approximation PBE-GGA	69
Figure III-6 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés Zn _{0.96125} Ce _{0.03125} S obtenus par l'approximation PBE-GGA.	69
Figure III-7 : Structure de bande et la densité des états total TDOS et partiel PDOS du ZnS par l'approximation GGA et GGA/TP-mBJ	74
Figure III-8 : Structures de bandes de spin-polarisé du Zn _{0.96125} Ce _{0.03125} S obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ	76
Figure III-9 : Structures de bandes de spin-polarisé du Zn _{0.9375} Ce _{0.0625} S obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.	77
Figure III-10 : Structures de bandes de spin-polarisé du Zn _{0.875} Ce _{0.125} S obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/ TB-mBJ	79
Figure III-11 : Densités d'états partielle d'états f pour Zn _{0.96125} Ce _{0.03125} S obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.....	81
Figure III-12 : Densités d'états partielle des états f pour Zn _{0.9375} Ce _{0.0625} S obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.....	82
Figure III-13 : Densités d'états partielle des états f pour Zn _{0.875} Ce _{0.125} S obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.....	79
Figure III-14 : Densités d'états totales et densité d'états partielle pour Zn _{1-x} Ce _x S pour x=0.03125, x =0.0625 et pour x = 0.125 obtenues par l'approximation GGA +U/TB-mbj.....	81
Figure III-15 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composée Zn _{1-x} Ce _x S (x =0.0, 0.03125, 0.0625 et 0.125) en fonction de l'énergie des photons obtenue par l'approximation GGA+U/ Tb-mBJ.....	84
Figure III-16 : (a) L'indice de réfraction n,(b) la Variations de réflectivité Ret (c) le Coefficient d'absorption du composée Zn _{1-x} Ce _x S (x = 0, 0.03125, 0.625 et 0.125) en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation GGA+U/Tb-mbj.....	86

Figure III-17 : Propriétés thermodynamique du ZnS dopé Ce pour les concentrations x de 0%, 3%, 6% et 12%, en fonction de la température allant jusqu'à 800 °K	87
Figure IV-1 :Maille élémentaire des structures cristallines Zinc blende GaP	99
Figure III-2 : Structure cristallines de GaP (Supercell 64 atomes dans la phase Zinc blende) (a pour x=0.03125 et b pour x=0.625)	99
FigureIV-3 :Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des matériaux GaP pur , GaP:Ce 3.12% et GaP:Ce 6.25%	101
Figure IV-4 :Structure de bande et la densité des états total TDOS et partiel PDOS du ZnS par l'approximation GGA et GGA/TP-mBJ	103
Figure IV-5 : Structures de bandes de spin-polarisé du Ga _{0.96125} Ce _{0.03125} P obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ	105
Figure IV-6 : Structures de bandes de spin-polarisé du Ga _{0.9375} Ce _{0.0625} P obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ	106
Figure IV-7 : Structures de bandes de spin-polarisé du Ga _{0.96125} Ce _{0.03125} P obtenues par les approximations GGA+U/TB-mBJ.....	107
Figure IV-8 : Structures de bandes de spin-polarisé du Ga _{0.9375} Ce _{0.0625} P obtenues par les approximations GGA+U/TB-mBJ.....	107
Figure IV-9 : Densités d'états totales et densité d'états partielle pour Ga _{0.96875} Ce _{0.03125} P par l'approximation GGA, GGA +U, GGA +U /TB-mbj.	109
Figure IV-10 : Densités d'états totales et densité d'états partielle pour Ga _{0.9375} Ce _{0.0625} P pour par l'approximation GGA, GGA +U, GGA +U /TB-mbj.....	110
Figure IV-11 :Densités d'états partielle d'états f pour Ga _{0.96125} Ce _{0.03125} P obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.....	111
Figure IV-12 : Densités d'états partielle des états f pour Ga _{0.9375} Ce _{0.0625} P obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.....	111
Figure IV-13 : Partie Réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ pour le GaP pur.....	114
Figure IV-14 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour le GaP pur.....	114
Figure IV-15 : Indice de réfraction $n(\omega)$ pour le GaP pur.....	115
Figure IV-16 : Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ pour le GaP pur.....	115
Figure IV-17 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le GaP pur.....	116

Figure IV-18 : Propriétés optiques du GaP :Ce (0%,0.0312%et0.625%) :fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient de réflectivité $R(\omega)$ et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.par les trois approximations (GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mbj)	118
Figure IV-19 : Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ pour le GaP :Ce 0%,3.125%,6.25% et GaP expérimental	119
Figure IV-20 :Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour le GaP :Ce 0%,3.125%,6.25% et GaP expérimental	119
FigureIV-21 : Indice de réfraction $n(\omega)$ pour le GaP :Ce 0%,3.125%,6.25% et GaP expérimental	129
Figure IV-22 : Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ pour le GaP :Ce(0%,3.125%,6.25% et GaP expérimentale).....	122
Figure IV-23 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le GaP :Ce(0%,3.125%,6.25% et GaP expérimentale).....	123

Liste des tableaux

Tableau I-1 Tableau périodique (les éléments II-VI et III-V.).....	20
Tableau I-2 : Les paramètres de maille de chaque élément du groupe II-VI, et III-V	23
Tableau I-3 : Configuration électronique des ions de terres rares trivalents (TR ³⁺)..	28
Tableau III-1 : Les paramètres de réseau optimisés a, le module compressibilité B et sa dérivée B', et l'énergie de formation Ef des alliages ZnS pur et Zn _{1-x} Ce _x S pour différentes concentrations.	70
Tableau III-2 Les constantes élastiques déterminées (Cij) en GPa, pour les phases Zn-S dopé.....	73
Tableau III-3 : Les propriétés mécaniques prédites des phases ZnS dopé au Ce.....	73
Tableaux III-4 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les alliages ZnS :Ce selon différentes approches du potentiel d'échange en (eV).....	75
Tableau III- 5 : Moment magnétiques Total et atomique calculés (μ B) des trois alliages a l'aide de GGA+U /TB-mbj	80
Tableau III- 8 :Propriétés thermodynamique: température Debye θ D, la capacité thermique Cv, l'enthalpie H, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs S pour les alliages ZnS dopé au Ce.	88
Tableau IV-1 : Les paramètres de réseau optimisés a (Å), le module compressibilité B, sa dérivée B', et l'énergie de formation Ef des alliages GaP pur et Ga _{1-x} Ce _x P pour différentes concentrations.....	101
Tableaux IV-2 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les alliages GaP :Ce selon différentes approches du potentiel d'échange en (eV)	104
Tableau IV- 3 Moment magnétiques Total et atomique calculés (μ B) des trois alliages a l'aide de GGA+U /TB-mbj	112

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'humanité a réalisé des progrès spectaculaires, passant de la simple confirmation de l'existence des atomes à leur manipulation précise à l'échelle individuelle. Aujourd'hui, il est envisageable de les assembler de manière ciblée afin de concevoir des matériaux dotés de caractéristiques innovantes, répondant à des besoins spécifiques. Ces avancées, bien qu'impressionnantes, soulèvent de nouvelles interrogations scientifiques essentielles [1].

La création de matériaux aux performances adaptées repose sur une compréhension fine des phénomènes à l'échelle microscopique, tels que la diffusion des atomes, leur organisation cristalline, ou encore les transitions de phase. La science des matériaux cherche à établir un lien étroit entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés observables à une échelle plus large. Chaque matériau, bien qu'ayant des similitudes avec d'autres, se distingue par ses applications potentielles: un matériau efficace dans un domaine peut s'avérer inadéquat dans un autre. Ainsi, pour développer des dispositifs électroniques performants, il est primordial de sélectionner des matériaux dont les caractéristiques, qu'il s'agisse de leur structure cristalline, de leurs propriétés électroniques ou optiques, répondent précisément aux attentes de l'application visée [2].

Les semi-conducteurs occupent une place prépondérante dans les technologies modernes, jouant un rôle clé dans le développement des réseaux de demain. Cependant, leurs propriétés, souvent figées, ne répondent pas toujours aux exigences spécifiques des applications avancées. Pour pallier cette limitation, des techniques comme le dopage, et plus particulièrement le co-dopage, sont employées afin de modifier leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques, offrant ainsi une plus grande flexibilité pour répondre aux besoins variés.

Depuis l'invention du premier transistor en 1947, l'électronique classique s'appuie sur la gestion des courants de charge, composés d'électrons (porteurs de charges négatives) et de trous (porteurs de charges positives). Des dispositifs élémentaires, tels que les amplificateurs ou les filtres, jusqu'aux systèmes plus complexes comme les mémoires ou les microprocesseurs, ces technologies reposent majoritairement sur des semi-conducteurs, souvent à base de silicium. Ces systèmes exploitent des phénomènes physiques complexes, notamment l'injection et la recombinaison des porteurs de charge au sein du matériau semi-conducteur, ajustés localement par dopage ou par l'intégration de structures multicouches [3].

Au-delà de leur charge électrique, les électrons possèdent une propriété intrinsèque appelée spin, un moment magnétique qui peut prendre deux états de spins distincts : $+1/2$ (haut, \uparrow) ou $-1/2$ (bas, \downarrow). La spintronique, en combinant la charge et le spin des électrons, offre une nouvelle approche pour contrôler leur comportement, surpassant ainsi les limites de l'électronique traditionnelle, qui se concentre uniquement sur la charge [4].

Actuellement, il est possible de concevoir des matériaux aux propriétés inédites, inexistantes dans la nature, grâce aux progrès en modélisation et en simulation. Ces outils permettent d'anticiper le comportement des matériaux dans des conditions où les expériences pratiques seraient coûteuses ou irréalisables par les moyens existants, contribuant ainsi à orienter les choix industriels tout en optimisant les coûts. Une connaissance approfondie des propriétés d'un matériau dépend d'une détermination précise de son énergie totale, un élément clé pour comprendre ses caractéristiques [5].

L'élaboration de nouveaux matériaux implique un défi majeur: leur validation pour des applications technologiques. Cela nécessite une analyse rigoureuse de leurs propriétés structurales, électroniques, thermiques et mécaniques, qui sont directement influencées par le comportement des électrons qui les composent. Les résultats obtenus, qu'ils soient expérimentaux ou théoriques, sont intégrés dans des modèles de simulation avancés. Parmi les méthodes utilisées, les calculs ab-initio se distinguent comme un outil puissant pour prédire les propriétés des matériaux, notamment lorsque les expériences traditionnelles sont complexes ou insaisissables actuellement [6-12]. Une méthode particulièrement efficace dans ce domaine est celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), appliquée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12].

Les semi-conducteurs de type II-VI se distinguent par leurs propriétés remarquables, telles qu'une large bande interdite directe et des interactions coulombiennes significatives [13]. Ces matériaux peuvent être considérablement améliorés par l'ajout d'éléments spécifiques, comme des métaux de transition ou des terres rares, donnant naissance à une nouvelle classe de matériaux appelée semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [14]. Ces derniers sont particulièrement prisés dans le domaine de la spintronique grâce à leurs propriétés magnétiques et semi-conductrices uniques [15-17].

Dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'étude de l'influence du spin sur les semi-conducteurs II-VI et III-V, en ciblant spécifiquement les composés ZnS et GaP. Ces matériaux sont largement reconnus pour leur potentiel dans des applications telles que les cellules solaires, les lasers, les diodes électroluminescentes et les fibres optiques [18-25]. Pour réaliser notre étude, nous avons incorporé le cérium (Ce), un élément des terres rares, et avons étudié l'effet de sa concentration sur les propriétés physiques du matériau en utilisant des super-cellules. Nos calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin, en appliquant les approximations PBE GGA, GGA+U, ainsi que la méthode Becke-Johnson (TB-mBJ). Ce travail vise à développer des matériaux combinant des propriétés semi-conductrices et magnétiques, tout en explorant l'impact des terres rares sur les propriétés électroniques, magnétiques et optoélectroniques des composés $Zn_{1-x}Ce_xS$ et $Ga_{1-x}Ce_xP$ afin de fournir des données de référence pour les chercheurs et d'identifier leurs applications technologiques potentielles.

Ce manuscrit de thèse est structuré en plus d'une introduction générale de quatre chapitres principaux, et suivi d'une conclusion générale qui synthétise les résultats obtenus dans ce travail. Le premier chapitre offre un rappel des propriétés des semi-conducteurs II-VI, III-V et une introduction aux terres rares. Le deuxième chapitre détaille les méthodes de calcul utilisées, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode FP-LAPW [26-27]. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus concernant l'influence de la concentration de Ce sur les propriétés, mécaniques structurales, magnétiques et optoélectroniques des composés $Zn_{1-x}Ce_xS$ pour différentes concentrations de x (0, 0.03125, 0.0625) et 0.125 le quatrième chapitre est réservé à l'étude de l'effet du dopage du Ce sur GaP sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques

Les résultats obtenus dans ce travail sont analysés et discutés à travers des modèles communément admis par de nombreux groupes de recherches [13-17,29, 30]

Références

- [1] Kara Mohamed Wahiba Thèse de doctorat UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA (2012).
- [2] Lévy, F. Physique et technologie des semi-conducteurs (1ère édition). Lausanne Presses Polytechnique et universitaires romandes IS BN 2-88074-272-2 (1995).
- [3] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Molnar, S. V., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., & Treger, D. M. Science, 294(5546), 1488-1495 (2001).
- [4] Zutic, I., Fabian, J., & Das Sarma, S. Reviews of Modern Physics, 76(2), 323-410 (2004).
- [5] Cherrad, D. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas de Sétif (2012).
- [6] Chelli, S. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar, Annaba (2015).
- [7] Dissanayake, A. S., Huang, S. X., Jiang, H. X., & Lin, J. Y. Physical Review B, 44(13), 13343-13350 (1991).
- [8] Eisen, Y., & Shor, A. Journal of Crystal Growth, 1302, 184-185 (1998).
- [9] Melnikov, A. A. Journal of Crystal Growth, 19, 6637-6645 (1999).
- [10] Benkaddour, I. Thèse de doctorat. Université Djilali Liabes, Sidi Belabbes (2015).
- [11] Haase, M. A., Qiu, J., DePuydt, J. M., & Cheng, H. (1991). Applied Physics Letters, 59(11), 1272-1274.
- [12] Pisani, C., Dovesi, R., & Roetti, C. *Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems*. Springer-Verlag (1986).
- [13] Boutakiba, F. *Thèse de doctorat: Polytypisme dans les composés II-VI : Étude de premier principe*. Université d'Oran (2015).
- [14] Dietl, T., & Ohno, H.. Ferromagnetic III-V and II-VI Semiconductors, New Materials for Spintronics. *New Materials for Spintronics*, 28, 714-719 (2003).
- [15] Kossut, J., & Gaj, J. A.. *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer Series in Materials Science (2010).

- [16] Rerbal, R. *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 Tlemcen (2014).
- [17] El Hachimi, A. G. (s.d.). *Thèse de doctorat: Étude électronique et magnétique des oxydes* , Université Mohammed V , Rabat (2015)
- [18] Qiu, K., Qui, D., & Shen, H. *Materials Letters*, 198, 23-26 (2017).
- [19] Qu, Z., & Fang, D. *Alloys and Compounds*, 682, 565-570 (2016)..
- [20] Yang, W., & Guo, R. *Optics Communications*, 418, 46-50 (2018)..
- [21] Zhang, L., Dong, R., Zhu, Z., & Wang, S. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 112-121 (2017)..
- [22] Abdalla, A. M., Ali, A. M., & Al-Jarallah, M. *Physica B: Condensed Matter*, 550, 235-243 (2018).
- [23] Duan, X. F., Huang, Y., Agarwal, R., & Lieber, C. M. *Nature*, 421(6919), 241-245.
- [25] Ganguly, A., & Nath, S. S. (2020). *Materials Science and Engineering B*, 255, 114532 (2003).
- [26] Suo, Z., Dai, J., Li, Z., & Gao, S. *Results in Physics*, 15, 102-801 (2019).
- [27] Hohenberg, P., & Kohn, W. *Physical Review*, 136(3B), 864-871 (1964).
- [28] Kohn, W., & Sham, L. *Physical Review*, 140(4A), 1133-1138 (1965).
- [29] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 985-1009, jan (1983).
- [30] R. Ahmed et al. *Physica B* 403 1876–1881 (2008).

Chapitre I :

Les semi-conducteurs

I-1. Introduction

Les semi-conducteurs jouent un rôle central dans la technologie moderne, notamment dans les composants électroniques, dans la conversion photovoltaïque des cellules solaires et dans les dispositifs optoélectroniques. Les matériaux photoconducteurs sont caractérisés par une conductivité électrique intermédiaire, située entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et celle des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Leurs propriétés physiques influence considérablement la conductivité électrique. Les paramètres qui jouent un rôle très important sur ces propriétés sont la température, la nature et la concentration du dopage, l'exposition prolongée à la lumière... [1-2].

I-2. Propriétés structurelles

Les matériaux à l'état solide peuvent se classer selon l'arrangement de leurs atomes en trois grandes catégories :

a- L'état amorphe

Dans cet état, les atomes sont arrangés de manière aléatoire et désorganisée formant ainsi un système hétérogène. Généralement dans cet état on ne trouve pas la périodicité du réseau au moins à longue portée. Cette absence de périodicité soit pour la distance interatomique ou pour les angles de liaisons génère des liaisons pendantes (brisées) ou distorsion dans le réseau. Ce comportement altère considérablement les propriétés photoconductrices du matériau par la création de centres de piégeages des charges libres.

b- L'état cristallin

Un solide cristallin se distingue d'un solide amorphe par l'ordre régulier de ses constituants. À l'échelle microscopique, sa structure se répète de manière tridimensionnelle et périodique (Figure I-1). Dans cette structure, les atomes sont disposés de façon régulière et ordonnée, constituant un système homogène avec une structure bien définie [3]. Cet état cristallin revêt une importance particulière dans l'étude des propriétés électroniques des matériaux.

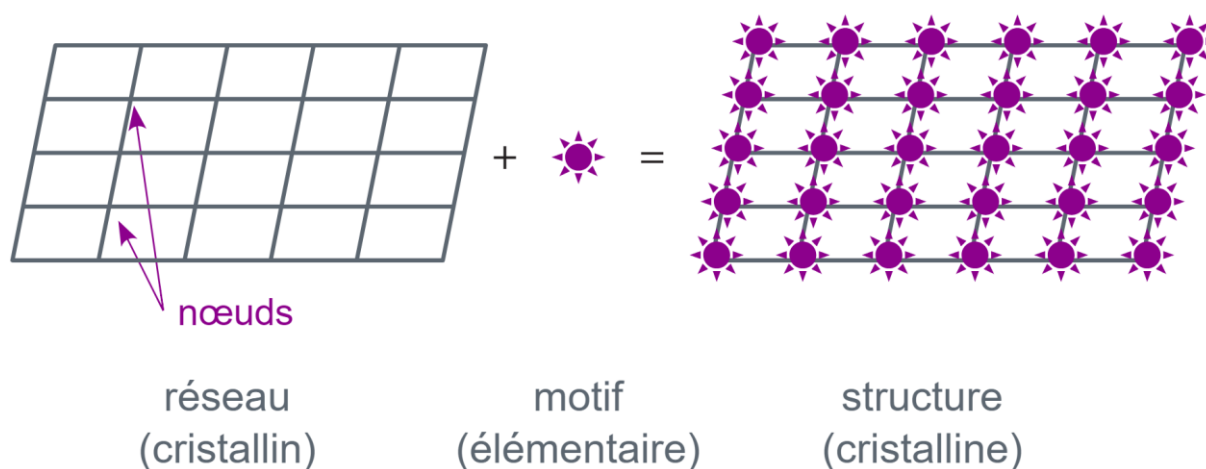
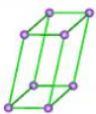
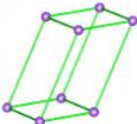
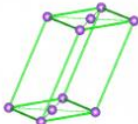
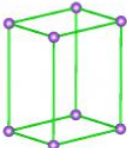
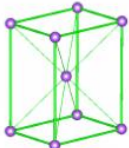
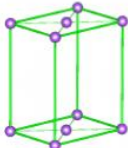
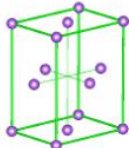
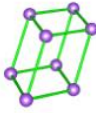
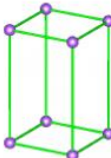
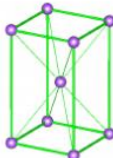
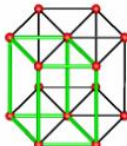
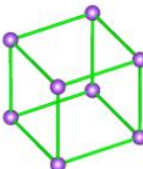
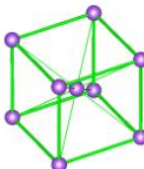
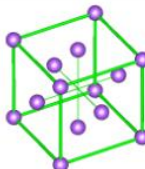


Figure I-1 : Réseaux cristallins et structure cristalline

Un cristal est structuré à partir d'une cellule élémentaire, qui se répète périodiquement pour former un réseau cristallin. Il existe 7 systèmes cristallins, chacun défini par une maille élémentaire spécifique. Selon que cette maille soit simple ou plus complexe, ces systèmes donnent lieu aux 14 réseaux de Bravais [4], illustrés sur la figure I-2. Les semi-conducteurs sont principalement constitués d'éléments du groupe IV (comme le silicium Si et le germanium Ge), d'alliages III-V (comme GaAs) et II-VI (comme ZnS). Leur structure cristalline la plus courante est la structure diamant (Si, Ge) ou zinc blende (GaAs, ZnSe).

Système cristallin	Réseau			
	Primitif	Centré	Bases centrées	Faces centrées
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta \neq \pi/2$				
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$				
Tétragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2 \neq \gamma = 2\pi/3$		La maille primitive (à base losange) est matérialisée par les barres vertes, les barres noires matérialisant le prisme conventionnel à base hexagonale.		
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$				
	P	P	P	

Les 14 réseaux de Bravais. Chaque maille primitive est caractérisée par ses trois paramètres de maille a, b etc. formant entre eux les angles α, β et γ . Seuls les réseaux sur les schémas desquels figure un **P** sont au programme de MPSI.

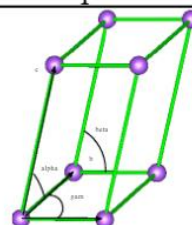


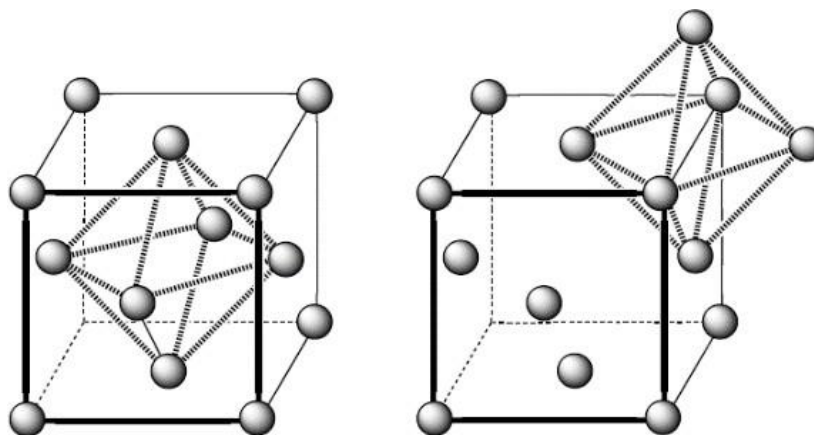
Figure I-2 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

c- Etat microcristallin ou polycristallin :

Cet état est intermédiaire entre le cas cristal et le cas amorphe. C'est-à-dire l'ordre à courte distance est conservé comme dans l'état cristallin pour dizaines de nanomètres. Alors que la périodicité est disparue à longue portée. Ces matériaux microcristallins ou polycristallins sont souvent plus étudiés dans le cas du silicium ou le silicium du carbure pour réduire les coûts de fabrications des cellules cristallines et conserver les bonnes propriétés conductrices des matériaux cristallins [5].

I-3. Structure Cristalline**I-3-1 Cubique à faces centrées**

Le réseau cubique à faces centrées (CFC), également appelé face centered cubic (FCC), est une structure cristalline courante, notamment dans les métaux comme le cuivre (Cu), l'aluminium (Al) et dans certains composés ioniques (Figure I-3)). Dans le réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC), on trouve l'arrangement des 8 atomes (un à chaque sommet du cube) et 6 atomes (un au centre de chaque face). Le nombre d'atomes par maille est chaque sommet contribue par $1/8$ d'atome (partagé entre 8 mailles). Ce qui nous donne $8 \times 1/8 = 1$ atome et chaque face contribue par $1/2$ d'atome (partagé entre 2 mailles) ce qui conduit à $6 \times 1/2 = 3$ atomes. Le nombre total d'atomes par maille est $1 + 3 = 4$ atomes. La compacité (facteur de remplissage) est de l'ordre de 74 %, ce qui montre que la structure CFC est la plus compacte. La maille cristalline CFC comporte deux types de sites : octaédriques et tétraédriques (Figure I-1-3). Les sites octaédriques sont positionnés au centre (1 site) et sur les arêtes de la maille (4 sites = $12/4$)



(a): Site octaédrique central,

(b) : Site octaédrique latéral

Figure I-3 : Sites octaédriques dans la structure CFC

I-3-2 Structure diamant

C'est une structure cristalline connue pour le carbone dans sa forme de diamant, ainsi que par d'autres matériaux comme le silicium (Si), le germanium (Ge) et certains composés comme le carbure de silicium (SiC).

I-3-2-1 Caractéristiques Structurelles

Système cristallin : Cubique

Réseau de Bravais : Cubique à faces centrées (CFC)

Arrangement des atomes :

- Les atomes forment un réseau CFC, mais avec des atomes supplémentaires occupant la moitié des sites tétraédriques.
- Chaque atome est lié de manière covalente à 4 voisins dans une disposition tétraédrique.

Nombre d'Atomes par Maille : $8 \text{ sommets} \times 1/8 = 1 \text{ atome}$ et $6 \text{ faces} \times 1/2 = 3 \text{ atomes}$ et 4 atomes supplémentaires dans les sites tétraédriques. Le total : 8 atomes par maille

Propriétés Structurales

Coordination : 4 (tétraédrique)

Compacité : environ 34 % (moins compacte que le FCC classique en raison des liaisons covalentes)

Liaisons : covalentes fortes (liaison sp^3)

I-3-3 Structure zinc-blende :

La structure zinc-blende est une structure cristalline adoptée par des composés comme le sulfure de zinc (ZnS), le GaAs (arséniure de gallium) et l'InP (phosphure d'indium). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (CFC), l'un d'éléments III ou II et l'autre d'éléments V ou VI, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Elle est étroitement liée à la structure diamant, mais avec deux types d'atomes différents [6].

I-3-3-1 Propriétés de la structure Zinc-blende :

Réseau Cristallin

- Système cristallin : Cubique
- Réseau de Bravais : Cubique à faces centrées (CFC)

Arrangement Atomique

Les anions (ex. Zn^{2+}) forment un réseau cubique à faces centrées.

Les cations (ex. S^{2-}) occupent la moitié des sites tétraédriques disponibles.

Positions des atomes :

Anions (Zn) : aux sommets et au centre de chaque face.

Cations (S) : placés dans les interstices tétraédriques.

Nombre d'Atomes par Maille

4 ions soufre (Zn)

4 ions zinc (S)

Total : 4 unités formulaires de ZnS par maille.

Propriétés Structurales

Coordination : 4 (tétraédrique) pour chaque ion Zn et S.

Compacité : intermédiaire entre le diamant et le FCC.

Nature des liaisons : ionico-covalentes.

I-3-3-2 Différence clé avec la structure diamant

La structure diamant est constituée d'un seul type d'atome (ex. carbone) figure (I - 4a), tandis que la structure blende de zinc alterne deux éléments chimiques figure (I -4b)

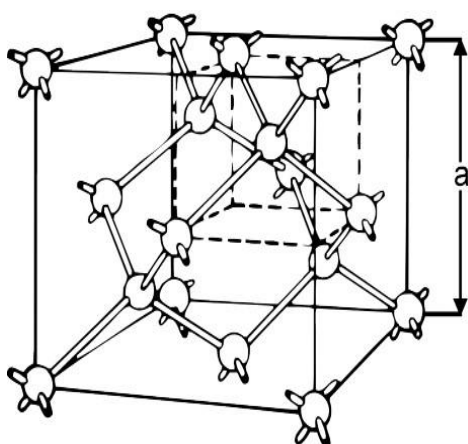
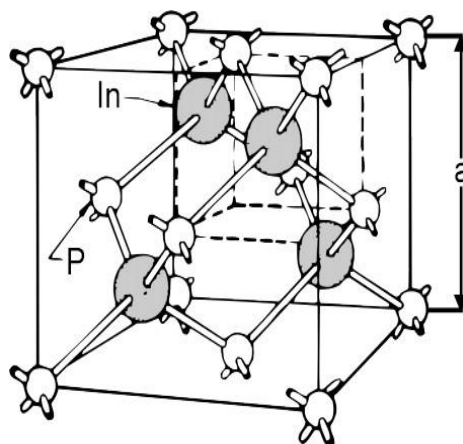


Figure I-4 : (a) Diamant (Si, Ge,...)



(b) Zinc Blende (GaAsInSb ...)

I-4. Zones de Brillouin

L'espace réciproque d'un cristal est divisé en régions appelées zones de Brillouin, qui sont essentielles pour comprendre la structure électronique et vibratoire des matériaux cristallins. Ces zones sont délimitées par les plans de Bragg, qui sont les plans médiateurs des vecteurs reliant l'origine aux points du réseau réciproque.

La première zone de Brillouin joue un rôle fondamental en physique des semi-conducteurs, car elle correspond à la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Autrement dit, elle est formée de l'ensemble des points de l'espace réciproque les plus proches de l'origine $G_0 = (0,0,0)$ du réseau. Dans un cristal périodique, les ondes de Bloch

sont entièrement caractérisées par leur comportement dans cette zone [7], ce qui permet d'analyser la structure de bandes des semi-conducteurs.

La Figure I-1-5 ci-dessous illustre la première zone de Brillouin d'un cristal cubique à faces centrées (CFC), montrant comment elle est construite à partir des plans médiateurs du réseau réciproque

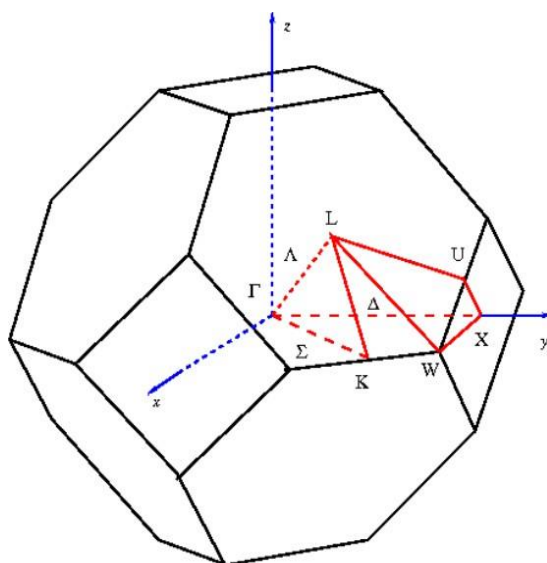


Figure I-5 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute Symétrie [7]

I-5. Notion de bandes d'énergie

Lorsqu'un atome est isolé, la mécanique quantique montre que ses électrons ne peuvent occuper que certains états bien définis, caractérisés par des nombres quantiques et associés à des niveaux d'énergie discrets. Cependant, lorsqu'un grand nombre d'atomes identiques se rapprochent pour former un solide, les interactions entre leurs électrons entraînent une hybridation des niveaux d'énergie individuels. Ce phénomène conduit à la formation de bandes d'énergie électronique, où chaque niveau discret se transforme en un ensemble d'états très rapprochés.

Dans un solide, les énergies accessibles aux électrons sont regroupées en bandes permises, séparées par des bandes interdites [8] où aucun état électronique ne peut exister. Les orbitales liantes des atomes contribuent à la formation de la bande de valence, qui est la

dernière bande entièrement occupée en l'absence d'excitation. En revanche, les orbitales anti-liantes forment la bande de conduction, qui est la première bande vide. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite d'énergie E_g , appelée gap énergétique, dont la largeur détermine les propriétés électriques du matériau (isolant, semi-conducteur ou conducteur).

La figure I-1-6 illustre cette structure de bandes, mettant en évidence la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction ainsi que l'importance du gap énergétique dans les propriétés électroniques des matériaux.

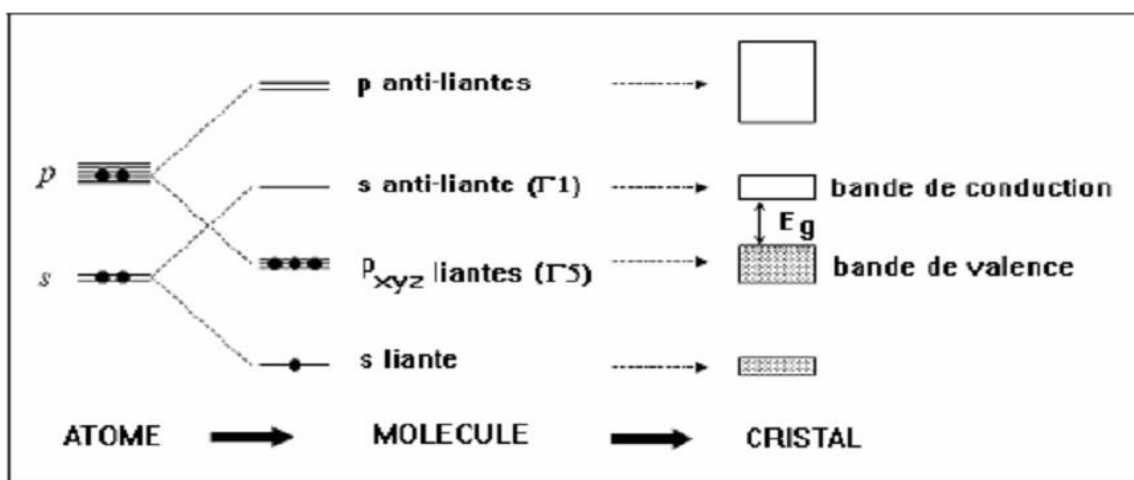


Figure I-6 : Structure en bandes d'énergie

La figure I-7 montre une comparaison des diagrammes d'énergie entre un semi-conducteur, isolant et métal.

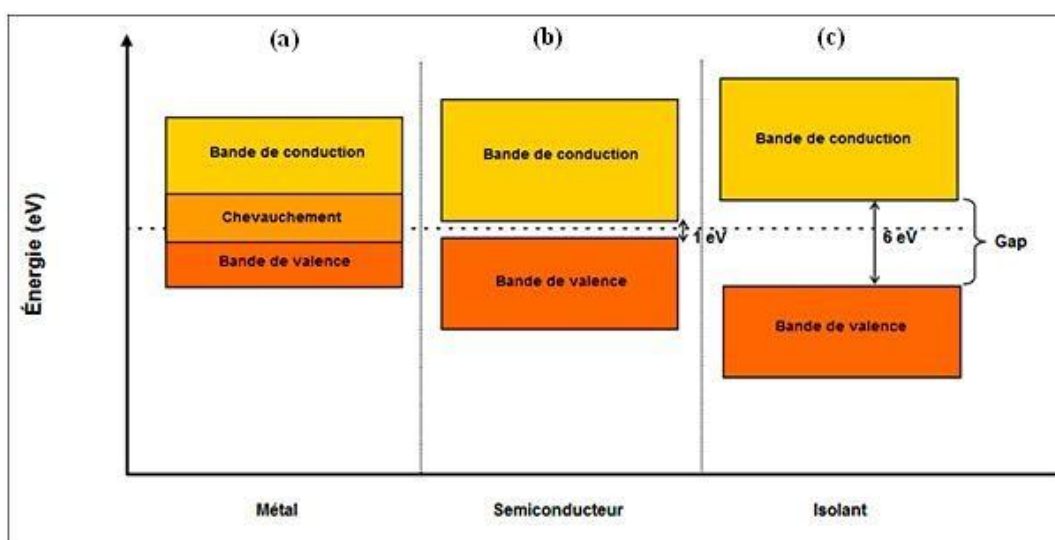


Figure I-7 : Représentation des bandes d'énergie pour SC, isolant et métal.

I-6. Rôle du dopage

Dans un semi-conducteur, la conduction électrique est générée par deux processus : par le déplacement des électrons libres et par celui des trous. Dans un cristal, lorsque certaines liaisons covalentes entre les atomes se brisent, des électrons sont libérés et deviennent des porteurs de charge mobiles. L'emplacement laissé vacant par un électron est appelé trou, qui agit comme une charge positive mobile dans le matériau. Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons se déplacent dans le sens opposé au champ, tandis que les trous se déplacent dans le même sens du champ électrique.

Ce dopage contrôlé permet d'adapter les propriétés électriques des semi-conducteurs et joue un rôle fondamental dans la conception des composants électroniques modernes pour des applications bien ciblées.

I-6-1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau exempt d'impuretés chimiques et de défauts structurels, dont le comportement électrique dépend uniquement de sa structure cristalline. À **0 K**, il se comporte comme un isolant, car tous les électrons sont fortement liés aux atomes. Cependant, lorsque la température augmente, l'agitation thermique brise certaines liaisons covalentes, libérant ainsi des électrons qui deviennent des porteurs de charge mobiles et laissant derrière eux des trous, qui agissent comme des charges positives.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, la génération thermique des paires électron-trou se produit de manière spontanée, avec une concentration identique d'électrons (**ni**) et de trous (**pi**), garantissant ainsi l'équilibre intrinsèque du matériau. Toutefois, ce phénomène est compensé par la recombinaison, au cours de laquelle un électron libre peut se recombiner avec un trou, réduisant ainsi le nombre de porteurs de charge. À l'équilibre thermique, le taux de création des paires électron-trou est exactement compensé par le taux de recombinaison, maintenant ainsi une concentration stable de porteurs dans le cristal. Ce mécanisme est essentiel pour comprendre la conduction électrique des semi-conducteurs et leur rôle dans les dispositifs électroniques.

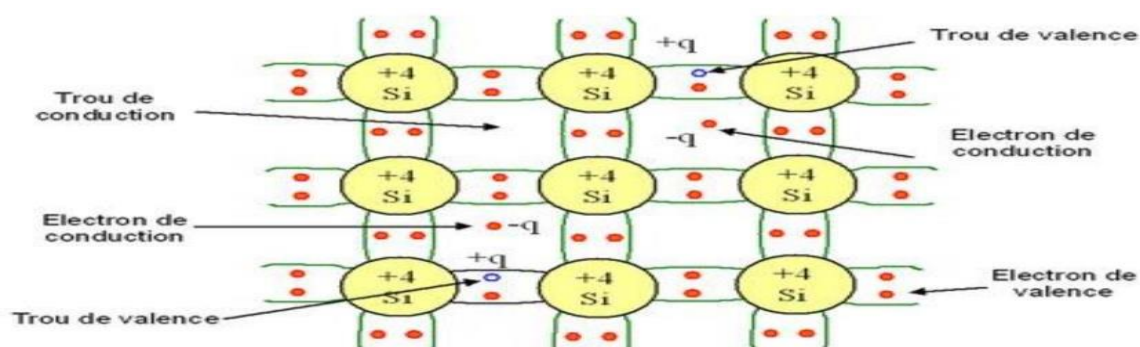


Figure I-8 : Création d'une paire électron-trou par rupture d'une liaison de covalence sous l'effet de la température

L'ajout d'impuretés spécifiques dans un semi-conducteur intrinsèque modifie la concentration de ses porteurs de charge, ce qui permet d'adapter ses propriétés électriques aux besoins des applications technologiques. Un semi-conducteur extrinsèque est ainsi un semi-conducteur intrinsèque dopé intentionnellement avec des éléments chimiques afin d'améliorer sa conductivité pour l'utiliser dans divers composants électroniques (diodes, transistors, circuits intégrés, etc.) et optoélectroniques (émetteurs et détecteurs de lumière, etc.). On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques [9] :

I-6-2 Semi-conducteur de type n

Un semi-conducteur extrinsèque de type n est obtenu en dopant un semi-conducteur tétravalent, comme le silicium (Si) ou le germanium (Ge), avec des atomes pentavalents (possédant cinq électrons de valence), tels que le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb). Ces atomes dopants établissent quatre liaisons covalentes avec les atomes voisins du réseau cristallin, mais disposent d'un électron excédentaire, qui reste faiblement lié à son atome d'origine. À température ambiante, cet électron est facilement libéré et devient un porteur de charge mobile, contribuant ainsi à la conduction électrique (voir Figure I-9).

Les impuretés pentavalentes sont appelées donneurs, car elles fournissent des électrons libres à la bande de conduction. Contrairement aux semi-conducteurs intrinsèques où la conduction repose sur des paires électron-trou. Dans ce cas, le nombre d'électrons libres augmente considérablement, tandis que la génération de trous est négligeable. La

conduction par électrons devient dominante, et ces électrons, étant de charge négative, sont les porteurs majoritaires. En conséquence, le semi-conducteur ainsi dopé est qualifié de type n (négatif), car sa conductivité est principalement assurée par des électrons libres.

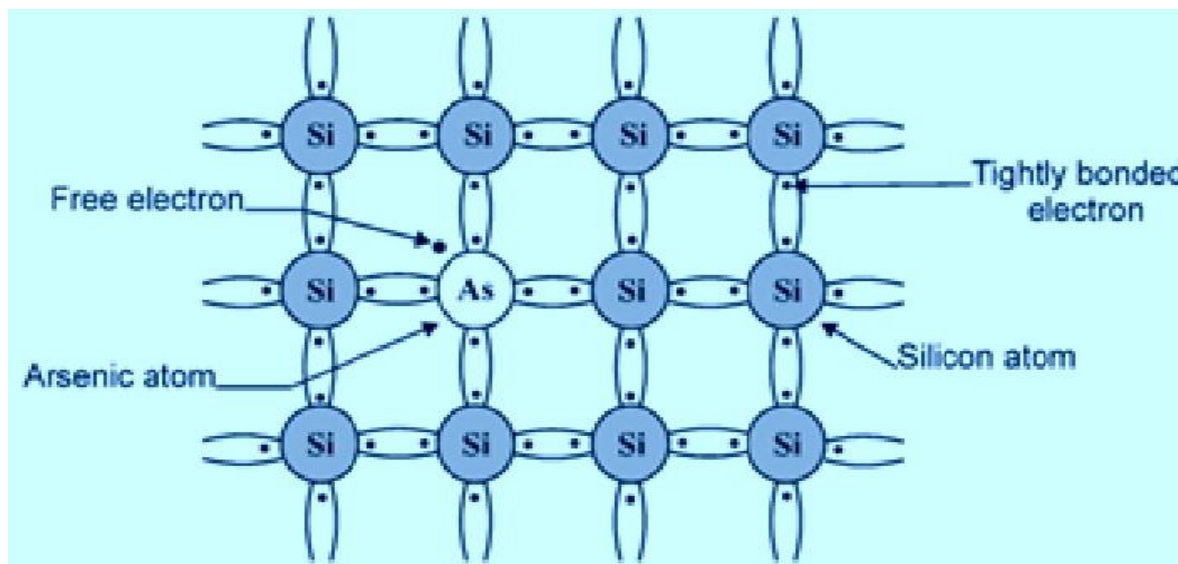


Figure.I-9 : Semi-conducteur extrinsèque type n [10].

I-6-3 Un semi-conducteur de type p

Un semi-conducteur extrinsèque de type p est obtenu en dopant un semi-conducteur tétravalent, comme le silicium (**Si**) ou le germanium (**Ge**), avec des atomes trivalents (possédant trois électrons de valence), tels que le bore (**B**), l'aluminium (**Al**), le gallium (**Ga**) ou l'indium (**In**) (voir Figure I.10). Ce processus est similaire au dopage de type n, mais avec une différence essentielle les atomes trivalents, en s'intégrant au réseau cristallin, établissent trois liaisons covalentes avec les atomes de semi-conducteur environnants. Cependant, n'ayant que trois électrons de valence, ils ne peuvent pas compléter la quatrième liaison, ainsi un trou, qui agit comme une charge positive mobile.

À température ambiante, ces impuretés accepteurs captent spontanément des électrons des atomes voisins pour compléter leur dernière liaison, générant ainsi des trous libres en quantité équivalente au nombre d'atomes dopants. Contrairement au dopage de type n, aucun électron libre supplémentaire n'est créé, ce qui fait que les trous sont les porteurs

majoritaires, tandis que les électrons sont minoritaires. Puisque la conduction dans ce type de matériau est principalement assurée par des trous (charges positives), le semi-conducteur est dit de type p (positif). De plus, la concentration en atomes accepteurs est supérieure à celle des éventuels donneurs, garantissant une conduction dominée par les trous. Ce dopage est essentiel pour la fabrication des composants électroniques, notamment dans les jonctions p-n, qui sont à la base des diodes, transistors et autres dispositifs semi-conducteurs.

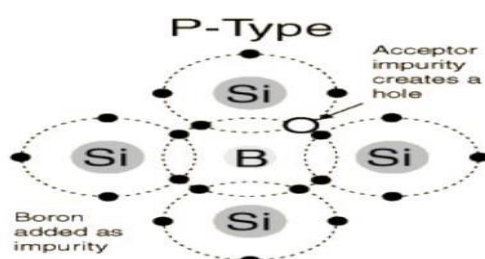


Figure I-10 : Semi-conducteur extrinsèque de type P [11]

Ces deux types de dopage sont essentiels pour la fabrication des composants à jonction **p-n**, qui constituent la base des dispositifs électroniques modernes.

I-7. Les semi-conducteurs II-VI et III-V

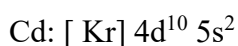
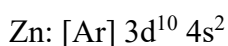
Les composés II-VI sont des semi-conducteurs formés par la combinaison de deux atomes : un atome d'un élément de la colonne II (comme le zinc (Zn), le cadmium (Cd) ou le mercure (Hg)) et un atome d'un élément de la colonne VI (comme l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te)). De même pour les semi-conducteurs de type III-V sont formés par la combinaison des atomes de la colonne III comme (B, Ga, Al et In) et les atomes de la colonne V (N, P, As et Sb). Ces matériaux présentent des propriétés uniques grâce à leur structure chimique et cristalline. Le tableau I-1 donne un extrait de cette classification périodique des éléments (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique).

II	III	IV	V	VI
	$_{10.81}\text{B}^5$	$_{12.01}\text{C}^6$	$_{14.01}\text{N}^7$	$_{16}\text{O}^8$
	$_{26.98}\text{Al}^{13}$	$_{28.09}\text{Si}^{14}$	$_{30.97}\text{P}^{15}$	$_{32.1}\text{S}^{16}$
$_{65.7}\text{Zn}^{30}$	$_{69.74}\text{Ga}^{31}$	$_{72.59}\text{Ge}^{32}$	$_{74.92}\text{As}^{33}$	$_{79}\text{Se}^{34}$
$_{112}\text{Cd}^{48}$	$_{114.82}\text{In}^{49}$	$_{118.6}\text{Sn}^{50}$	$_{121.51}\text{Sb}^{51}$	$_{128}\text{Te}^{52}$
$_{201}\text{Hg}^{80}$	$_{204}\text{Tl}^{81}$	$_{207}\text{Pb}^{82}$	$_{209}\text{Bi}^{83}$	$_{210}\text{Po}^{84}$

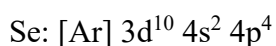
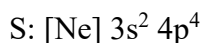
Tableau I--1 Tableau périodique (les éléments II-VI et III-V)

I-7-1 Structure chimique et liaison

Pour les composantes II-VI, la configuration électronique des éléments de la colonne II s'écrit sous la forme :

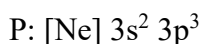
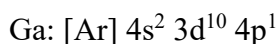


Ces éléments possèdent deux électrons dans leur orbital s externe, lorsqu'ils se lient former des cations de la forme B^{+2} après avoir perdus ces deux électrons. Pour les éléments de la colonne VI, la configuration s'écrit sous la forme :



Ces éléments ont six électrons dans leurs orbitales s et p (externe) et tendent à accepter deux électrons pour compléter leur octet cela leur permet de former des anions de charge A^{-2}

Pour les composantes III-V, par exemple le composé GaP, on a la configuration des éléments III (Ga) et V (P) :



L'élément III (Ga) possède trois électrons, deux dans l'orbite s et un électron dans l'orbite p. Les éléments III forment des cations B^{+3} après avoir perdu ces trois électrons, et les éléments V possèdent cinq électrons dans leurs orbitales s et p (externe), et tendent à accepter trois électrons pour compléter leur octet, cela permet de former des anions de charge A^{-3}

a-Liaison covalente : Les éléments du groupe III apportent **3 électrons de valence** (par exemple, configuration de Ga : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$), et ceux du groupe V apportent **5 électrons de valence** (par exemple, configuration de P : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$). Ensemble, ils partagent des électrons pour former des paires de liaison, atteignant une configuration stable (règle de l'octet).

b-Caractère ionique partiel : La différence d'électronégativité entre les éléments III et V (par exemple, Ga : 1,81 ; P : 2,19) introduit une légère polarité dans la liaison, avec un transfert partiel de charge vers l'atome du groupe V. Dans le composé GaP, ce caractère

ionique est modeste (~15-20 %), moins marqué que dans GaN (~30 % en raison de l'électronégativité plus élevée de N : 3,04).

c-Nature de la liaison : hybridation iono-covalente

La liaison qui se forme entre ces deux types d'atomes est une liaison iono-covalente, combinant des caractéristiques de liaisons ioniques et covalentes.

d-Liaison ionique (partielle)

La différence d'électronégativité entre l'élément de la colonne II (III) et celui de la colonne VI(V) est suffisamment grande. Par exemple, Ga : 1,81 ; P : 2,19 pour provoquer un transfert d'électrons. L'élément de la colonne V (VI), plus électronégatif, attire les électrons de l'élément de la colonne III (II) formant ainsi un cation $B^{+3}(B^{+2})$ et un anion $A^{-3}(A^{-2})$.

e-Liaison covalente

En plus de la liaison ionique, il existe une hybridation des orbitales atomiques des éléments impliqués. Cette hybridation est généralement de type sp^3 , ce qui signifie que les orbitales s et p des atomes se mélangent pour former des orbitales hybrides. Cette hybridation conduit à la formation d'une structure tétraédrique où chaque atome est entouré de quatre autres atomes. Par exemple, un cation (comme Zn^{+2} peut être au centre d'un tétraèdre formé par quatre anions (comme S^{2-} , et inversement, chaque atome de soufre sera lié à quatre atomes de zinc.

I-7-2 Structure cristalline

Les semi-conducteurs des familles II-VI (comme CdS) ou III-V (comme GaAs) peuvent adopter des structures cristallines différentes. Par exemple : ZnS : Adopte soit une structure zinc blende [12] (cubique à faces centrées), soit une structure wurtzite [12] (hexagonale). Les différents paramètres des binaire II-VI et III-V sont regroupés dans le tableau I-2.

Composé	Zincblende		Wurtzite	
	a(A)	Eg (eV)	a(A)	c(A)
ZnS	5.410 ^b	3.741 ^b	3.823 ^a	6.253 ^a
ZnSe	5.573 ^a	2.721 ^c	3.886 ^a	6.625 ^a
ZnTe	6.101 ^a	2.283 ^d	4.314 ^a	7.044 ^a
CdS	5.832 ^a	2.42 ^f	4.583 ^a	7.484 ^a
CdSe	6.050 ^a	1.70 ^f	4.301 ^a	6.007 ^a
CdTe	6.479 ^[e]	1.525 ^f	4.583 ^a	7.484 ^a
BN	3.615 ^G	5.9 ^G		
AlAs	5.6605 ^G	2.16 ^G		
GaN		3.36 ^G	3.18 ^G	5.185 ^G
GaP	5.4512 ^G	2.26 ^G		
GaAs	5.6533 ^G	1.42 ^G		
GaSb	5.0959 ^G	0.72 ^G		
InP	5.8686 ^G	1.35 ^G		
InAs	0.36 ^G	0.354 ^G		
InSb	6.4797 ^G	0.17 ^G		

Tableau I-2 : Les paramètres de maille de chaque élément du groupe II-VI, et III-V.

a. Réf [13] b. Réf [14] c. Réf [15] d. Réf [16] e. Réf [17] f. Réf [18] G. Réf [19]

I-7-3 Propriétés des matériaux II-VI et III-V

La combinaison des liaisons ioniques et covalentes dans les composés II-VI leur confère des propriétés remarquables, notamment: possède une bande interdite directe comme le montre dans la figure I-11(a), tel que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondant au même vecteur d'onde $K=0$ [20]. Ces matériaux ont une bande interdite relativement large, ce qui les rend particulièrement efficaces dans les applications optoélectroniques, comme les diodes laser et les photodétecteurs. La plupart des composés III-V, comme GaAs, InP, ou GaN, possèdent aussi un gap direct, cela favorise les transitions radiatives, rendant ces matériaux idéaux pour les applications optoélectroniques (LED, lasers). Certains, comme AlAs et GaP ont un gap indirect, ce qui les rend moins efficaces pour les émissions lumineuses mais utiles dans d'autres applications. Grâce à leur bande interdite et à la possibilité d'incorporer des éléments spécifiques, ces matériaux sont largement utilisés dans des cellules photovoltaïques, les diodes laser, les diodes électroluminescentes et les détecteurs [21-31]. L'interaction de la lumière avec la matière condensée entraîne des transitions entre les états électroniques, donnant lieu à divers phénomènes optiques tels que la réfraction, l'absorption et la réflectivité (voir la figure I-11 (b)). Les composés II-VI et III-V, avec leurs liaisons iono-covalentes, offrent des propriétés uniques qui en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications technologiques. Leur large bande interdite et la possibilité d'incorporer des ions magnétiques [33-34] permettent une large gamme d'applications, notamment dans les domaines de l'optique, de l'électronique et de la spintronique.

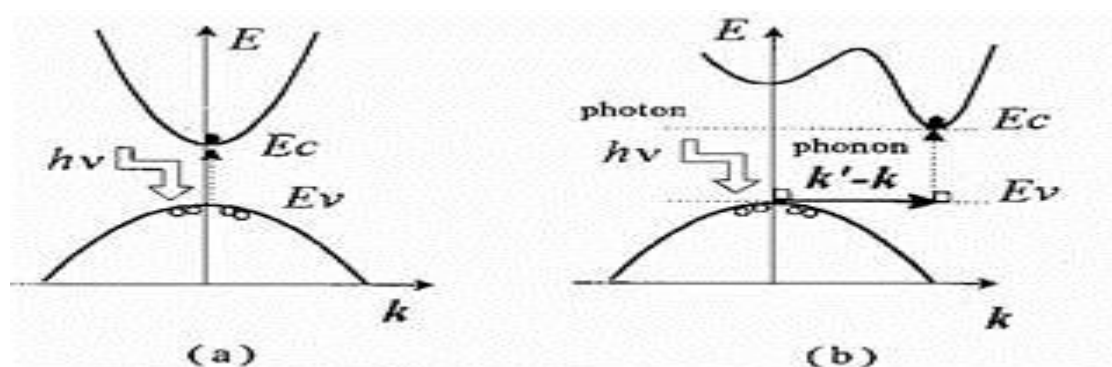


Figure I.11 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur [20] :

(a) Correspond à gap direct (b) un gap indirect.

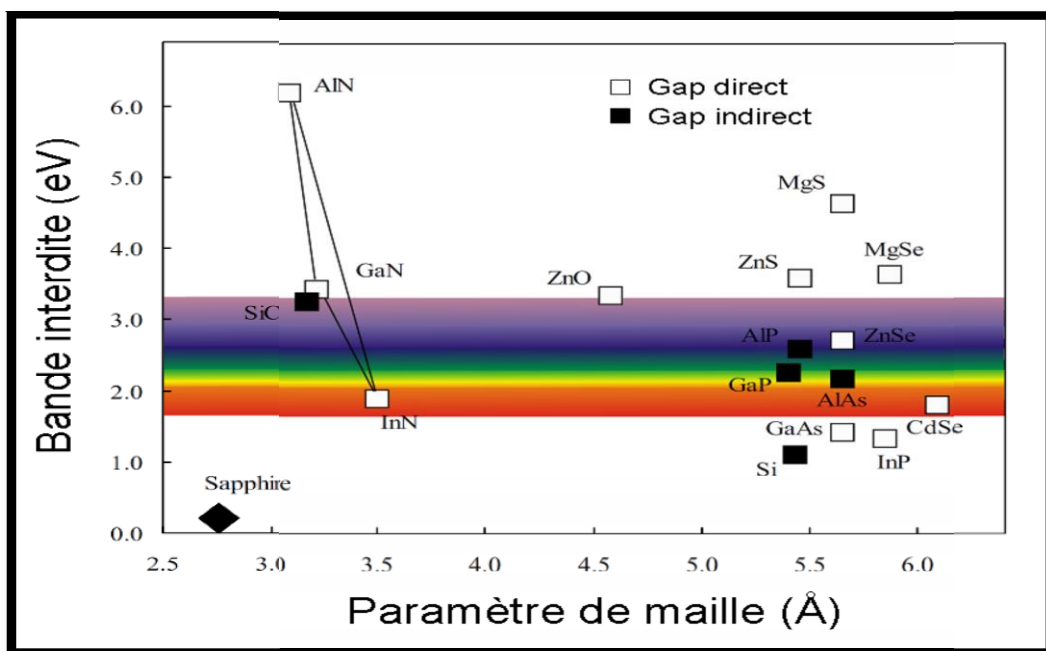


Figure I-12 : Energie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique [32]

I-8. Terres rares

I-8-1 Introduction

Les lanthanides, aussi appelés terres rares, forment une série de 15 éléments du tableau périodique, allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$). Ils appartiennent à la sixième colonne du tableau de Mendeleïev et se distinguent par une sous-couche électronique 4f partiellement remplie. Cette particularité leur confère des propriétés particulières, notamment lorsqu'ils sont utilisés comme dopants dans des matrices solides [35]. Leurs ions trivalents sont généralement notés TR^{3+} . Contrairement à ce que leur nom suggère, les terres rares ne sont pas véritablement rares. Par exemple, le lanthane ($Z = 57$), le cérium ($Z = 58$) et le néodyme ($Z = 60$) sont plus abondants que le plomb dans l'écorce terrestre, même le thulium ($Z = 69$), le plus rare des lanthanides, est plus fréquent que le mercure ou le sélénium. L'appellation "terres rares" provient du fait que ces éléments se trouvent dispersés dans la nature. Toutefois, certains gisements significatifs existent en Inde, au Brésil, en Scandinavie, en Australie, en Chine, dans l'ex-Union Soviétique et aux États-Unis. Dans une matrice cristalline, les ions lanthanides trivalents peuvent exister sous deux formes principales :

a-Composants non luminescents de la matrice

Lorsqu'un ion TR^{3+} possède une configuration électronique 4fⁿ vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou à moitié remplie (Gd^{3+}), il ne présente pas d'émission lumineuse significative. Les configurations 4f⁰ (La^{3+}) et 4f¹⁴ (Lu^{3+}) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions inter-configurationnelles $4f \rightarrow 5d$, nécessitant une énergie supérieure à 5 eV. Quant à l'ion Gd^{3+} (configuration 4f⁷), son premier niveau excité ${}^6P_{7/2}$ est situé à environ 6,2 eV du niveau fondamental, absorbant uniquement dans l'ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 308 nm.

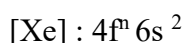
b-Centres optiquement actifs

Lorsque la configuration 4fⁿ est différente ($n \neq 0, 7, 14$), les ions trivalents peuvent présenter une forte fluorescence sous excitation ultraviolette. Le retour à l'état fondamental s'accompagne alors de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique, conférant à ces éléments des propriétés optiques remarquables [36].

Ainsi, les lanthanides possèdent des caractéristiques électroniques et optiques particulières, qui les rendent essentiels dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.

I-8-2 Configuration électronique des ions de terres rares

L'ionisation des atomes de terres rares conduit généralement à la formation d'ions trivalents (TR^{3+}). Toutefois, certains éléments peuvent adopter d'autres degrés d'oxydation, comme l'euprimum (+2) et le cérium (+4). Lors de l'ionisation, ce sont les électrons des couches $6s^2$ ainsi que ceux des sous-couches $5d$ ou $4f$ qui sont perdus (qui entre en liaison). Les lanthanides possèdent une structure électronique basée sur celle du xénon [Xe], avec un remplissage progressif de la sous-couche $4f$:



Où n varie de 1 à 14 en progressant dans la série. Voici quelques exemples :

- Cérium (Ce, $Z = 58$) : $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$
- Néodyme (Nd, $Z = 60$) : $[Xe] 4f^4 6s^2$
- Dysprosium (Dy, $Z = 66$) : $[Xe] 4f^9 6s^2$
- Lutécium (Lu, $Z = 71$) : $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

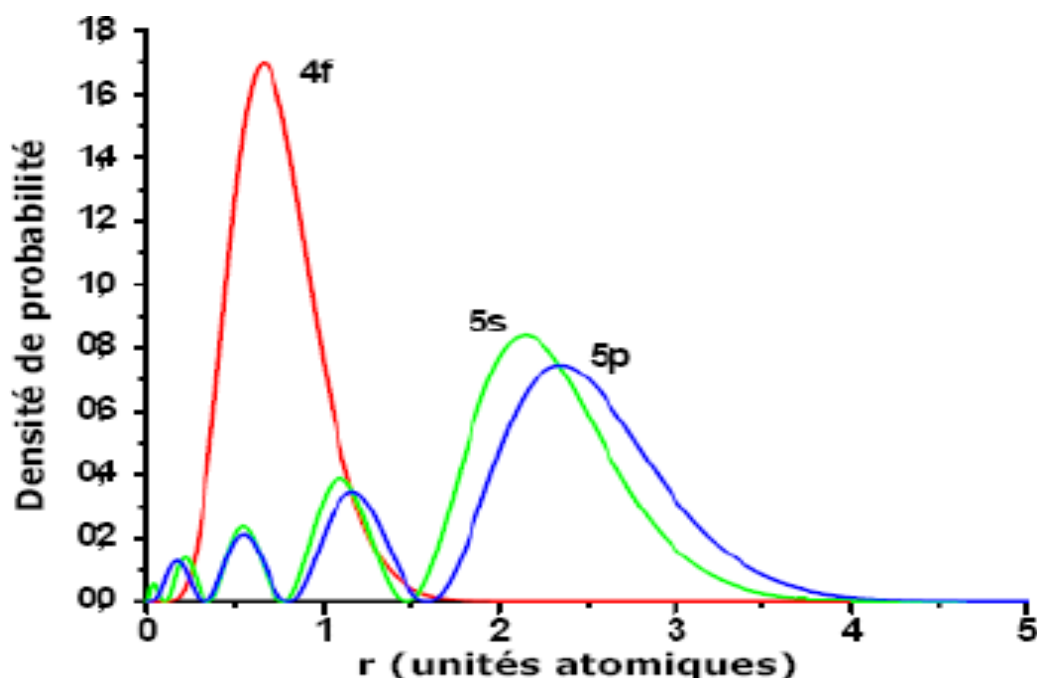
I-8-3 Configuration des ions trivalents TR^{3+}

Les ions TR^{3+} se démarquent des autres éléments du tableau périodique, où les couches internes se remplissent d'abord lorsque la charge nucléaire Z augmente comme l'indique le tableau I-3. Cette anomalie structurale leur confère des propriétés spécifiques particulièrement intéressantes. Leurs caractéristiques optiques et magnétiques sont directement influencées par les transitions entre les niveaux électroniques de la sous-couche $4f$ incomplète. Cette dernière possède une particularité essentielle : son extension spatiale est plus réduite que celles des sous-couches pleines $5s^2$ et $5p^6$ (figure I-13). Ainsi, les électrons $4f$ interagissent faiblement avec les charges des ligands environnants, ce qui réduit l'impact du champ cristallin sur les électrons optiquement actifs $4f$ [35].

Ce confinement de l'orbitale 4f est d'autant plus marqué au fur et à mesure que l'on progresse dans la série des lanthanides, un phénomène connu sous le nom de (contraction des lanthanides). Les terres rares possèdent des moments magnétiques très élevés comparativement, aux métaux de transition (peuvent attendre un moment magnétique jusqu'à $7\mu_B$ comme dans le cas de Gd) [37].

<u>Éléments chimiques</u>		<u>Configuration</u>
21Sc	Scandium	Ar4s ² 3d ¹
39Y	Yttrium	Kr5s ² 4d ¹
57La	Lanthane	Xe6s ² 5d ¹
58Ce	Cérium	Xe6s ² 4f ¹ 5d ¹
59Pr	Praséodyme	Xe6s ² 4f ³
60Nd	Néodyme	Xe6s ² 4f ⁴
61Pm	Prométhium	Xe6s ² 4f ⁵
62Sm	Samarium	Xe6s ² 4f ⁶
63Eu	Europium	Xe6s ² 4f ⁷
64Gd	Gadolinium	Xe6s ² 4f ⁷ 5d ¹
65Tb	Terbium	Xe6s ² 4f ⁹
66Dy	Dysprosium	Xe6s ² 4f ¹⁰
67Ho	Holmium	Xe6s ² 4f ¹¹
68Er	Erbium	Xe6s ² 4f ¹²
69Tm	Thulium	Xe6s ² 4f ¹³
70Yb	Ytterbium	Xe6s ² 4f ¹⁴
71Lu	Lutécium	Xe6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹

Tableau I-3 : Configuration électronique des ions de terres rares trivalents (TR^{3+}) [38-39]



I-8-4 Propriétés optiques des terres rares

Les propriétés optiques des terres rares sont directement liées à leur structure électronique, notamment aux électrons **4f**, qui jouent un rôle clé dans les transitions optiques. Les électrons **4f** sont protégés par les couches externes **5s²** et **5p⁶**, ce qui limite fortement l'influence du champ cristallin. Cette particularité préserve les transitions **4f - 4f**, qui restent quasiment inchangées quel que soit l'environnement du cristal.

Les spectres optiques des terres rares résultent des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale **4fⁿ**. Ces transitions s'étendent sur une large gamme de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR).

Figure I-13 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p[40]

La position des niveaux d'énergie des électrons **4f** dépend de plusieurs interactions fondamentales : Répulsion coulombienne entre électrons de la même sous-couche couplage

spin-orbite, qui dédouble certains niveaux d'énergie interaction avec le champ cristallin, bien que faible, induisant un léger ajustement des niveaux

Les transitions 4f - 4f se produisent avec peu d'interférences extérieures, ce qui entraîne une émission et une absorption quasi-monochromatiques. Ainsi, le spectre optique d'un ion terre rare reste pratiquement identique à celui de l'ion libre, même lorsqu'il est incorporé dans un matériau solide. Les rayons atomiques sont très proches pour tous les lanthanides et présentent la « contraction » déjà commentée pour les ions trivalents quand Z augmente (figure I-14).

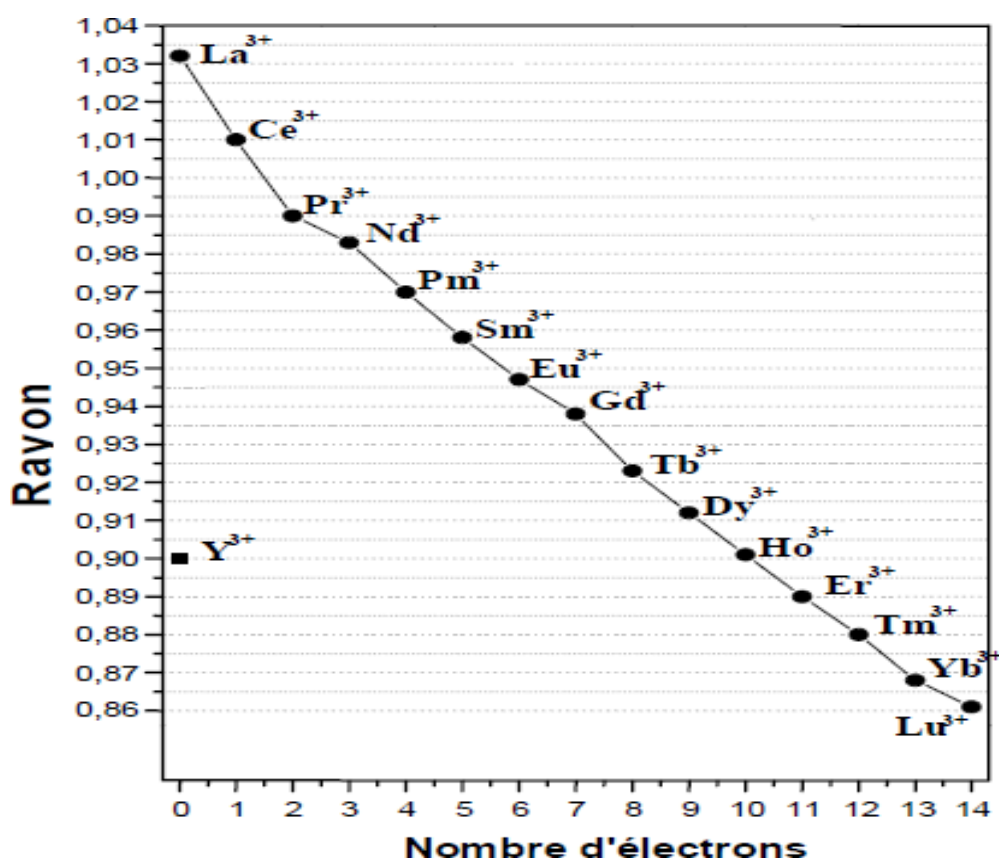


Figure I-14 : Rayons ioniques (coordination 6) des ions Ln 3+ [41].

Grâce à leurs émissions lumineuses bien définies et peu sensibles à l'environnement, les terres rares sont largement utilisées dans : Phosphores pour l'éclairage et les écrans (ex. Eu³⁺, Tb³⁺), lasers solides Les lasers basés sur les monocristaux ou les fibres optiques, Les phosphores [42].

Dieke et ses collaborateurs ont étudié en détail les **niveaux d'énergie** des ions **TR³⁺** (terres rares trivalentes) dans la matrice **LaCl₃[43]**. Ils ont ainsi déterminé un grand nombre de transitions électroniques au sein de la configuration **4fⁿ**. Les positions des niveaux d'énergie de la configuration **4fⁿ** varient **très peu** d'un matériau hôte à un autre. Cette stabilité est due à la faible interaction des électrons 4f avec l'environnement cristallin, car ils sont protégés par les couches externes **5s² et 5p⁶**.

Grâce à ce diagramme, il est possible de prédire les transitions électroniques des ions terres rares dans différents milieux

I-8-5 Interpréter les spectres d'absorption et d'émission

Il est important d'optimiser les propriétés des matériaux pour des applications optiques, comme les lasers, les phosphores et les marqueurs biologiques. Ainsi, le diagramme de Dieke est un outil clé pour la compréhension et l'exploitation des propriétés luminescentes des terres rares (figure I-15).

Référence :

- [1] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, Livre, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition, **Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR)** (1999)
- [2] N. Servagent, cours de physique des semi-conducteurs :Fondamentau . Edition Dunod Ecole des Mines de Nantes (2023).
- [3] Henry Mathieu, Hervé Fanet. Livre. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. 6ème édition. Edition Dunod (2009)
- [4] A. Poty, « Etude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz (2011).
- [5] A Belfedal, « Etude des propriétés structurales et optiques du germanium amorphe hydrogéné et son alliage avec silicium » thèse de doctorat université d'Oran (2009).
- [6] G. Jacopin, « Nano fils de semi-conducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université Paris-sud (2012).
- [7] BOUDJELAL Mokhtar Thèse de doctorat, université MUSTAPHA Stambouli Mascara (2019).
- [8] M.Labidi Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires, Université Badji Mokhtar Annaba -Algérie, (2011).
- [9] A. Beiser, « Physique Appliquée : Cours et Problèmes ». Mc GrawHill, Série Schaum (1979)
- [10] <http://electronix2012.blogspot.com/2012/04/extrinsic-semiconductor.html>
- [11] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html>
- [12] Sadao Adachi, Livre, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. John Wiley & Sons, Ltd ISBN : 978-0-470-74369-0 (2009).

- [13] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow, (1978).
- [14] Haitao Chen, Yipei Hu, Xianghua Zeng; Greenphoto luminescence mechanism in ZnS nanostructures, Springer, (2010).
- [15] Chung-Liang Cheng, Yang-Fang Chen; Low temperature synthesis of ZnSe nanowires by self-catalytic liquid-solid growth; *Materials Chemistry and Physics* 115 158–160 (2009).
- [16] I. Hernández-Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Taylor and Francis New York, 113 –170 (2002).
- [17] H. Okoyama, Y. Kishitaand, A. Ishibashi, *Phys. Rev.*B57, 2257 (1998).
- [18] Rogalski, Antoszewski, and Faraone, Third-generation infrared photodetector arrays, *J. Appl. Phys.* 105, 091101 (2009).
- [19] Mathieu H, Bretagnon T, Lefebvre P, « Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, Problèmes Résolus », Dunod, (2001).
- [20] A. Ricaud, "Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés", Presses polytechniques et universitaires romandes, (1997).
- [21] Kaifu Qiu, Depeng Qui, Hui Shen. *Materials letters.* 198 23-26 (2017).
- [22] Zhaoliang Qu, Daining Fang. *Alloys and Compounds.* 682 565-570 (2016).
- [23] Wu Yang, Ruiqian Guo. *Optics Communications.* 418 46-50 (2018).
- [24] Luping Zhang, Rui Dong, Zhenyu Zhu, Shurong Wang. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 245 112-121 (2017).
- [25] X.F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C.M. Lieber, *Nature* 421 241–245 (2003).
- [26] A. Ganguly, S.S. Nath. *Materials Science and Engineering: B.* 255 114532 (2020).
- [27] Z. Suo, J. Dai, Z. Li, S. Gao, *Results in Physics.* 15 102801 (2019).

- [28] G.L. Wang, P.P. Yu, J.J. Xu, H.Y. Chen. *J. Phys. Chem. C.* 113 11142–11148 2009.
- [29] H.Y. Sun, X.H. Li, Y. Chen, W. Li, F. Li, B.T. Liu, X.Y. Zhang. *Nanotechnology* 19 225601–225608 (2008).
- [30] A.A. Yadav, E.U. Masumdar. *J. Alloys Compd.* 509 5394–5399 (2011).
- [31] Labdelli Boutaleb Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, (2019).
- [32] BELHACHI Soufyane Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, (2018).
- [33] F. Boutakiba, Thèse de doctorat, Polytopisme dans les composés II-VI : Etude de premier principe, Université d'Oran, (2015).
- [34] T. Dietl and H. Ohno, *Ferromagnetic III–V and II–VI Semiconductors, New Materials for Spintronics*, 28 714 - 719 (2003).
- [35] E. Cañibano Crespo, Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb³⁺ dans les familles d'oxydes de molybdates K₅Bi (MO₄)₄, de grenats Y₃Al₅O₁₂, Gd₃Ga₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂ et de perovskites YAlO₃. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - LYON 1, (2004).
- [36] R. Bazzi. Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd), Thèse Doctorat d'état. Université Claude Bernard - LYON 1, (2006)
- [37] Bo Kong, Ti-Xian Zeng, Yong-Gang Wu, Zhi-Jian Fu, Zhu-Wen Zhou. *Computational Materials Science* 142 14–24 (2018).
- [38] C. Roui « géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes », (1999).
- [39] Sacha WELINSKI These de doctorat, Université P S L, (2018).
- [40] Boubekri Hani These de doctorat Université Badji Mokhtar Annaba, (2013).
- [41] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 751 (1976).

[42] Alban. Ferrier, Croissance et caractérisation de chlorures et bromures monocristallins dopés par des ions de terres rares pour l'amplification optique dans l'infrarouge moyen. Thèse de Doctorat, Université de CAEN (2007).

[43] G. H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Inter science Publisher (1968).

Chapitre II :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Introduction

Depuis toujours, les chercheurs et scientifiques se sont concentrés de comprendre et d'analyser les propriétés des matériaux réels, afin de les améliorer et de les appliquer dans plusieurs champs d'applications technologiques. Pour atteindre cet objectif, ils ont adopté une approche basée sur la mécanique quantique afin de décrire précisément ces systèmes. Cette quête de compréhension approfondie de la mécanique quantique des systèmes de particules en interaction a conduit, en 1925, à l'élaboration de la célèbre équation de Schrödinger [1].

a- Que décrit l'équation de Schrödinger ?

L'équation de Schrödinger décrit l'évolution de l'état quantique d'une particule ou d'un système de particules. Elle permet de déterminer la fonction d'onde, qui contient toutes les informations nécessaires sur le système, telles que les positions, les énergies ou les moments. C'est une base fondamentale pour comprendre les phénomènes microscopiques dans le cadre de la mécanique quantique.

b- Équation de Schrödinger pour un solide cristallin

Les solides sont composés d'une association de particules élémentaires, notamment les ions et les électrons. Le principal défi théorique en physique des solides consiste à comprendre l'organisation de ces particules, qui est à l'origine des propriétés spécifiques des matériaux. Cependant, dans ce contexte, la mécanique classique se révèle insuffisante. Il devient alors nécessaire de recourir à la mécanique quantique, dont le fondement repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\hat{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots(II-1)$$

Où

E : est l'énergie totale du système.

ψ : fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : l'opérateur hamiltonien.

Le problème général peut être formulé sous la forme d'une équation décrivant le mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal, dans un cadre

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

non relativiste, découle des forces électrostatiques d'interaction qui s'exercent entre les particules, qu'il s'agisse de répulsion ou d'attraction en fonction de leur charge (ions, électrons) [2].

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} \dots\dots\dots (II-2)$$

Avec :

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La résolution de l'équation (II-1) mène à un problème à N corps, qui est trop complexe pour être résolu directement. Pour simplifier cette résolution, plusieurs approximations ont été proposées, notamment l'approximation de Born-Oppenheimer [3].

II.2 Approximations

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer [3] ont introduit une méthode pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (II-1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation repose sur la différence significative d'inertie entre les électrons et les noyaux [4].

Les noyaux, composés de protons et de neutrons (dont les masses sont proches), sont beaucoup plus massifs que les électrons: la masse d'un proton est environ 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Par conséquent, les noyaux sont considérés comme très lourds et se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Cette différence permet de supposer que les noyaux sont fixés à des positions immobiles [5], réduisant leur rôle à celui de sources de charges positives fixes, externes au nuage électronique.

Ainsi, le problème se réduit à l'étude de N_e particules négatives (électrons) en interaction, évoluant dans un potentiel externe généré par les noyaux. Dans ce cadre, l'énergie

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

cinétique des noyaux devient nulle $T_N = 0$ et leur énergie potentielle est supposée constante $V_{N,N} = cte$. L'équation de Schrödinger (II-2) se simplifie alors comme suit :

$$H = T_e + V_{e,N} + V_{e,e} \dots \dots \dots (II-3)$$

Le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

II.2.2 Approximation de Hartree

Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2), \dots, \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (II-4)$$

La densité électronique s'exprime alors par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$$

Cette approximation [6], prend en considération que les électrons sont indépendants, chacun entre eux mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

$$H_i\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II-5)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II-6)$$

$V_{ext}(\vec{r})$: Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système.

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} : c'est le potentiel de Hartree.$$

- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Un gros problème, c'est que chaque électron ressent sa propre charge.
- La fonction d'onde d'Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.
- La fonction d'onde doit être antisymétrique lorsqu'on échange deux électrons.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Pour une description correcte, la fonction d'onde doit être antisymétrique, ce qui nécessite d'aller au-delà de l'approximation de Hartree.

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique, ce qui viole le principe de Pauli. En effet :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \neq \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \dots\dots\dots(\text{II-7})$$

Or, selon l'un des postulats fondamentaux de la mécanique quantique, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées électroniques :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_N) \dots\dots\dots(\text{II-8})$$

Pour satisfaire cette condition, la fonction d'onde peut être antisymétrisée en sommant toutes les permutations signées des particules, par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \dots\dots\dots(\text{II-9})$$

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté lorsque la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant s'écrit :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(\text{II-10})$$

Ici, \vec{r} désigne les variables d'espace et de spin. Sous cette forme, la fonction d'onde électronique est automatiquement antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.3 Équations de Hartree-Fock

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'\right] \psi_i(\vec{r}) + \int V_x(\vec{r}, \vec{r}') \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (\text{II-11})$$

- $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ représente le potentiel externe dû aux interactions noyaux-électrons et noyaux-noyaux.
- $V_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange non linéaire et non local introduit par Fock, qui agit sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ comme suit :

$$\int V_x(\vec{r}, \vec{r}') \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' = -\sum_j^N \int \frac{\phi_j(\vec{r})\phi_j^*}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \dots \dots \dots (\text{II-12})$$

Le potentiel d'échange de Fock introduit un caractère non local, ce qui rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock particulièrement complexe.

II.4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été formellement établie à travers deux articles fondamentaux : celui de Hohenberg et Kohn en 1964 [8], et celui de Kohn et Sham en 1965 [9], qui ont posé les bases de cette théorie. L'objectif principal de la DFT est de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons en interaction, en ne connaissant que la densité électronique. La DFT constitue une approche précise pour tenir compte des effets de corrélation entre les électrons.

II.4.1 Les Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Pour établir les fondements de la DFT, il est nécessaire de définir des principes clairs, tels qu'exprimés par Hohenberg et Kohn en 1964. Ces principes reposent sur deux théorèmes majeurs [10] :

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

a- Le premier théorème

Pour un système d'électrons en interaction soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce potentiel est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental. Autrement dit, toutes les propriétés du système sont entièrement déterminées par la densité électronique de l'état fondamental [11].

Ce théorème implique que la densité électronique contient toutes les informations nécessaires pour décrire un système quantique. En d'autres termes, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est une fonction unique de la densité électronique, ce qui permet une description complète du système en fonction de cette dernière.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (II-13)$$

b- Le deuxième théorème (Principe Variationnel)

Pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ donné, l'énergie de l'état fondamental du système est obtenue en minimisant une fonctionnelle d'énergie. La densité électronique ρ_0 qui minimise cette fonctionnelle correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (II-14)$$

Ici, ρ_0 représente la densité de l'état fondamental.

En se basant sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger équivaut à minimiser la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\vec{r})]$, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \dots \dots \dots (II-15)$$

Ces deux théorèmes offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable principale.

II.4.2 Les Équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [9] ont proposé une méthode pratique permettant d'appliquer la DFT. Ils ont montré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 \dots\dots\dots(\text{II-16})$$

Où :

- $T_0[\rho(\vec{r})]$: énergie cinétique des électrons sans interaction,
- $E_H[\rho(\vec{r})]$: énergie de Hartree (interaction électrostatique entre électrons),
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: énergie d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham s'écrit alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (i=1,2,\dots,N) \dots\dots\dots(\text{II-17})$$

Avec le potentiel effectif défini comme suit :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (\text{II-18})$$

Les termes individuels sont :

- $V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$: potentiel de Hartree,
- $V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$: potentiel d'échange et de corrélation.

La densité électronique exacte de l'état fondamental est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II-19})$$

Où $\phi_i(\vec{r})$ représente la fonction d'onde d'une seule particule.

Le seul terme inconnu dans cette méthode est l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Pour le calculer, de nombreuses approximations ont été développées.

II.4.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, la DFT est, au niveau des équations de Kohn-Sham, une théorie théoriquement exacte (en dehors de l'approximation de Born-Oppenheimer et des limitations numériques évoquées). En effet, la densité électronique qui minimise l'énergie totale

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

correspond précisément à la densité réelle d'un système d'électrons en interaction. Cependant, la DFT reste difficilement applicable car la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue.

La seule fonctionnelle connue concerne le gaz uniforme d'électrons. Il est donc nécessaire de recourir à des approximations pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Parmi les principales approches, on distingue :

- L'Approximation de la Densité Locale (LDA),
- L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA),
- Et d'autres méthodes dérivées, qui introduisent des corrections non locales.

II.4.4 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'Approximation de la Densité Locale (LDA) [12] traite un système inhomogène comme s'il était localement homogène. Cela revient à considérer le système comme un gaz uniforme d'électrons en interaction où la densité électronique est constante localement. Dans le cadre de cette approximation, le terme d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique au point. Il est exprimé à l'aide de l'énergie d'échange et de corrélation par particule E_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr^3 \dots\dots\dots (II-20)$$

L'approche LDA suppose que ϵ_{xc} est purement locale et divise cette énergie en deux contributions :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \dots\dots\dots (II-21)$$

Où :

- $\epsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange,
- $\epsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

Une extension de cette méthode, appelée Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) [13], prend en compte le spin électronique. Dans cette version, l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des densités de spin $\rho\uparrow(r)$ (spin haut) et $\rho\downarrow(r)$ (spin bas).

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.4.5 Approximation de la Densité Locale avec Spin (LSDA)

Kohn et Sham ont introduit l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) pour traiter les systèmes magnétiques où le spin électronique apporte un degré de liberté supplémentaire. Dans ces cas, la LDA est étendue pour inclure l'énergie d'échange et de corrélation en fonction des deux densités de spin : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} , représentant respectivement les densités électroniques associées aux états de spin haut (\uparrow) et bas (\downarrow).

L'énergie d'échange-corrélation en LSDA est donnée par :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \dots\dots\dots (II-22)$$

Avec :

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz homogène d'électrons.

En pratique, les approximations LDA et LSDA fournissent de bons résultats pour décrire les propriétés structurales des matériaux.

II.4.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Pour améliorer la précision de l'approximation de la densité locale, l'approximation du Gradient Généralisé (**GGA**) a été introduite. Cette méthode rend l'énergie E_{xc} dépendante non seulement de la densité $\rho(r)$, mais également de son gradient $\nabla\rho(r)$.

La GGA, aussi appelée méthode non locale, est particulièrement puissante pour décrire les liaisons faibles. Elle fournit souvent de meilleurs résultats sur les énergies totales et les géométries des matériaux par rapport à la LDA, notamment pour les systèmes où la densité électronique est inhomogène.

L'énergie d'échange de corrélation en GGA est exprimée comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (II-23)$$

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

En comparaison avec la LDA, la GGA donne des résultats plus précis pour les matériaux présentant des variations spatiales importantes de la densité électronique. Cependant, elle peut conduire à une augmentation significative des paramètres de maille dans certains matériaux, notamment ceux contenant des éléments lourds comme les métaux de transition [16].

II.4.7 L'Approximation DFT + U

Les systèmes fortement corrélés, tels que ceux contenant des métaux de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplies [17], posent des défis aux approximations standards de la DFT (LDA, LSDA et GGA). Ces approches ne parviennent pas à décrire correctement ces systèmes en raison des corrélations électroniques importantes. Pour pallier cette limitation, une méthode appelée **LSDA+U** (ou **DFT+U**) a été introduite. Cette méthode ajoute une correction au potentiel DFT standard, basée sur un paramètre ajustable U , représentant une interaction de répulsion de type Coulomb. L'idée est de modéliser les électrons d comme étant plus localisés, dans l'esprit du modèle de Hubbard, afin de mieux capturer les corrélations électroniques. L'énergie totale dans le cadre de DFT+U est donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \dots\dots\dots(II-24)$$

- E^{DFT} : Énergie calculée avec la DFT standard (LDA ou GGA).
- E_{Hub} : Terme de correction pour l'interaction électron-électron.
- E_{dc} : Correction de double comptage pour éviter de doubler les contributions dans E^{DFT} et E_{Hub} .

L'énergie E^{DFT+U} est souvent exprimée sous la forme suivante :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \dots\dots\dots(II-25)$$

- $n_{llm\sigma}$: Nombre d'occupation pour une orbitale l, m et un spin donné σ .
- U_{ll} : Paramètre de Coulomb décrivant le coût énergétique pour ajouter un électron supplémentaire sur le site l .
- J_{ll} : Paramètre d'énergie d'échange.

Le paramètre U peut être défini comme suit :

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \dots \dots \dots (II-26)$$

II.4.8 La Méthode mBJ (Modified Becke-Johnson)

La méthode mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke-Johnson [20-21], développée par Tran et Blaha en 2009 [22]. Cette approche vise à améliorer les calculs des gaps d'énergie des solides, en offrant une meilleure précision par rapport aux approximations traditionnelles. Le calcul de base est effectué à l'aide d'une méthode DFT classique (par exemple, DFT ou DFT+U). Ensuite, une amélioration est apportée en modifiant le potentiel d'échange de Becke-Johnson :

$$V_{x,\sigma}^{BJ} = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2T_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \dots \dots \dots (II-27)$$

- $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$: Densité électronique.
- $T_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla \psi_{i,\sigma}|^2$: Densité d'énergie cinétique.
- $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$: Potentiel d'échange de Becke-Roussel défini par :

$$V_{x,\sigma}^{BR} = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \dots \dots \dots (II-28)$$

Le paramètre $b_\sigma(r)$ est donné par :

$$b_\sigma = \left| \frac{x^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right|^{1/3} \dots \dots \dots (II-29)$$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre $c \neq 1$ pour ajuster les coefficients des deux termes dans le potentiel BJ. Le potentiel modifié (TB-mBJ) est exprimé comme suit [23] :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2T_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \dots \dots \dots (II-30)$$

Le paramètre c est calculé selon la relation :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\Delta\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \dots \dots \dots (II-31)$$

- V_{cell} : Volume de la maille élémentaire.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- $\alpha = -0.012$ sans dimension et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$: Paramètres ajustés pour correspondre aux données expérimentales [20].

II.4.9 Résolution Auto-Cohérente des Équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière itérative en exploitant un cycle auto-cohérent. Ces équations sont généralement résolues aux points de symétrie dans la première zone de Brillouin afin de simplifier les calculs. Le processus débute par une densité électronique d'essai ρ_{in} pour la première itération, souvent obtenue en superposant des densités atomiques. À chaque itération, les équations de Kohn et Sham sont calculées pour obtenir les orbitales associées, puis une nouvelle densité électronique ρ_{out} est déterminée. Si la densité ou l'énergie n'a pas encore atteint un critère de convergence prédéfini, la densité électronique est mise à jour en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} selon la relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots \dots \dots (II-32)$$

- i : numéro de l'itération.
- α : paramètre de mélange (mixing parameter).

Cette procédure itérative est répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Une fois les équations résolues, l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{Ne} \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} \dots \dots \dots (II-33)$$

Le processus est souvent représenté par un schéma illustrant le cycle auto-cohérent, comme indiqué sur la figure II-1[24].

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

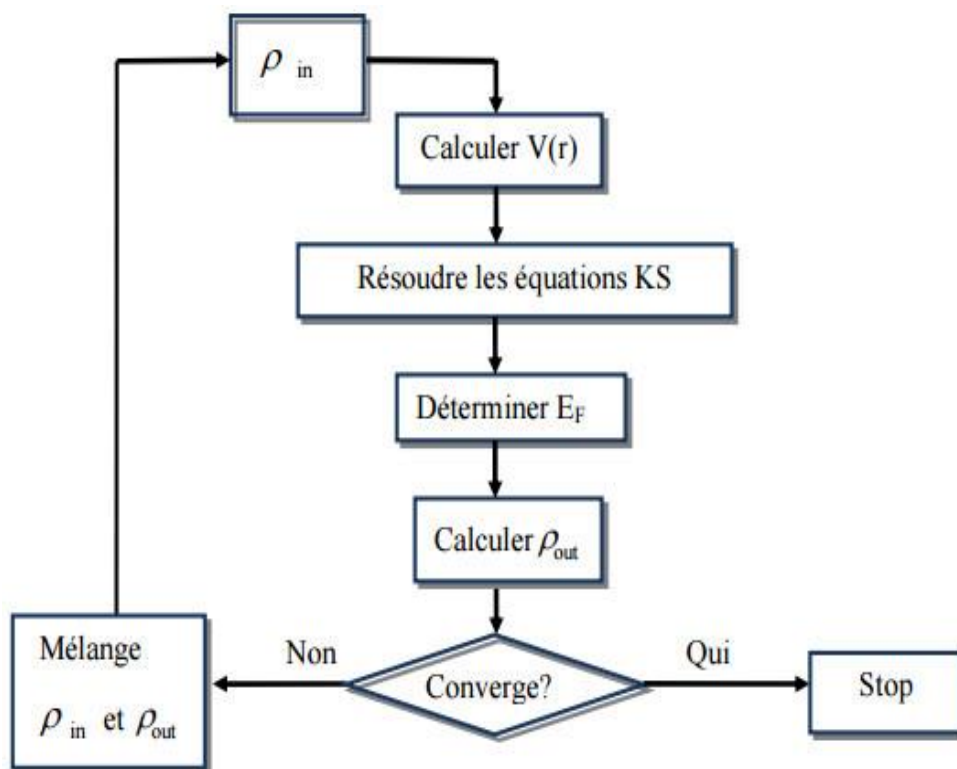


Figure II-1 : Schéma du cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.5 La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

Plusieurs méthodes sont utilisées pour calculer les structures électroniques dans le cadre de la DFT. Elles se distinguent principalement par la représentation du potentiel et les bases utilisées pour les fonctions d'onde. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est reconnue comme l'une des plus précises. Contrairement à d'autres approches, cette méthode ne fait aucune hypothèse particulière sur la forme du potentiel, ce qui en fait un choix puissant pour des calculs électroniques précis. Développée par Andersen [25], la méthode FP-LAPW constitue une amélioration significative de la méthode des ondes planes augmentées (APW) introduite par Slater [26].

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.5.1 Bases de la méthode APW

Pour comprendre la méthode FP-LAPW, il est utile d'abord de revoir les bases de la méthode APW. Dans un cristal, l'espace est divisé en deux régions :

1. **La région du Muffin-tin** : autour des noyaux atomiques, où le potentiel est approximé par une forme sphérique.
2. **La région interstitielle** : le reste de l'espace cristallin où le potentiel est constant ou faiblement variable.

Dans la méthode FP-LAPW, la fonction de base est constituée de deux contributions :

- **Ondes planes** dans la région interstitielle.
- **Harmoniques sphériques** multipliées par des fonctions radiales dans les sphères du Muffin-tin.

Cette approche permet de mieux décrire les variations spatiales du potentiel électronique, améliorant ainsi la précision des calculs par rapport à la méthode APW classique [27].

II.5.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (**APW**), développée par Slater [26, 28], repose sur l'idée que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique, elle prend la forme d'une fonction radiale. Cette méthode introduit l'approximation Muffin-Tin (**MT**) pour décrire le potentiel cristallin, où l'espace est divisé en deux régions distinctes :

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

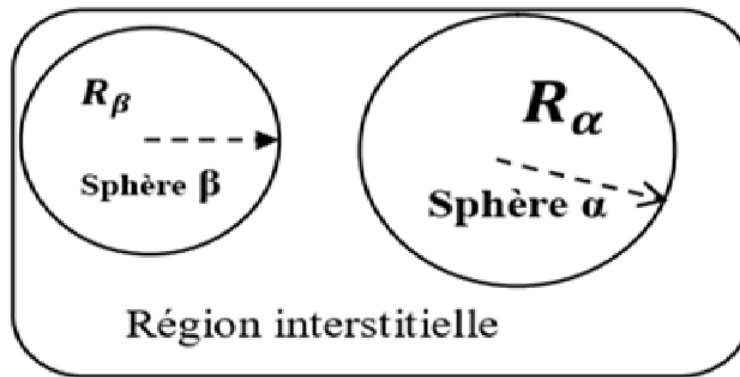


Figure II-2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

1. **Région sphérique (Muffin-Tin)** : autour des noyaux atomiques, définie par des sphères non chevauchantes de rayons R_α et R_β , respectivement.
2. **Région interstitielle** : le reste de l'espace cristallin, où le potentiel est approximé comme constant.

Ces deux régions sont illustrées dans la Figure II-2, montrant une répartition de la cellule unitaire entre la région interstitielle et les sphères α et β .

II.5.3 Description des fonctions d'onde

Dans la région interstitielle (loin des noyaux), les électrons se comportent comme s'ils étaient libres, alors que dans la région des sphères (près des noyaux), leur comportement est semblable à celui d'un atome isolé. Par conséquent, les fonctions d'onde électroniques sont décrites différemment dans chaque région :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} \vec{G}_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (II - 34)$$

Où :

- R_α : rayon de la sphère MT.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- Ω : volume de la cellule unitaire.
- G_G, A_{lm} : coefficients des développements respectivement en ondes planes et en harmoniques sphériques.
- Y_{lm} : harmoniques sphériques.
- \vec{K} : vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin.
- $U_l(r)$: solution radiale de l'équation de Schrödinger donnée par :

$$-\frac{d^2U_l}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \dots \dots \dots (II-35)$$

- $V(r)$: potentiel Muffin-Tin.
- E_l : énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ sont orthogonales aux états propres du cœur atomique, mais cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère.

II.5.4 Condition de continuité

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être liés aux coefficients G_G des ondes planes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_{\vec{G}} \vec{G}_{\vec{G}} J_l(|\vec{K} + \vec{G}|r) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \dots \dots \dots (II-36)$$

Où :

- J_l : fonction de Bessel.
- L'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés par les conditions de continuité à la surface de la sphère atomique α . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode APW.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.5.5 Simplifications pratiques

En pratique, le développement est tronqué à une valeur maximale l_m des harmoniques sphériques et Les ondes planes dans la région interstitielle sont limitées aux vecteurs réciproques tels que $\|\vec{K}\| \leq K_{max}$.

II.5.6 Limites de la méthode APW

Les principales difficultés de la méthode APW sont :

1. La continuité des fonctions d'onde aux limites des sphères.
2. La dépendance en énergie des fonctions de base, rendant les calculs plus complexes et coûteux en temps.

II.6 Méthode des Ondes Planes Linéairement Augmentées (LAPW)

La méthode des ondes plane linéariser augmentées (**LAPW**) est une des techniques les plus précises pour le calcul des propriétés électroniques des solides cristallins. Comme mentionné précédemment, elle repose sur l'approximation **Muffin-Tin** pour le potentiel et constitue une amélioration de la méthode APW, développée par Andersen [31], Koelling et Arbmman [32], en s'inspirant des travaux de Marcus. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Ces fonctions radiales $U_l(r)$ satisfont à l'équation :

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II-37})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité à la surface de la sphère MT avec les ondes planes dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde augmentées deviennent alors la base de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} \vec{G}_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_0) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II-38})$$

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.6.1 Propriétés et calculs

1. Paramètres sont :

- E_l : énergie de linéarisation.
- A_{lm} et B_{lm} : coefficients déterminés pour assurer la continuité des fonctions à la surface des sphères MT.
- Ω : volume de la cellule unitaire.

2. Linéarisation : Les fonctions radiales obéissent à une équation de linéarisation basée sur la série de Taylor [33] :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0)U_l(r, E_0) + 0((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (II-39)$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \dots \dots \dots (II-40)$$

La méthode LAPW introduit une erreur quadratique $0((E - E_l)^2)$ sur les fonctions d'onde et une erreur quartique $0((E - E_l)^4)$ sur les énergies de bandes.

3. Avantages :

- Les fonctions d'onde dans la région des sphères MT sont mieux adaptées que celles de la méthode APW.
- Lorsque la continuité n'est pas suffisante, l'énergie peut être divisée en deux fenêtres, simplifiant les calculs.

4. Inconvénients :

- Les calculs perdent légèrement en précision par rapport à la méthode APW.
- L'erreur sur les fonctions d'onde et les bandes d'énergie peut être significative si les énergies E_l ne sont pas choisies judicieusement.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.6.2 Rôles des Énergies de Linéarisation (E_l)

Les énergies de linéarisation E_l jouent un rôle clé dans la méthode LAPW. Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales aux états de cœur confinés dans les sphères MT. Cependant :

- Lorsque des états de semi-cœur partagent le même nombre quantique l avec les états de valence, une confusion peut survenir.
- Contrairement à la méthode APW, où ce problème est ignoré, la méthode LAPW nécessite un choix méticuleux de E_l pour éviter une mauvaise représentation des états de valence.

Dans certains cas, il est nécessaire de :

- Modifier E_l .
- Utiliser un développement en orbitales locales si cette option est disponible dans le logiciel.
- Choisir un rayon de sphère aussi grand que possible pour minimiser les erreurs.

Pour un calcul précis de la structure électronique, les différents E_l doivent être définis indépendamment, chaque bande d'énergie correspondant à une orbitale spécifique.

II.7. Méthode LAPW+LO

La méthode **LAPW+LO** (Local Orbitals) est une extension de la méthode LAPW, introduite pour :

- Réduire la complexité liée à l'utilisation de plusieurs fenêtres énergétiques.
- Traiter les bandes d'énergie avec une seule fenêtre énergétique.

Singh [34] a proposé une combinaison linéaire :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha(i, e, r \in \text{II}) \\ A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_{Lo}) & r < R_\alpha(i, e, r \in \text{I}) \end{cases} \dots\dots(\text{II-41})$$

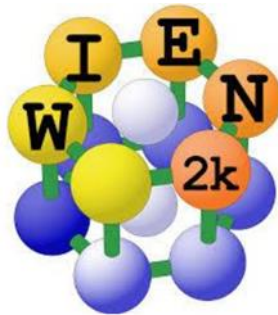
Où :

- C_{lm} : coefficients supplémentaires pour les fonctions d'onde locales, similaires à A_{lm} et B_{lm} .

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- E_{Lo} : énergie supplémentaire utilisée pour améliorer la précision.

Cette méthode réduit les erreurs dans le calcul des bandes de conduction et de valence et offre une meilleure précision globale.



II.8. Le Code WIEN2k

Les simulations numériques modernes permettent d'explorer les propriétés structurales et électroniques des matériaux. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) est particulièrement adaptée au calcul des structures électroniques. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et ses collaborateurs [22].

Les différentes étapes du programme WIEN2k est présenté dans la figure ci-dessous. Le calcul se divise en trois étapes principales :

II.8.1 Initialisation

Pour étudier les propriétés d'un matériau, il est nécessaire de générer les données initiales contenues dans le fichier "case.struct". Ce fichier comprend les paramètres de réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie, etc. Ces données préparent le calcul pour le cycle SCF (Self-Consistent Field). Voici les étapes associées :

- **NN** : Calcule les distances entre les plus proches voisins et aide à définir le rayon des sphères Muffin-Tin.
- **LSTART** : Génère les densités atomiques et décide du traitement des orbitales (cœur, valence, avec ou sans orbitales locales).

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- **SYMMETRY** : Identifie les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques et génère les matrices de rotation locale.
- **KGEM** : Produit une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Prépare une densité initiale pour le cycle SCF en superposant les densités atomiques générées par LSTART.

II.8.2 Calcul SCF

Le cycle SCF inclut les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Calcule le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Résout les valeurs propres et vecteurs propres pour les bandes de valence.
- **LAPW2** : Génère les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcule les états de cœur et leurs densités associées.
- **MIXER** : Combine les densités de valence et de cœur pour produire une nouvelle densité.

II.8.3 Calcul des propriétés

Une fois le cycle SCF convergé, les propriétés physiques peuvent être déterminées grâce à des modules dédiés :

- **OPTIMIZE** : Calcule l'énergie totale en fonction du volume pour déduire le paramètre de réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée.
- **TETRA** : Évalue la densité d'états totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : Produit la structure de bandes à partir des valeurs propres de LAPW1.
- **OPTIC** : Analyse les propriétés optiques.
- **XSPEC** : Modélise les spectres d'absorption et d'émission des rayons X.

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Ci-dessous, une illustration détaillée du flux de travail du programme WIEN2k, montrant les relations entre les différentes étapes et modules.

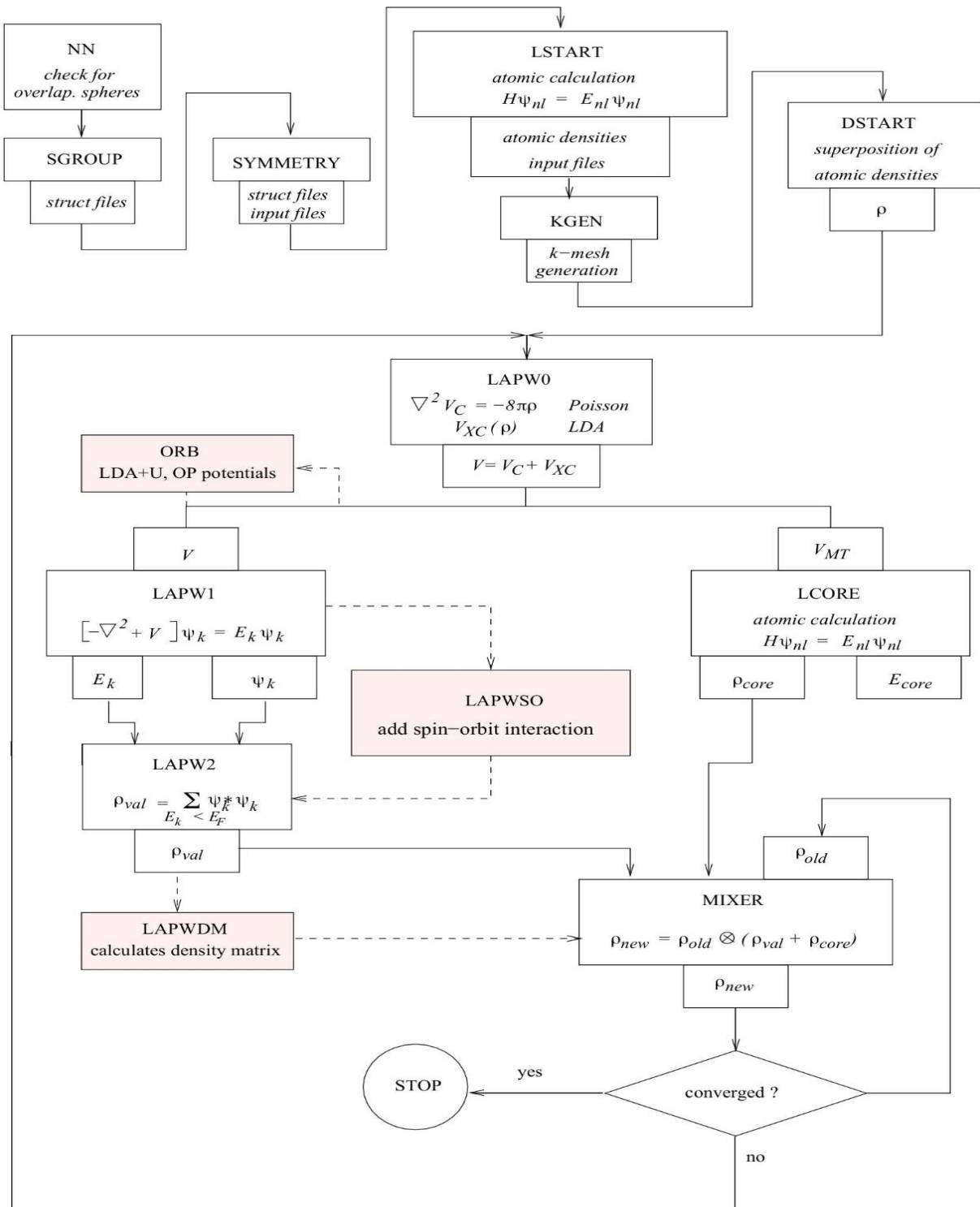


Figure II-3 : Structure du programme WIEN2k [35].

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Références

- [1] M. Born, The Statistical Interpretation of Quantum Mechanics nobel Lecture, **11** (1954).
- [2] Schrödinger E, Quantisierung, Ann. D. Physik **79**, 361-376 (1926).
- [3] M. Bornet, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, **389**(1927).
- [4] Becke A. D and Johnson E R, J. Chem. Phys. **124**, 221101(2006).
- [5] Souria Sammar, élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins, thèse de doctorat Université Badji Mokhtar-Annaba (2011).
- [6] D.R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods ». Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press **24**, 89-110(1928).
- [7] Per-Olov Ludwig and István Mayer, Advances in Quantum Chemistry **24**, 79-114 (1992).
- [8] Hohenberg P, Kohn W, Phys Rev **136**, 864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev **140**, 1133 (1965).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn Phys. Rev **136**, 864 (1964).
- [11] R. M. Dreizler and J. da Providencia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New York) (1985).
- [12] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys **64**, 1045–1097(1992).
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair, Can. J. Phys **58** 1200-1211(1980).
- [14] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev **21**, 5469(1980).
- [15] J.A. White and D.M. Bird, Phys. Rev **50**, 4954-4957(1994).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev **77**, 3865 (1996).
- [17] V. Anisimov and Y. Izyumov, Springer **978-3-642** (2010).
- [18] Y.M. Vil'k, Liang Chen et A.-M.S. Tremblay. Phys **49**, 13267 (1994).

Chapitre II-La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- [19] M.Vilk et A.-M.S. Tremblay. *Eumphys*32,159 (1996).
- [20] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys*124, 221101 (2006).
- [21] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev*39, 3761 (1989).
- [22]F.TranmP.Blaha, *PRL* 102, 226401 (2009).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz .*Comp. Phys. commun.*59, 399(1990).
- [24] E. Nakamachi, Y. Uetsuji, H.Kuramae, K. Tsuchiya, H. Hwang20, 155–183 (2013).
- [25] O. K. Andersen, *Phys. Rev*12, 3060 (1975).
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81-385(1951).
- [28] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [29] D. J. Singh, *Planewaves, SpringeScience+Business Media, Inc, 28780-5*(2006).
- [30]C. Lee, W. Yang and R.G. Parr. *Phys. Rev*37, 785(1988).
- [31] O. K. Andersen, *Phys. Rev*12, 3060 (1975).
- [32] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys* 5, 2041 (1975).
- [33] H. C. Hwang, and J. Henkel, *Phys. Rev*17,4100, (1978).
- [34] D. Singh, *Phys. Rev*43, 6388(1991).
- [35] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks *User’s Guide, WIEN2k* 23.1 (2023).

Chapitre III

Résultats sur les propriétés ZnS dopé

III.1 Introduction

Le sulfure de zinc (ZnS) est un semi-conducteur II-VI est largement utilisé dans la détection de rayonnement, les technologies d'affichage, les dispositifs luminescents et les cellules solaires [1-2]. Ce composé se cristallise dans deux structures principales : cubique (sphalérite) et hexagonale (wurtzite), toutes deux présentant une coordination tétraédrique entre les atomes de zinc et de soufre. Ces polymorphes possèdent des bandes interdites respectivement de l'ordre de 3,72 eV et de 3,77 eV, permettant au ZnS d'absorber efficacement la lumière ultraviolette ($\lambda < 340$ nm) et de générer des paires électron-trou [3]. De plus, le ZnS possède plusieurs caractéristiques avantageuses telles que : une conductivité intrinsèque de type n, une bonne stabilité thermique, une stabilité chimique, non-toxicité et un coût d'élaboration abordable [1,4]. Cependant, malgré ses remarquables propriétés, le sulfure de zinc (ZnS) fait face à des défis significatifs qui limitent son efficacité en tant que photo-détecteur de haute performance. Une recombinaison de charges relativement élevée et un transport de charges inefficace entravent les performances optoélectroniques du ZnS [3]. De plus, lorsqu'il est utilisé comme couche fenêtre, sa faible conductivité électrique limite les applications dans les photodiodes, les cellules solaires et les dispositifs électroluminescents [5]. Par ailleurs, sa transparence, bien que bénéfique dans certains contextes, devient un inconvénient en tant que photo-catalyseur en raison d'une faible utilisation de la lumière solaire.

Pour relever ces défis, plusieurs solutions ont été proposées, notamment l'alliage, le dopage et la nanostructuration. Le dopage du sulfure de zinc (ZnS) avec des activateurs de terres rares tels que (Ce, Dy, Er, Eu) peut créer des matériaux luminescents innovants, améliorant significativement son application dans les dispositifs d'affichage optique [5-7]. Les avancées dans l'ingénierie du ZnS ont attiré une attention considérable dans ces dernières décennies, les chercheurs optimisant ses propriétés pour diverses applications spécifiques. Notamment, il est apparu comme un matériau hôte prometteur [8-9]. Des études sur le ZnS dopé révèlent des variations structurelles et de bande interdite : le dopage au Ce (4 %) a augmenté la bande interdite d'une valeur de 3,81 eV (ZnS pur) à une valeur autour de 4,16 eV tout en conservant la structure cubique [10], tandis que le dopage au Sm (5 %) a réduit la bande interdite de 3,48 eV à 3,21 eV, bien que la phase sphalérite cubique persiste [11]. De plus, Poornaprakash et al [12] ont montré que le dopage par le gadolinium (Gd) a amélioré considérablement sa fluorescence et ses propriétés magnétiques tout en stabilisant sa phase cubique du ZnS. Ce groupe de recherche a montré également [13] que le dopage du ZnS au terbium (Tb) présente

une activité photocatalytique significativement améliorée pour la dégradation du colorant violet cristal, atteignant 99,8 % de dégradation avec un dopage de 4 % (Tb) contre 45,12 % pour le ZnS non dopé. En outre, Suganthi et al. [14] ont synthétisé du ZnS dopé au cérium (Ce), constatant que les échantillons cristallisaient sous formes cubique et hexagonale. Ils ont observé que la bande interdite se rétrécissait légèrement de 3,50 eV (ZnS pur) à 3,38 eV (dopage au Ce de 5 %), ce qui a amélioré l'efficacité photocatalytique du matériau.

Sur la base des revues de littérature ci-dessus, la structure cubique du ZnS est reconnue comme la forme la plus stable, et le dopage avec des éléments de terres rares peut ajuster efficacement sa bande interdite. En plus des défauts ponctuels natifs, l'incorporation d'impuretés de terres rares (RE), particulièrement celles avec des coeurs d'électrons 4f bien protégés, peut améliorer les propriétés du matériau pour diverses applications. Parmi celles-ci, l'ion Ce^{3+} a attiré une attention significative en tant qu'activateur efficace dans plusieurs matériaux hôtes en raison de son émission intense et de ses bandes d'absorption larges, attribuées aux transitions permises de $4f^7$ à $4f^6 5d^1$ [15]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés tout particulièrement à explorer les propriétés électroniques, magnétiques, élastiques et optiques du ZnS dopé au Ce en utilisant la technique des ondes planes augmentées à potentiel complet plus orbitales locales (FP-APW + lo) basée sur des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Des études récentes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur les semi-conducteurs II-VI dopés ont démontré l'importance critique des méthodologies computationnelles pour prédire et adapter les propriétés des matériaux [16]. Ces études ont employé la méthode FP-LAPW avec GGA + U pour étudier systématiquement les systèmes ZnS dopés aux terres rares (RE = Sm, Eu, Gd, Er), révélant leur potentiel pour les applications optoélectroniques et spintroniques de prochaines génération via une ingénierie efficace de la bande interdite. Pour les propriétés magnétiques, Mahmood et al. [17] ont combiné GGA + U avec le potentiel mBJ dans leur étude du ZnS/ZnSe dopé au Co, tout en démontrant un comportement semi-conducteur ferromagnétique plus la stabilité mécanique. Des résultats qui mettent en évidence la précision meilleure de la méthode mBJ pour les calculs de structure électronique. Ces conclusions sont soutenues par d'autres études [18-19] en examinant les systèmes ZnS et ZnO dopés aux RE, où GGA + U a traité avec succès la localisation des états électroniques 4f. Dans notre travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode FP-APW + lo pour sa précision pour les états localisés Ce-4f. L'optimisation structurelle est effectuée en utilisant

GGA-PBE, tandis que l'approche GGA + U est employée pour tenir compte correctement des fortes corrélations électroniques dans les orbitales Ce-4f. Pour surmonter la sous-estimation bien connue de la bande interdite par GGA, nous implémentons le potentiel TB-mBJ en conjonction avec GGA + U pour des prédictions de bande interdite plus précises. Cette stratégie computationnelle nous permet d'élucider les interactions complexes entre les dopants Ce et le réseau hôte ZnS, fournissant des perspectives fondamentales sur l'ingénierie des défauts pour des applications pratiques en optoélectronique et spintronique

III.2 Techniques de calculs

Les calculs sont effectués avec le code WIEN2k [20] qui applique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21] en utilisant la méthode FP-APW+lo [22]. L'énergie d'échange-corrélation électronique a été utilisée pour déduire les caractéristiques structurales en utilisant l'approximation de gradient Généralisé suggérée par PBE [23]. De plus, les propriétés électroniques et optiques du composé étudié ont été déterminées à l'aide de la méthode mBJ [24].

La valeur seuil de $RMT \times KMAX$ est fixé à 8.5, où KMAX est le plus grand vecteur de réseau réciproque. Un calcul est convergé pour une précision d'énergie totale fixée à 10^{-4} Ry. Les rayons de sphère de muffin-étain (MT) des atomes Ce, Zn et S sont respectivement de 2.43, 2.2 et 1.8 u.a. La grille choisie est de dimension $7 \times 7 \times 7$ ce qui correspond à un nombre total de 400 k points dans la zone Brillouin irréductible (IBZ). Pour explorer l'effet du dopage Ce, une cellule de supercellule $2 \times 2 \times 2$ de ZnS cubique avec 64 atomes est utilisée pour construire des composés ZnS : Ce par substitution d'un atome de Zn par un atome Ce, deux atomes Ce et quatre Ce respectivement (Figures III-1 et III-2).

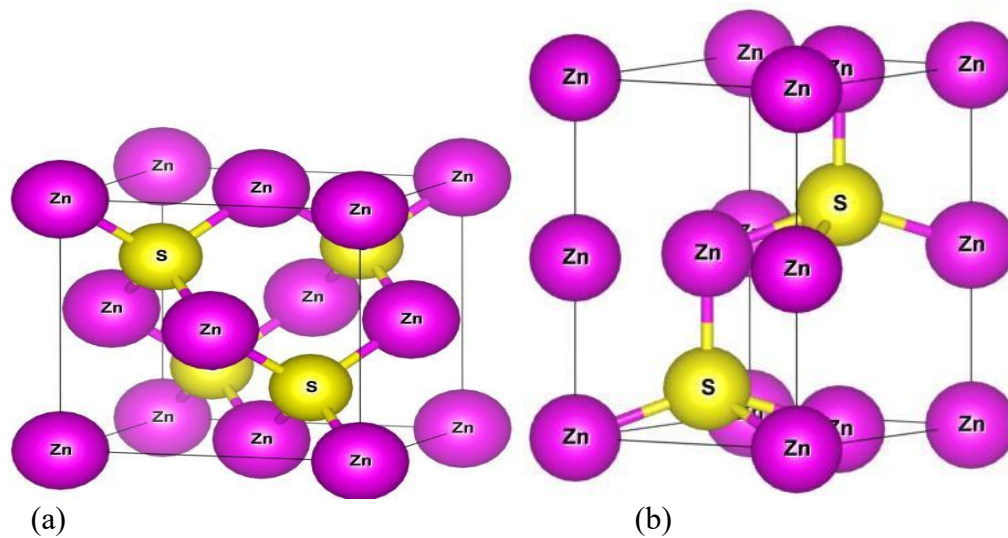


Figure III-1 : Maille élémentaire des structures cristallines (a) Zinc blende et (b)Wurtzite de ZnS.

ZnS:Ce 3.125%

ZnS:Ce 6.25%

ZnS:Ce 12.5%

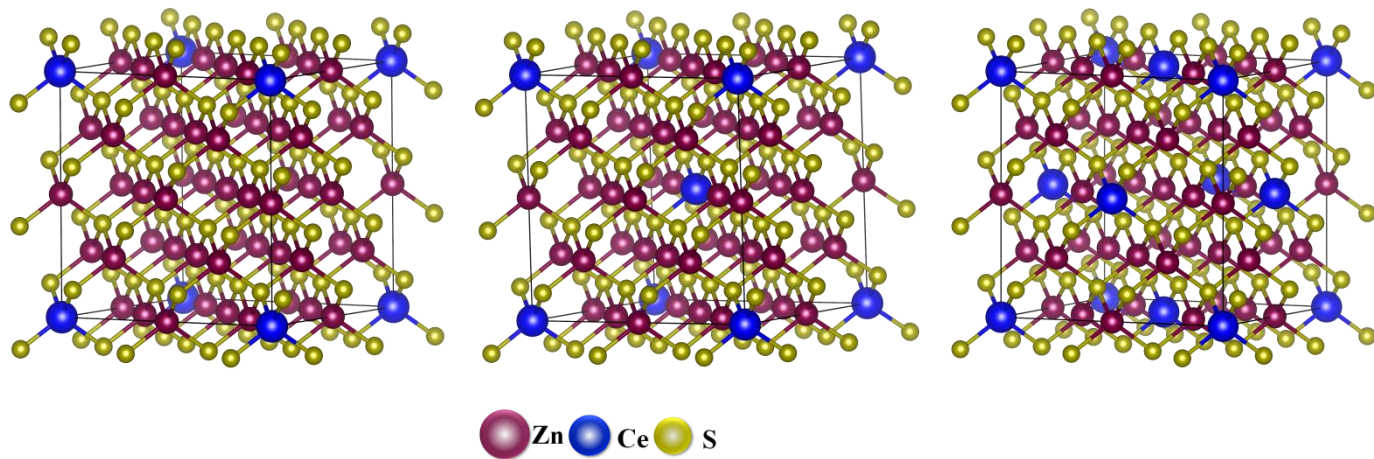


Figure III-2 : Structure cristallines de ZnS (supercellule 64 atomes dans la phase Zinc blende).

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Propriétés structurales

L'optimisation du paramètre de maille est une étape clé pour déterminer les propriétés structurales des matériaux. Dans une structure cubique, cette optimisation peut se faire par l'ajustement du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan. Cette équation est souvent employée pour modéliser la relation entre le volume et l'énergie d'un matériau sous pression. Et donnée par la formule suivante

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

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 par rapport à la pression, V le volume de la maille et V_0 le volume initial de la maille. Le module de compressibilité :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III-2}$$

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{III-3}$$

Les paramètres structuraux des systèmes dopés (0.125 et 0.0625) sont optimisés selon trois configurations magnétiques : La phase ferromagnétique (FM), dans laquelle les spins des ions magnétiques sont alignés parallèlement ($\uparrow\uparrow$), la phase antiferromagnétique (AFM), caractérisée par des spins orientés de manière antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) et la phase non magnétique. Cette approche permet de déterminer la phase magnétique la plus stable en comparant les énergies totales associées à chaque configuration.

Pour la concentration 0.03125 nous avons optimisée selon deux configuration magnétique la phase ferromagnétique (FM), et la phase non magnétique. On observe que les états FM sont la phase la plus stable pour tous les alliages, ce qui indique la stabilité des états fondamentaux FM du ZnS dopé au Cérium (Ce). Les paramètres de réseau optimisés de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$ pour différentes concentrations sont enregistrés dans le tableau III-1 avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

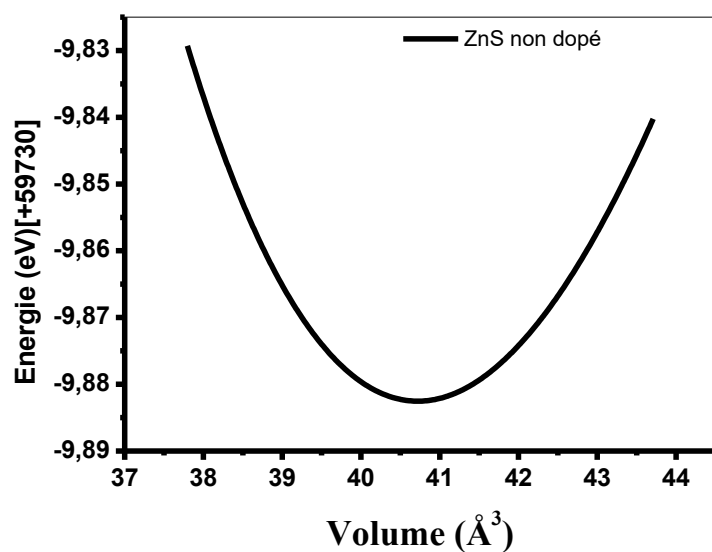


Figure III-3 : Variation de l'énergie totale du ZnS non dopé en fonction du volume

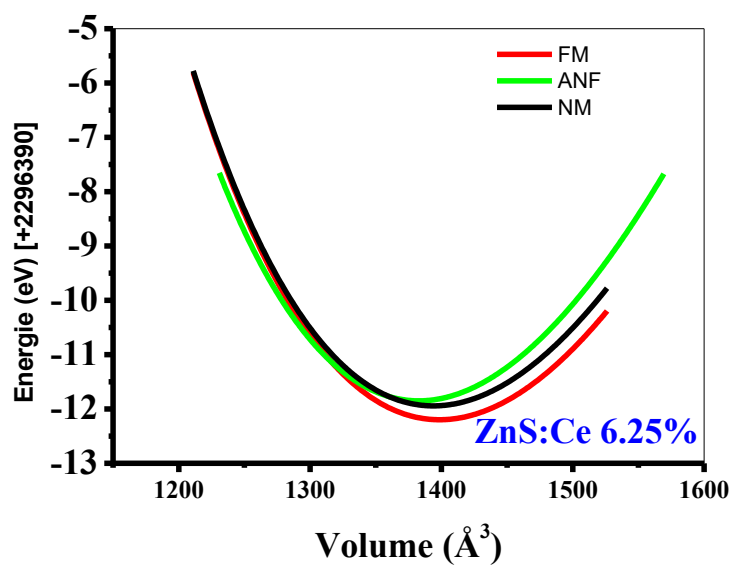


Figure III-4 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés $Zn_{0.9375} Ce_{0.0625}S$ obtenus par l'approximation PBE-GGA.

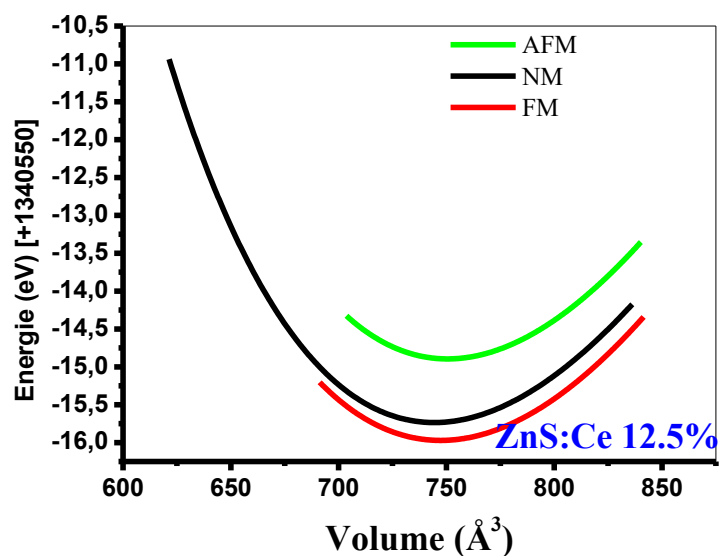


Figure III-5 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés $Zn_{0.875} Ce_{0.125}S$ obtenus par l'approximation PBE-GGA.

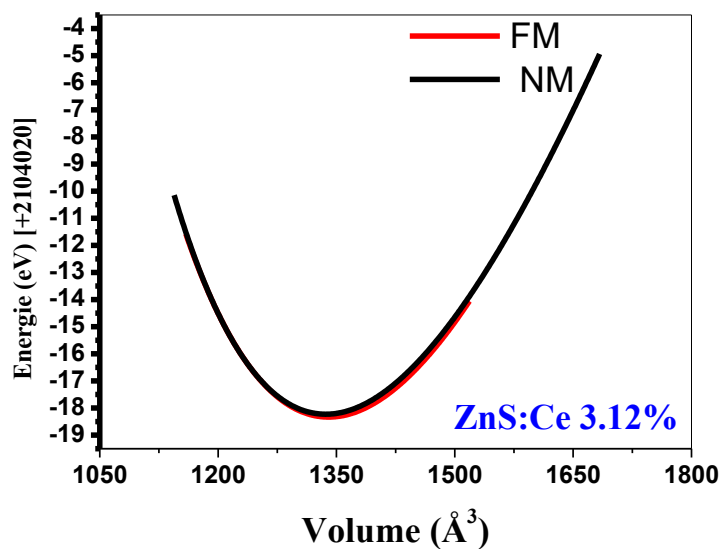


Figure III-6 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés $Zn_{0.96125} Ce_{0.03125}S$ obtenus par l'approximation PBE-GGA.

L'optimisation des paramètres structuraux est réalisée à l'aide de l'approximation GGA-PBE. Pour le système $Zn_{1-x}Ce_xS$, le paramètre du réseau a diminué avec l'augmentation de la teneur en Ce avec la diminution du module de compressibilité, comme le montre le tableau III-1. Ce comportement est attendu, étant donné que le rayon ionique de Zn (0.142 nm) est plus petit que celui de Ce (0.158 nm). De plus, pour étudier la stabilité des $Zn_{1-x}Ce_xS$, nous avons estimé leur énergie de formation E_f par la relation suivante :

$$E_f(Zn_{1-x}Ce_xS) = E(Zn_{1-x}Ce_xS) - [(1-x)E(Zn) + xE(Ce) + E(S)] \quad \text{III-4}$$

Le symbole $E(Zn_{1-x}Ce_xS)$ représente l'énergie globale. Les énergies des atomes Zn, Ce et S sont notées $E(Zn)$, $E(Ce)$ et $E(S)$, respectivement. D'après les résultats présentés dans le tableau III-1, il est évident que les valeurs de E_f calculées sont négatives, ce qui indique une meilleure stabilité de la structure du matériau.

		<i>a</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E_f</i>	<i>d</i> (Zn-S)	<i>d</i> (Ce-S)
ZnS	Present	5.46	70.39	4.6	-0.108	2.36	-
	Expt.	5.4 ^[25/26]	75 ^[25/26]				
	Theor.	5.38 ^[27/28]	69.10 ^[27/28]				
		5.45 ^[16]	89.22 ^[16]	5.14 ^[16]			
ZnS:Ce 3.125%	Present	5.58	64.38	4.11	-0.103	2.386	2.386
ZnS:Ce 6.25%	Present	5.59	63.61	4	-0.101	2.421	2.421
ZnS:Ce 12.5%	Present	5.71	52.13	3.33	-0.099	2.475	2.475

Tableau III-1 : Les paramètres de réseau optimisés a (Å), le module compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , et l'énergie de formation E_f (eV) des alliages ZnS purs et $Zn_{1-x}Ce_xS$ pour différentes concentrations ainsi les distances de liaison (Å) d (Zn-S) et d (Ce-S) .

III.3.2 Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des phases ZnS dopé au Ce présentent des variations substantielles qui corrélient directement avec leurs caractéristiques structurales sous-jacentes et leur comportement de liaison, révélant des relations structure-propriétés significatives à travers les modifications cristallographiques étudiées. Les constants élastiques calculés fournissent un aperçu fondamental de la réponse mécanique intrinsèque de chaque phase, établissant une hiérarchie claire de rigidité structurelle qui reflète l'influence de l'incorporation du cérium et des changements de symétrie associés. Les données élastiques déduites du $Zn_{1-x}Ce_xS$ pour $x = 0, 0.0312, 0.0625$ et 0.125 sont rapportées dans le tableau III-2.

La stabilité mécanique de toutes les phases a été rigoureusement évaluée en utilisant les critères de stabilité de Born appropriés à leurs symétries cristallines respectives [29]. Pour la phase cubique, les conditions de stabilité sont :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0 \text{ et } C_{44} > 0$$

Pour $Zn_{1-x}Ce_xS$ ces critères de stabilité sont systématiquement vérifiées.

Du tableau III-2, il est clair que le ZnS pur et le ZnS dopé au Ce ont des valeurs propres positives dans leurs matrices de rigidité, confirmant la stabilité mécanique contre de petites déformations et validant l'absence de modes élastiques imaginaires. Cette analyse de stabilité mécanique fournit une preuve solide de l'intégrité structurelle des phases ZnS dopé au Ce sous conditions de contrainte appliquée. Les tendances élastiques monocristallines se traduisent directement en une performance mécanique polycristalline améliorée, avec des implications significatives pour les applications d'ingénierie [30-31]. Par conséquent, les constantes élastiques calculées ont été ensuite utilisées pour déduire les paramètres mécaniques polycristallins, y compris le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le module de Young (E) (Tableau III- 3) via les procédures de moyenne standard Voigt-Reuss Hill [32-34], où les limites Voigt et Reuss représentent les limites supérieure et inférieure pour les agrégats polycristallins, et la moyenne Hill fournit la moyenne arithmétique de ces limites.

Le module de compressibilité, qui quantifie la résistance d'un matériau à la compression volumétrique, diminue systématiquement de 69,62 GPa pour le ZnS pur à environ 57,46 GPa pour le ZnS : Ce (12,5 %). Cette réduction indique une compressibilité accrue et une stabilité dimensionnelle diminuée sous charge hydrostatique, impliquant que le dopage au Ce peut

réduire la robustesse mécanique du ZnS dans des environnements à haute pression. Une tendance similaire est observée pour le module de Young et le module de cisaillement, qui diminuent avec l'augmentation de la concentration en Ce, démontrant que l'incorporation du Ce adoucit le réseau ZnS et réduit sa résistance à la déformation élastique, et potentiellement améliorant sa ductilité mais réduisant son adéquation pour les applications nécessitant une haute résistance mécanique. Malgré les améliorations significatives de rigidité, toutes les phases ZnS dopé au Ce maintiennent un comportement mécanique ductile selon les critères empiriques établis, garantissant leur fabricabilité et leur tolérance aux dommages. Le rapport de Pugh (B/G), un indicateur largement utilisé de la transition fragile-ductile, donne des valeurs de 2.01, 2.23, 2.67 et 3.71 pour $Zn_{1-x}Ce_xS$ ($x = 0, 0.0312, 0.0625$ et 0.125) respectivement. Toutes les valeurs dépassent substantiellement le seuil critique de 1.75, confirmant un comportement ductile et la capacité de déformation plastique avant fracture. De plus, les valeurs du coefficient de Poisson fournissent des preuves supplémentaires d'un comportement ductile, car toutes les valeurs dépassent le seuil empirique d'environ 0.26 communément associé à la ductilité. Cependant, la tendance croissante observée suggère une réponse accrue à la déformation latérale sous charge en traction, indicative d'un réseau plus doux et plus ductile plutôt qu'une transition vers des phases plus rigides. L'analyse de la pression de Cauchy (C_P) ($C_{12} - C_{44}$) fournit un aperçu quantitatif du caractère de liaison et de la ductilité du système $Zn_{1-x}Ce_xS$. Les valeurs calculées augmentent systématiquement de 3.88 GPa pour le ZnS pur à 13.2, 20.9 et 33.1 GPa pour les concentrations en Ce de $x = 0.0312, 0.0625$ et 0.125 , respectivement. Les valeurs positives de C_P sont généralement associées à un caractère de liaison métallique ou plus ductile, tandis que les valeurs négatives correspondent à une liaison directionnelle, covalente et fragile. Ainsi, l'augmentation observée de C_P avec le dopage au Ce indique un changement progressif d'une liaison Zn-S principalement covalente vers des caractéristiques de liaison plus métalliques et ductiles dues à l'incorporation du Ce. Cette tendance est cohérente avec la diminution simultanée des modules de cisaillement et de Young, confirmant davantage l'adoucissement du réseau et la ductilité accrue à des concentrations en Ce plus élevées.

		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
ZnS	Present	93.161	57.858	53.973
	Expt. [35]	104.0	65.0	46.2
	Theor.	118.0 ^[36] , 97.2 ^[37]	72.0, 56.4	75.0, 64.1
ZnS: Ce 3.125%	Present	87.023	50.185	37.007
ZnS: Ce 6.25%	Present	84.551	52.104	31.200
ZnS: Ce 12.5%	Present	79.656	47.334	14.227

Tableau III-2 : Les constants élastiques déterminés (C_{ij}) en GPa, pour les phases ZnS

Dopé au Ce

		B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	(B/G)	C_P (GPa)
	Present	69.626	88.883	34.525	0.28	2.01	3.88
	Expt.	75.0 ^[26]	108.0 ^[38]	-	0.27 ^[38]	-	-
	Theor.	69.10 ^[39] , 70.0 ^[37]	102.1 ^[37]	-	0.25 ^[37]	-	-
ZnS: Ce 3.12%	Present	62.464	73.007	27.968	0.305	2.233	13.2
ZnS: Ce 6.25%	Present	62.920	63.873	23.998	0.331	2.622	20.9
ZnS: Ce 12.5%	Present	57.464	42.659	15.498	0.376	3.708	33.1

Tableau III-3 : Les propriétés mécaniques prédites des phases ZnS dopé au Ce

III.3.3 Propriétés électroniques et magnétiques :

Nous commençons par résumer les propriétés électroniques de base du ZnS pur en analysant la structure de bande à l'aide de l'approximation GGA et TB-mBJ (Figure III-7). Le niveau de Fermi a été fixé à 0 eV, et il y avait une séparation claire entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées, ce qui indique que ZnS a une bande interdite directe distincte d'environ 1.79 eV et 3.37 eV en utilisant l'approche GGA et TB-mBJ. On note ici, que la valeur de bande interdite obtenue par approximation TB-mBJ est en bon accord avec la mesure expérimentale (3.6 eV) [1,4]. De plus, l'analyse de la densité totale et partielle des états montre que la bande de valence est principalement dominée par les états S-3p avec une certaine contribution des états Zn-3d. Inversement, la bande de conduction qui est formée par l'hybridation d'états S-3p avec des états Zn-4s.

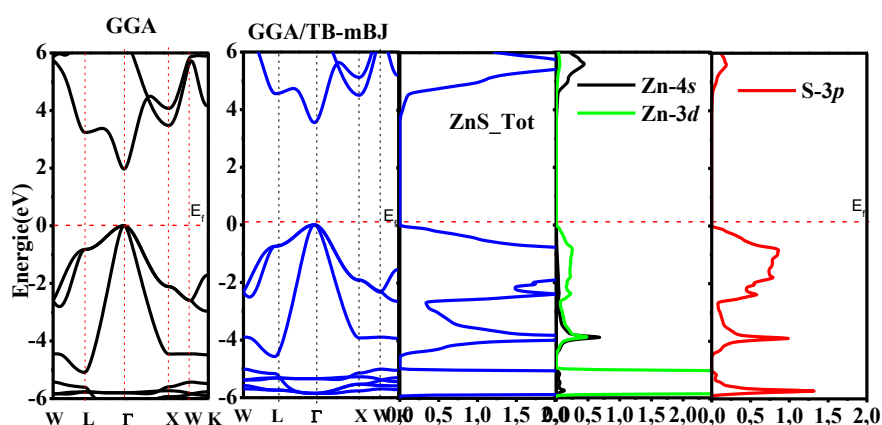


Figure III-7 : Structures de bandes et les densités d'états totale TDOS et partielles PDOS du ZnS par l'approximation GGA et GGA/TP-mBJ

Expérimentalement, lorsque le ZnS est dopé avec Ce, sa structure de bande est modifiée. En plus, on remarque d'une façon générale que le niveau de Fermi est décalé vers la bande de conduction dans les deux canaux de spin (haut/bas), ce qui est évidemment causé par l'augmentation du nombre de porteurs conducteurs provoqués par l'incorporation de l'atome Ce. Cette remarquable propriété est appelée l'effet Burstein-Moss [39] qui montre un nouvel état dans la bande interdite observé dans le canal de spin up à -0.5 eV en dessous du niveau Fermi, et qui provient des états Ce-4f comme indiquent les figure III-8 -9-10. L'état quantique près du bas de la bande de conduction est essentiellement occupé par des électrons, et la

dégénérescence des porteurs se produit pour former un semi-conducteur dégénéré. Cela indique que le ZnS dopé au Ce est un semi-conducteur type n (plus d'électrons près de la bande de conduction après dopage). En revanche, lorsque les paramètres de Hubbard sont appliqués à l'atome de Ce avec $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ [41], les états 4f du Ce dans le canal de spin-up, situés sous le niveau de Fermi, sont repoussés vers la bande de valence et se rapprochent les uns des autres, ce qui réduit leur hybridation artificielle avec les bandes de l'hôte. Cependant, dans le canal de spin-down, ces états se déplacent vers des énergies plus élevées, apparaissant dans la bande de conduction aux alentours de 2 eV. La mise en œuvre finale à l'aide de GGA+U/TB-mBJ fournit ce qui est probablement l'image la plus réaliste physiquement, avec des états Ce-4f positionnés à environ -3.8 eV en dessous du niveau de Fermi dans le spin-up. Ces états 4f deviennent presque plats et présentent une dispersion minimale entre les différents points k, ce qui indique leur nature très localisée. Cette localisation explique pourquoi le ZnS dopé à Ce conserve de nombreuses propriétés en vrac du ZnS pur tout en acquérant de nouvelles fonctionnalités liées aux dopants Ce. De plus, on observe que le minimum de la bande de conduction semble se situer au point Γ , avec plusieurs bandes se croisant et se chevauchant à des énergies plus élevées (au-dessus de 2 eV), tandis que la bande de valence montre une dispersion significative, en particulier le long de la direction Γ -X, le maximum étant probable au point Γ , suggérant une bande interdite directe pour tous les ZnS simples dopés Ce. Les valeurs de bande interdite obtenues pour les deux canaux de spin à l'aide des différentes approximations sont présentées dans le Tableau III-4. À partir de ce tableau, on remarque que le dopage au Ce réduit la valeur du gap de ZnS et devient plus faible à mesure que la concentration de Ce augmente. Cette tendance à la diminution de la valeur du gap est en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux [11, 14].

		GGA- PBE	GGA+U	GGA+U/TB-mBJ
ZnS : Ce3.125%	Up	1.76	1.85	3.34
	Down	1.82	1.82	3.26
ZnS : Ce 6.25%	Up	1.76	1.85	3.29
	Down	1.82	1.79	3.18
ZnS : Ce 12.5%	Up	1.36	1.49	2.91
	Down	1.41	1.87	2.80

Tableau III-4 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les alliages ZnS : Ce selon différentes approches du potentiel d'échange en (eV)

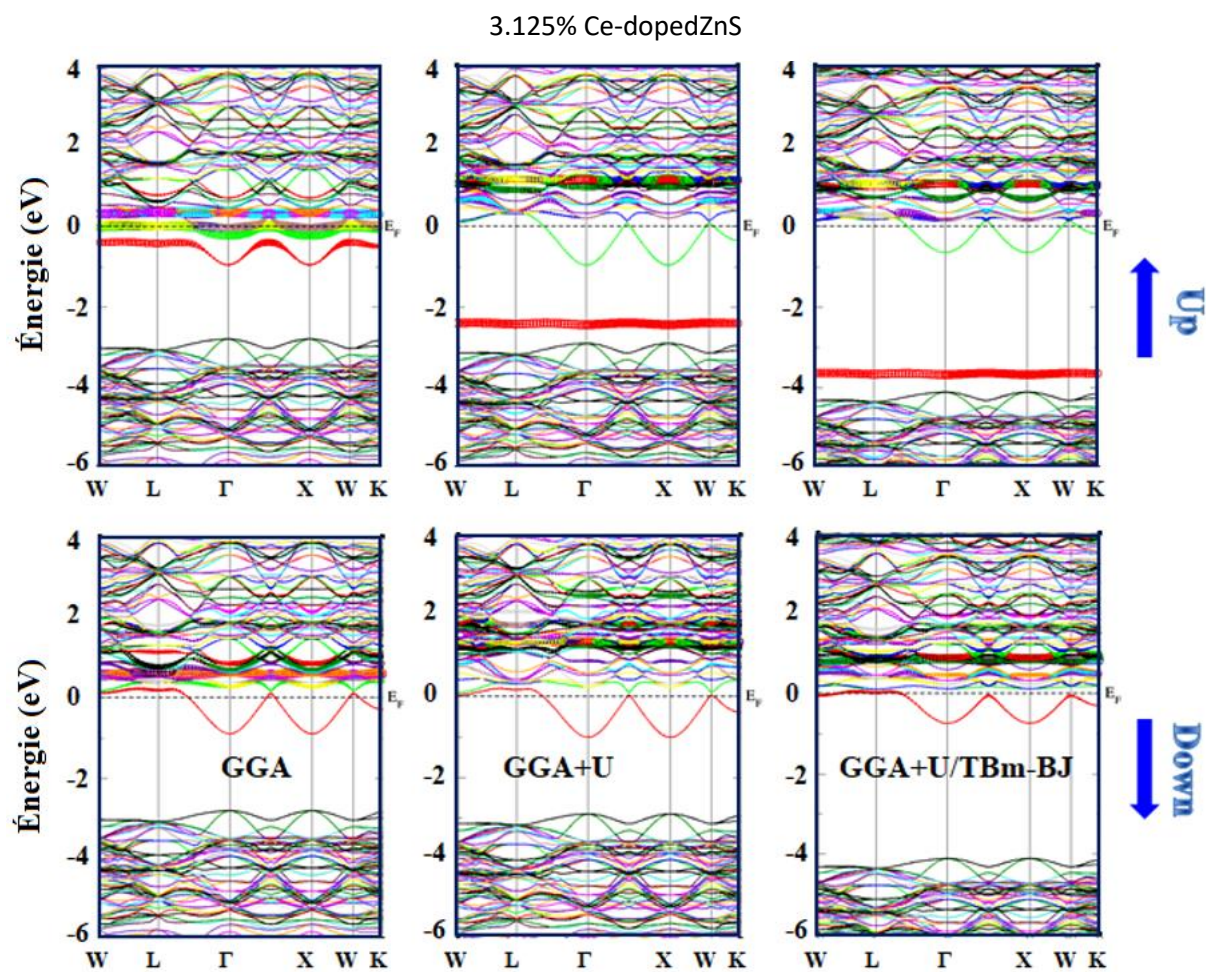


Figure III-8 : Structures de bandes de spin-polarisé du $Zn_{0.96125}Ce_{0.03125}S$ obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

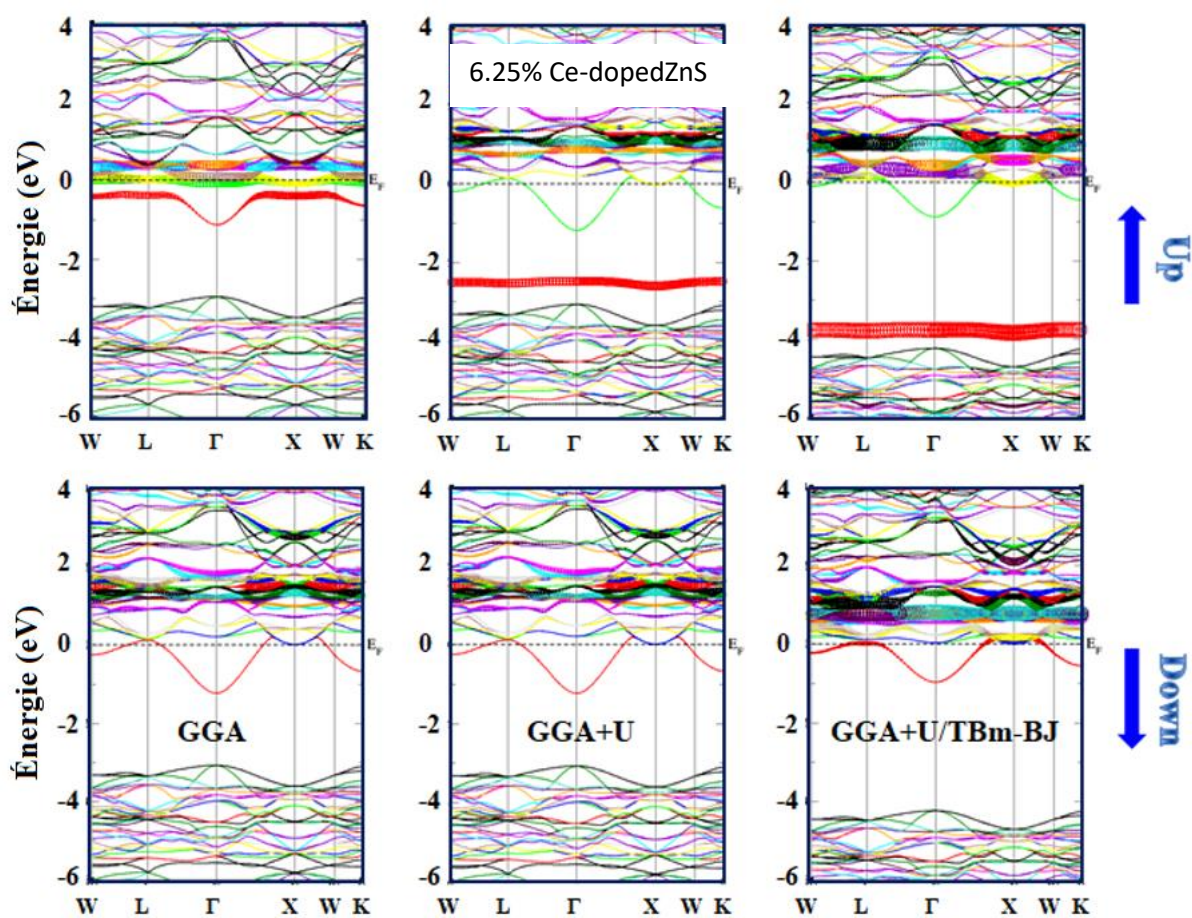


Figure III-9 : Structures de bandes de spin-polarisé du $\text{Zn}_{0.9375}\text{Ce}_{0.0625}\text{S}$ obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

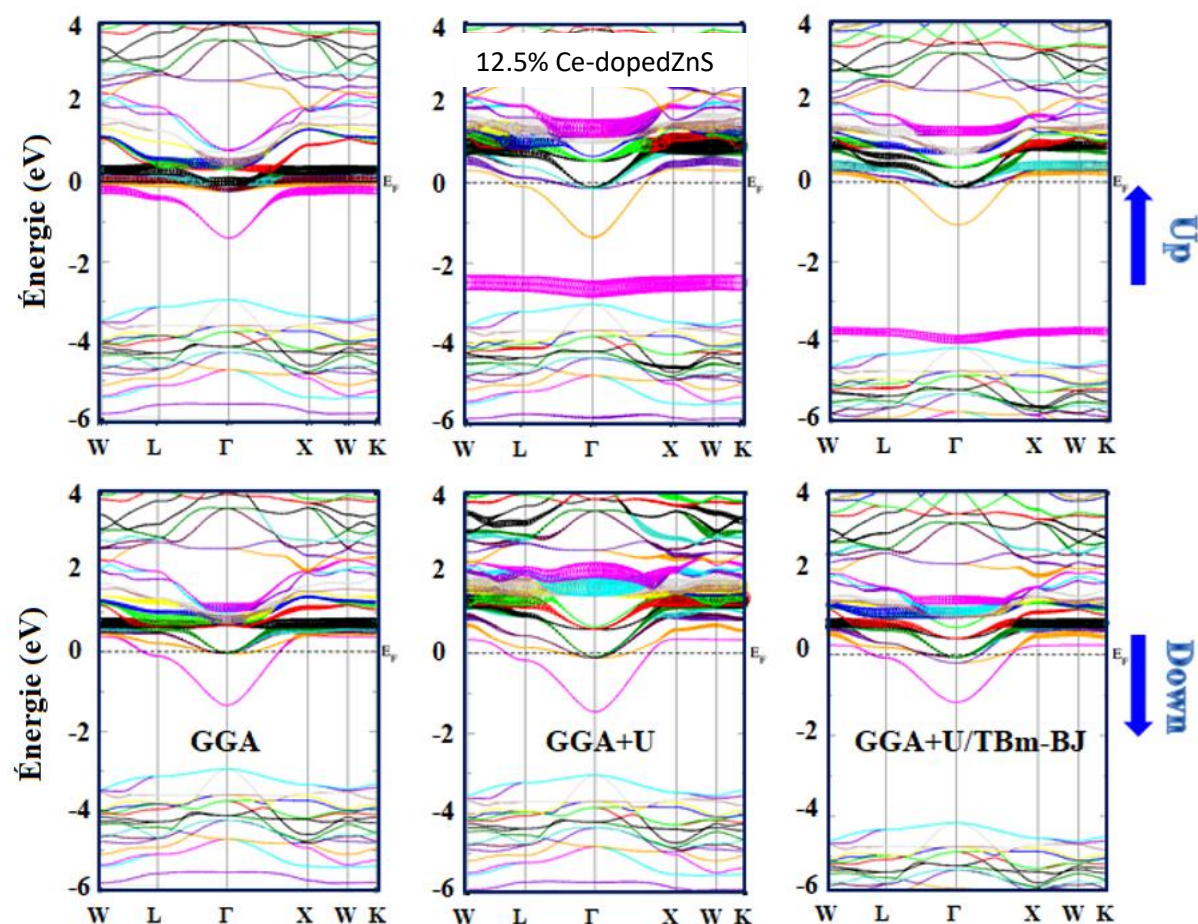


Figure III-10 : Structures de bandes de spin-polarisé du $\text{Zn}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{S}$ obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/ TB-mBJ.

Les différences prononcées entre les canaux de spin-up et de spin-down soulignent le caractère magnétique introduit par le dopage du Ce. Dans le cas du ZnS non dopé, qui est un semi-conducteur non magnétique avec une large bande interdite, une telle polarisation de spin serait absente. L'incorporation d'ions Ce^{3+} , avec leur couche 4f partiellement remplie, introduit des moments magnétiques localisés qui brisent la symétrie d'inversion temporelle et créent des structures électroniques distinctes pour les électrons de spin up et de spin-down. Cette polarisation de spin pourrait potentiellement être exploitée dans les applications spintroniques.

De plus, comme mentionné ci-dessus, les alliages de ZnS dopés au Ce sont stables dans les phases ferromagnétiques figures (III- 4, 5, 6).

Le moment magnétique total et atomique calculé des trois alliages sont indiqués dans le tableau III- 5. D'après ce tableau, on remarque que les propriétés magnétiques du ZnS dopé au Ce révèlent une interaction complexe entre les contributions du cérium (Ce), du zinc (Zn), du soufre (S), et cérium jouant le rôle dominant. Les moments magnétiques du cérium (M_{Ce}) sont significativement plus grands (0.8507, 0.8807 et 0.9162) par rapport aux autres contributions, ce qui confirme que les atomes de Ce sont la principale source de magnétisme dans ces alliages. Ceci est cohérent avec les orbitales 4f partiellement remplies des ions Ce^{3+} , qui introduisent des moments magnétiques localisés. À mesure que la concentration de dopage Ce augmente, le moment magnétique de Ce augmente également, ce qui indique qu'une teneur plus élevée en Ce améliore les propriétés magnétiques globales du matériau. En revanche, les moments magnétiques du zinc (M_{Zn}) sont négatifs et très petits (-0.0011, -0.0015, -0.0023), ce qui suggère que les atomes de Zn présentent un comportement diamagnétique faible qui s'oppose légèrement à l'aimantation globale. Cette contribution négative augmente légèrement avec l'augmentation du dopage Ce, mais reste négligeable par rapport à la contribution dominante de Ce. De même, le soufre (M_S) présente un moment magnétique négatif, mais son comportement montre une tendance intéressante : la contribution négative diminue à mesure que la concentration de Ce augmente, passant de -0.0028 pour 3.12 % de Ce à -0.0016 pour 6.25 % et 12.5 % de Ce. Cette réduction de la contribution diamagnétique du soufre peut être attribuée à des changements dans l'environnement électronique autour des atomes de soufre dû à l'incorporation de Ce. Cependant, comme le Zn, la contribution du soufre reste faible par rapport à celle du Ce. Le moment magnétique total (M_{Tot}) augmente systématiquement avec une concentration de Ce (0.669, 0.771, 0.862) pour les concentrations de 3.12 %, 6.25 % et 12.5 % respectivement. Ce comportement montre clairement que dopage plus élevé améliore les propriétés magnétiques globales du système ZnS. Cette tendance est principalement due à l'augmentation de la contribution magnétique de Ce, qui l'emporte sur les faibles contributions diamagnétiques de Zn et S, ainsi qu'à la diminution des effets d'interaction négative. Ces résultats mettent en évidence le potentiel du ZnS dopé au Ce pour les applications spintroniques, où le contrôle du comportement magnétique est essentiel.

	M_{Zn}	M_{Ce}	M_S	M_{int}	M_{tot}
ZnS: Ce3.125%	-0.0011	0.8507	-0.0028	-0.094	0.669
ZnS: Ce 6.25%	-0.0015	0.8807	-0.0016	-0.048	0.771
ZnS: Ce 12.5%	-0.0023	0.9162	-0.0016	-0.015	0.862

Tableau III- 5 : Moments magnétiques Total et atomiques calculés (μ_B) des trois alliages à l'aide de GGA+U /TB-mBJ

D'après les figures III-8,9 et 10, il est évident que le traitement des états Ce-4f varie considérablement en fonction de l'approche de calcul utilisée. Pour mieux comprendre ces différences, la densité partielle d'états (PDOS) des états Ce-4f dans les deux canaux de spin est illustrée sur les figures III-11, 12 et 13. Par rapport au calcul GGA standard, l'approche GGA+U aboutit à une division des états Ce-4f dans le canal de spin majoritaire. Plus précisément, l'état occupé est situé autour de -2.5 eV, près du maximum de la bande de valence, tandis que les états inoccupés apparaissent dans la gamme d'énergie de 0.5 eV à 1.8 eV dans la bande de conduction pour tous les alliages. Alors que, dans le canal de spin minoritaire, les états Ce-4f sont décalés vers des énergies plus élevées dans la bande de conduction d'environ 1 eV. De plus, lorsque l'approximation GGA+U/TB-mBJ est appliquée, d'autres modifications des états Ce-4f sont observées. Dans le canal de spin majoritaire, l'état occupé Ce-4f près du maximum de la bande de valence est poussé vers des énergies plus basses, tandis que les états inoccupés se rapprochent du niveau de Fermi dans les deux canaux de spin. Ce comportement met en évidence l'amélioration du traitement de la corrélation électronique et des effets de localisation obtenue avec la méthode GGA+U/TB-mBJ, qui fournit une description plus précise de la structure électronique par rapport à GGA et GGA+U seuls. D'après la densité d'états calculée (DOS) à l'aide de l'approximation GGA+U/TB-mBJ (figure III-12-13-14-15), on observe que le haut de la bande de valence est principalement composé d'états S-3p, avec une contribution mineure des états Zn-3d. D'autre part, la bande de conduction est principalement dominée par les États Ce-4f, accompagnée de contributions des états Ce-4d et des états Zn-4s. En particulier, on observe que les orbitales Ce-4f jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés électroniques du ZnS dopé, soulignant leur importance dans la modification du comportement du matériau.

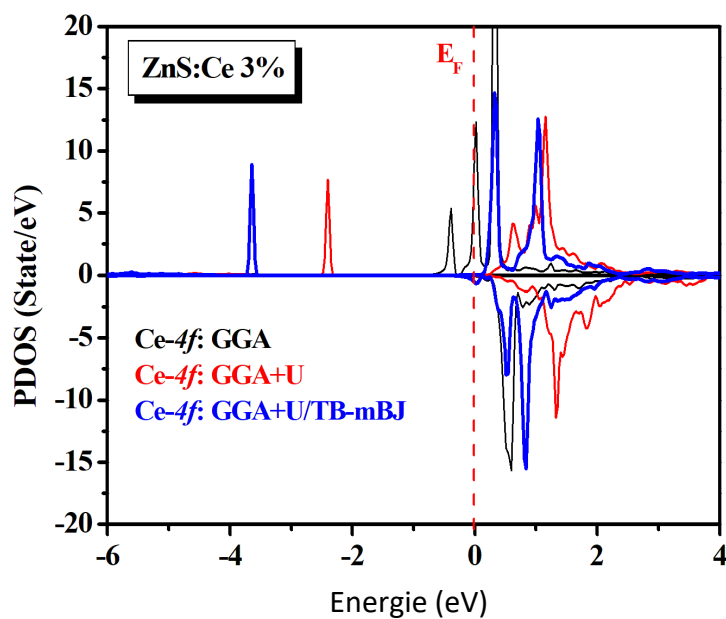


Figure III-11 : Densités d'états partielles d'états f pour $Zn_{0.96125}Ce_{0.03125}S$ obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

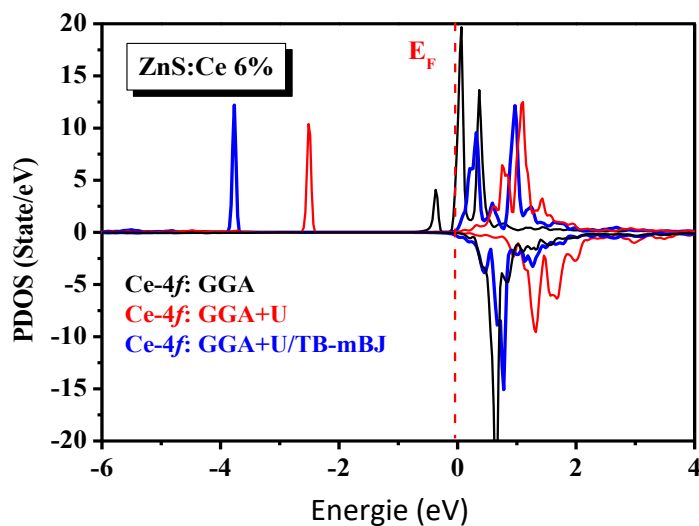


Figure III-12 : Densités d'états partielles d'états f pour $Zn_{0.9375}Ce_{0.0625}S$ obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

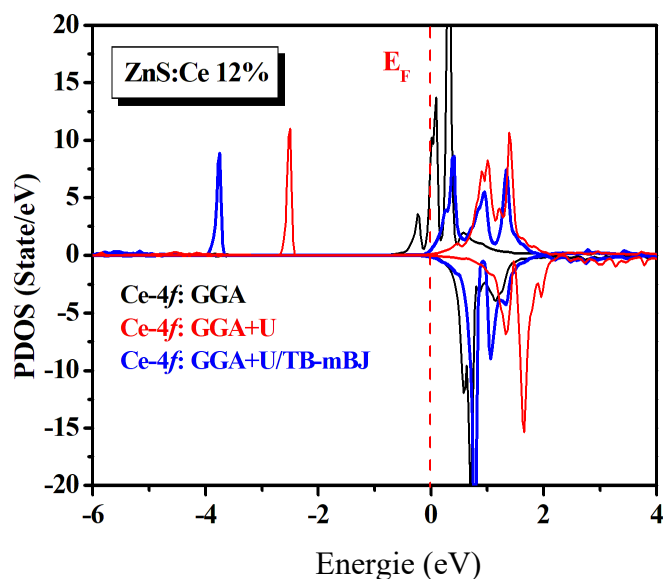


Figure III-13 : Densités d'états partielles d'états f pour $Zn_{0.875}Ce_{0.125}S$ obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

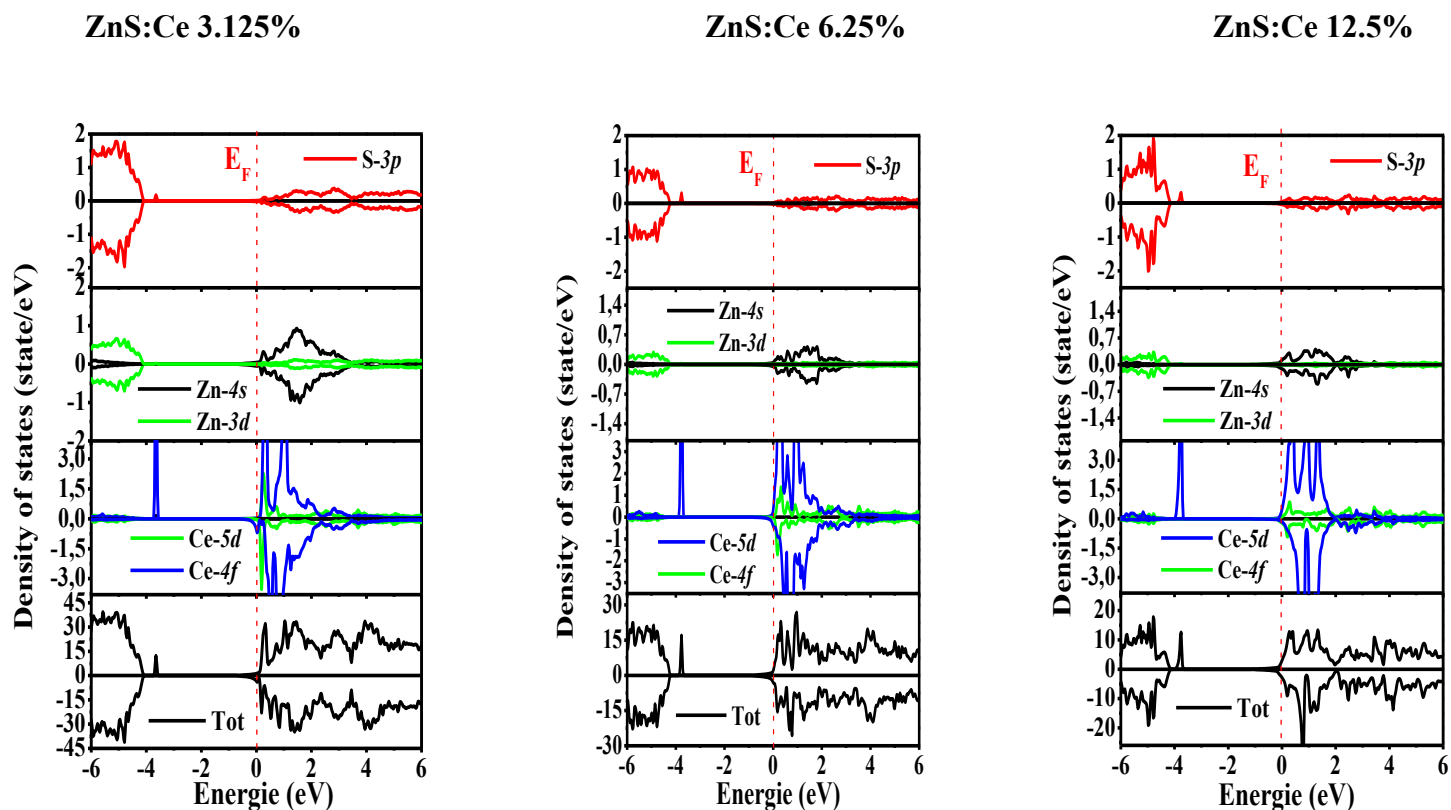


Figure III-14 : Densités d'états totales et densités d'états partielles pour $Zn_{1-x}Ce_xS$ pour $x=0.03125$, $x=0.0625$ et pour $x = 0.125$ obtenues par l'approximation GGA +U/TB-mBJ.

III.3.4 Propriétés optiques :

Pour les propriétés optiques, le calcul de la fonction diélectrique est crucial, car elle constitue la base de l'ensemble des propriétés optoélectroniques du matériau. Lorsqu'un rayonnement lumineux interagit avec la matière condensée, il induit des effets de polarisation accompagnés d'un déplacement des électrons, ce qui engendre divers phénomènes optiques bien connus, tels que l'absorption et la réfraction. Ainsi, tous les paramètres optiques, comme le coefficient d'absorption ou l'indice de réfraction, peuvent être déterminés à partir de la fonction diélectrique, qui est donnée par la relation suivante [41] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{III-4}$$

Ici $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les composants réels et imaginaires de la fonction diélectrique, La figure III-15 a montré les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour le ZnS pur et le ZnS dopé au Ce, sur une plage d'énergie allant de 0 à 12 eV. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est déterminée à partir des relations de Kramers-Kronig [42], Le paramètre statique $\varepsilon_1(0)$, c'est-à-dire la valeur de ε_1 à énergie nulle, revêt une importance particulière car il constitue une donnée clé pour le calcul de l'indice de réfraction statique $n(0)$. Dans cette étude, les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ sont de 4.38, 7.9, 8.26 et 10.69 pour des concentrations de dopage Ce de 0 %, 3 %, 6.25 % et 12.5 %, respectivement. Cette augmentation systématique de $\varepsilon_1(0)$ avec les concentrations en Ce suggère que l'incorporation d'atomes de cérium améliore significativement la polarisabilité du réseau cristallin de ZnS. Cela rend ces alliages particulièrement prometteurs pour diverses applications dans les dispositifs optoélectroniques.

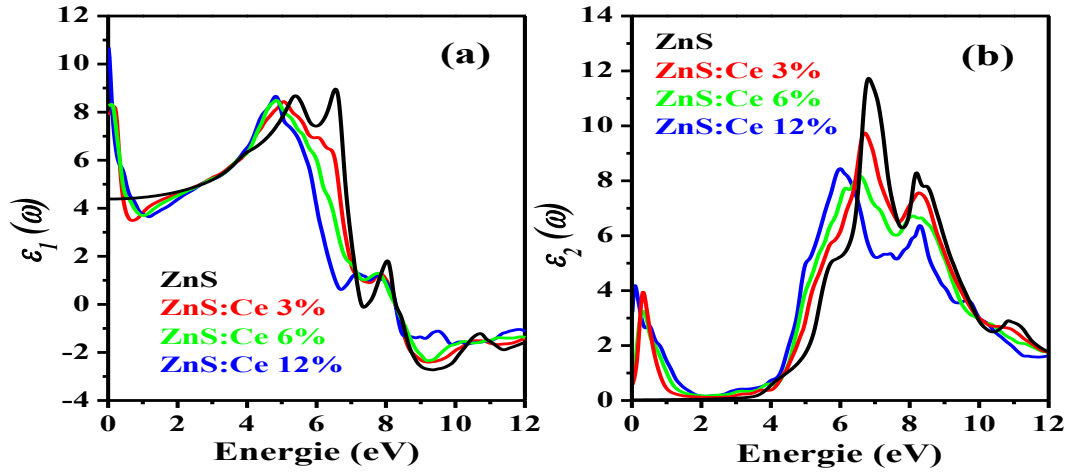


Figure III-15 : (a) la Partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $Zn_{1-x}Ce_xS$ ($x = 0.0, 0.03125, 0.0625$ et 0.125) en fonction de l'énergie des photons obtenue par l'approximation GGA+U/ Tb-mBJ

Dans la figure III-15 b, nous montrons les spectres de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons, qui décrivent les transitions électroniques inter-bandes générées par l'absorption des photons incidents par le matériau hôte. On peut observer l'apparition de pics nets et aigus dans la région infrarouge (IR) pour le ZnS dopé au Ce, principalement dus à l'introduction d'états de défauts dans le gap énergétique du ZnS. Ces pics correspondent à des transitions électroniques directes de la bande de valence vers ces états. De plus, le pic principal du ZnS pur est situé à une énergie d'environ 7.2 eV dans la région ultraviolette, mais il se déplace vers des énergies plus faibles lorsque le matériau est dopé au Ce.

En utilisant les valeurs de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ ainsi que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ sont déterminés selon les relations données dans références [43,44] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-5}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad \text{III-6}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{III-7}$$

À partir de la figure III-16 (a), on observe que les spectres de l'indice de réfraction du ZnS dopé au Ce montrent des modifications remarquables des propriétés optiques du matériau. Le ZnS pur possède un indice de réfraction statique $n(0)$ de 2.09, qui augmente avec le dopage au Ce, atteignant environ 3.3 pour le matériau dopé à 12 % de Ce. Cette augmentation est attribuée aux modifications de la structure électronique ainsi qu'aux distorsions du réseau cristallin induites par l'incorporation du cérium. Un autre pic prononcé dans la région ultraviolette (5-7 eV) est observé pour tous les concentrations, correspondant à des transitions inter-bandes dans le ZnS, avec de légères modifications dues au dopage au Ce. À des énergies plus élevées (> 8 eV), les indices de réfraction de tous les spectres convergent vers environ 0.7, ce qui indique des effets minimaux du dopage sur les transitions au niveau des noyaux. L'échantillon dopé à 12 % de Ce présente la déviation la plus significative, mettant en évidence l'impact dépendant de la concentration du Ce sur les propriétés optiques du ZnS.

Ces résultats suggèrent que le ZnS dopé au Ce est prometteur pour des applications telles que les revêtements antireflets, les filtres UV et les dispositifs optiques non linéaires. De plus, le ZnS pur présente une faible réflectivité (~ 0.13) à faibles énergies (figure III-16 (b)), qui augmente à ~ 0.29 pour la concentration de 12 % de Ce. Ceci est dû au renforcement de la diffusion et de la polarisabilité causé par l'incorporation du Ce. La réflectivité augmente généralement avec l'énergie, atteignant des maxima dans la plage de 9-11 eV pour tous les spectres, ce qui est attribué aux transitions inter-bandes et aux effets exocytiniques.

D'après la figure III-16 (c), les données d'absorption optique révèlent des modifications significatives de la structure électronique du ZnS dues au dopage au Ce, avec un bord d'absorption net à 3.4 eV pour le ZnS pur, qui se déplace respectivement à 3.3 eV, 3.2 eV et 2.8 eV pour les dopages de 3 %, 6 % et 12 % en Ce, ce qui indique une réduction du gap énergétique causée par l'introduction des états 4f du Ce dans le gap. Ces valeurs montrent un excellent accord avec les mesures expérimentales de la bande interdite optique rapportées par Suganthi et Pushpanathan [45] (3,5 eV, 3,4 eV et 3,38 eV pour ZnS dopé avec 0 %, 3 % et 5 % de Ce)

Dans la région à basse énergie (0–5 eV), des pics d'absorption (de 0 à 2 eV) sont observés et attribués à des transitions de la bande de valence vers les états 4f du Ce. Ces caractéristiques devenant plus prononcées à des concentrations plus élevées en Ce en raison de l'augmentation de la densité des états 4f. De plus, dans cette plage d'énergie (inférieure à 5eV), le coefficient d'absorption des échantillons dopés devient plus élevé ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) par rapport au ZnS pur.

Pour s énergies plus élevées (supérieure à 6 eV), plusieurs pics d'absorption correspondant à des transitions inter-bandes dans le matériau hôte ZnS sont observés, reflétant les interactions électroniques complexes dans le matériau dopé. Ces résultats démontrent la modulabilité des propriétés optiques du ZnS par dopage au Ce, le rendant prometteur pour des applications optoélectroniques telles que les LED et les phosphores, où l'ingénierie du gap énergétique et un dopage contrôlé sont essentiels.

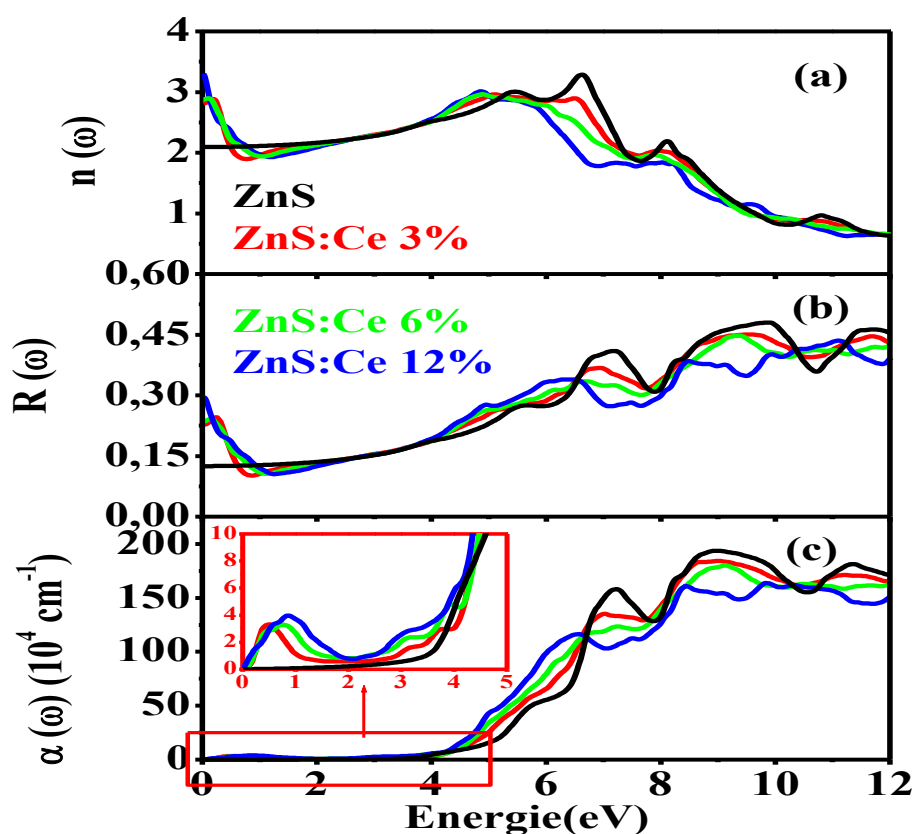


Figure III-16 : (a) L'indice de réfraction n , (b) la Variations de réflectivité R et (c) le coefficient d'absorption du composée $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.03125, 0.625$ et 0.125) en fonction de l'énergie des photons obtenus par l'approximation GGA+U/Tb-mBJ.

III.3.5 Propriétés thermodynamiques :

Le comportement thermodynamique du ZnS pur et dopé au Ce a été évalué en utilisant le modèle quasi-harmonique Deby [46], en se concentrant sur l'enthalpie (H), l'entropie (S), l'énergie libre de Gibbs (ΔG) et la capacité thermique (C_v). La dépendance à la température a été analysée dans la plage 0–800 K, et les concentrations en Ce de 3 %, 6 % et 12 % ont été comparées au ZnS pur (figure III-17).

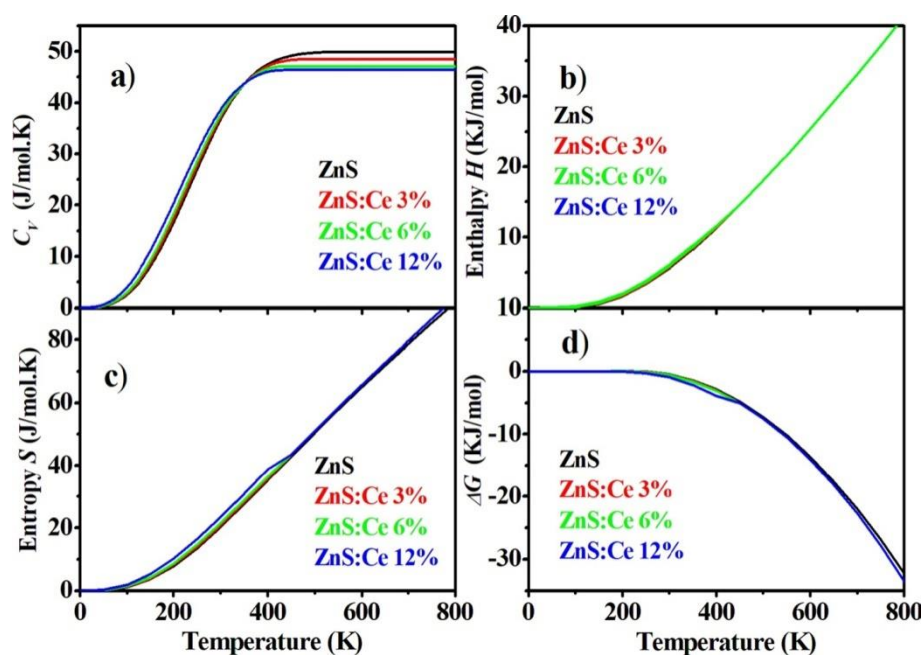


Figure III-17 : Propriétés thermodynamique du ZnS dopé Ce pour les concentrations x de 0%, 3.125%, 6.25% et 12.5%, en fonction de la température allant jusqu'à 800 °K.

	θ_D (K)	T (K)	C_V (J/mol·K)	H (KJ/mol)	S (J/mol·K)	G (KJ/mol)
ZnS	350	300	37.1	5.57	20.2	-0.49
		800	49.9	41.3	91.8	-32.1
ZnS: Ce3.125%	320	300	37.6	5.69	20.7	-0.62
		800	48.5	41.3	93.4	-33.4
ZnS: Ce6.25%	300	300	38.1	5.84	21.4	-0.75
		800	47.1	41.3	95.1	-34.8
ZnS: Ce12.5%	240	300	39.1	6.12	23.4	-1.17
		800	46.5	41.3	98.2	-37.3

Tableau III- 8 : Propriétés thermodynamiques : température Debye θ_D , la capacité thermique C_V , l'enthalpie H, l'entropie et l'énergie libre de Gibbs S pour les alliages ZnS dopé au Ce.

Les tendances de la capacité thermique (C_V) montrent que toutes les compositions convergent vers la limite Dulong-Petit de 49.9 J/(mol·K) à hautes températures (figure III-17a). À basses températures ($T \ll \theta_D$), les échantillons dopés (3 à 12 % Ce) présentent une saturation C_V plus lente que ZnS pur en raison de leur températures Debye réduites (θ_D) (Tableau III-6), qui reflètent un ramollissement du réseau cristallin et une augmentation de la diffusion des phonons due au désordre de masse induit par le Ce. L'enthalpie (H) du ZnS pur et dopé au Ce présente une dépendance caractéristique à la température régie par la dynamique vibrationnelle et les modifications du réseau induites par les défauts (figure III-17 b). Pour les basses températures ($T \ll \theta_D$), H suit un comportement T^4 découlant de la dominance des modes phonon acoustiques. À mesure que la température dépasse la température Debye ($T > \theta_D$), H passe à une augmentation presque linéaire avec T, conformément avec la limite classique Dulong–Petit. Le dopage au Cérium modifie ce comportement par le biais de deux mécanismes principaux : (i) une réduction de la température Debye due à des effets d'adoucissement du réseau cristallin aux effets de contraste de masse (θ_D diminue de 350 K dans le ZnS pur à 240 K pour 12 % Cérium), et (ii) l'émergence d'états vibrationnels supplémentaires associés aux complexes de défauts induits par le dopant. De plus, l'entropie (S) des systèmes ZnS et ZnS dopé au Ce augmente régulièrement avec la température (figure III-17c). À très basses températures ($T \ll \theta_D$), l'entropie vibrationnelle suit une dépendance T^3 , cohérente avec la prédiction du

modèle Debye pour la contribution phonon à l'entropie. À mesure que la température augmente au-delà de la température Debye ($T > \theta_D$), l'entropie présente une croissance logarithmique, se rapprochant de la limite classique pour un solide harmonique. À 300 K, l'entropie est de $20.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le ZnS pur et augmente modestement à $23.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour 12 % de dopage Ce. À 800 K, les valeurs sont de $91.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (pur) et $98.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (12 % Ce). Cette augmentation de l'entropie provient de la réduction de la température Debye (350 K à 240 K) avec l'incorporation du Ce, ce qui permet des d'états vibrationnels à plus faible énergie. L'énergie libre de Gibbs (G) des systèmes ZnS et ZnS dopé au Ce présente une diminution monotone caractéristique avec la température (figure III-17d), suivant la relation thermodynamique $G = H - TS$, où le terme entropique ($-TS$) devient de plus en plus dominant à températures élevées. Toutes les compositions présentent ce comportement, les matériaux dopés au Ce affichant systématiquement des valeurs G plus négatives que ZnS pur (par ex., -37.3 kJ/mol vs. -32.1 kJ/mol à 800 K pour ZnS à 12 % de Ce et ZnS pur, respectivement). Ce comportement reflète une stabilisation accrue grâce à l'augmentation de l'entropie résultante des modes vibrationnels supplémentaires et de désordre configurationnel. Ces résultats suggèrent que le dopage au Ce améliore la stabilité thermodynamique à haute température du ZnS.

III.4 Conclusion :

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de la concentration du dopage au cérium (Ce) sur les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques du ZnS. Les résultats obtenus dans cette étude montrent clairement que l'introduction des états 4f du Ce dans le gap énergétique ne se contente pas de réduire la largeur de bande interdite, mais engendre également de nouvelles transitions sous-gap, permettant une absorption accrue dans les régions infrarouge et visible. En outre, l'incorporation des ions Ce^{3+} introduit des états ferromagnétiques en raison des orbitales 4f partiellement remplies, ce qui rompt la symétrie d'inversion temporelle et confère au matériau une fonctionnalité dépendante du spin. Ces résultats soulignent la possibilité de moduler les propriétés optiques et magnétiques du ZnS grâce à un dopage contrôlé au Ce, offrant ainsi une plateforme polyvalente pour l'ingénierie de bande interdite et les applications en spintronique.

La capacité à ajuster à la fois la structure électronique et le comportement magnétique du ZnS en fait de ce composé un candidat très prometteur pour des technologies avancées telles que les diodes électroluminescentes (LED), les phosphores, les dispositifs spintroniques et les détecteurs infrarouges, où un contrôle précis du dopage, de la bande interdite et des propriétés de spin est essentiel. Les travaux futurs pourraient se concentrer sur l'optimisation des concentrations de dopage, l'exploration des interactions entre les propriétés optiques et magnétiques, ainsi que l'intégration de ce matériau dans des dispositifs fonctionnels afin de concrétiser tout son potentiel pour les applications optoélectroniques et spintroniques de nouvelle génération.

References

- [1] Xu, X., Li, S., Chen, J., Cai, S., Long, Z., Fang, X.: Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1802029 (2018a).
- [2] Saleh, M., Lynn, K.G., Jacobsohn, L.G., McCloy, J.S.: Luminescence of undoped commercial ZnS crystals: A critical review and new evidence on the role of impurities using photoluminescence and electrical transient spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 125, 075702 (2019).
- [3] Lee, G.-J., Wu, J.J.: Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review. *Powder Technol* 318, 8–22 (2017).
- [4] Xu, X., Li, S., Chen, J., Cai, S., Zhenghao, L., Fang, X.: Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis. *Adv. Funct. Mater.* (2018b).
- [5] Goktas, A., Tumbul, A., Aba, Z., Kilic, A., Aslan, F.: Enhancing crystalline/optical quality, and photoluminescence properties of the Na and Sn substituted ZnS thin films for optoelectronic and solar cell applications; a comparative study. *Opt. Mater.* 107, 110073 (2020).
- [6] Hoang, Khang: Rare-earth defects and defect-related luminescence in ZnS. *J. Appl. Phys.* 131, 015705 (2022).
- [7] Tounsi, A., Khalfi, R., TalantikiteTouati, D., Merzouk, H., Souici, A.: Characterization of ceriumdoped zinc sulfide thin films synthesized by sol–gel method. *Appl. Phys. A.* 128, 280 (2022).
- [8] Sabit Horoz, B., Yakami, U., Poudyal, J.M., Pikal, W., Wang, Tang, J.: Controlled synthesis of Eu²⁺ and Eu³⁺ doped ZnS quantum Dots and their photovoltaic and magnetic properties. *AIP Adv.* 6, 045119 (2016).
- [9] Junaid, M., Imran, M., Ikram, M., Naz, M., Aqeel, M., Afzal, H., Majeed, H., Ali, S.: The study of Fe-doped cds nanoparticle-assisted photocatalytic degradation of organic dye in wastewater. *Appl. Nanosci.* 9, 1593–1602 (2019).
- [10] Raj, D.J.V., Raj, C.J., Das, S.J.: Synthesis and optical properties of cerium doped zinc sulfide nano particles. *Superlattices Microstruct* 85, 274–281 (2015).

- [11] Hanifehpour, Y., Soltani, B., Amani-Ghadim, A.R., Hedayati, B., Khomami, B., Joo, S.W.: Synthesis and character-ization of samarium-doped ZnS nanoparticles: A novel visible light responsive photocatalyst. *Mater. Res. Bull.* 76, 411–421 (2016).
- [12] Poornaprakash, B., Chalapathi, U., Reddeppa, M., Park, S.-H.: Effect of Gd doping on the structural, luminescence and magnetic properties of ZnS nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Superlattices Microstruct* 97, 104–109 (2016).
- [13] Poornaprakash, B., Chalapathi, U., Youngsuk Suh, S.V., PrabhakarVattikuti, M.S., Reddy, P., Park, S.-H.: Terbium-doped ZnS quantum dots: Structural, morphological, optical, photoluminescence, and photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 44, 11724–11729 (2018).
- [14] Suganthi, N., Pushpanathan, K.: Cerium doped ZnS nanorods for photocatalytic degradation of Turquoise blue H5G dye. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29(4), 1141–1153 (2019).
- [15] Chen, P., Zhu, Q., Takeda, T., Hirosaki, N., Xie, R.J.: A promising thermally robust blue-green Li-sialon: Ce³⁺ for ultraviolet LED-driven white leds. *J. Alloys Compd.* 805, 1004–1012 (2019).
- [16] Hedjar, H., Meskine, S., Boukortt, A., Bennacer, H., Benzidane, M.R.: First-principles studies of electronic structure, magnetic and optical properties of rare-earth (RE = Sm, eu, gd, and Er) doped ZnS. *Computational Condensed Matter* 30, e00632 (2022).
- [17] Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Hassan, M., Noor, N.A.: First-principles evaluation of Co-doped ZnS and ZnSe ferromagnetic semiconductors. *J. Alloys Compd.* 688B, 899–907 (2016).
- [18] Fe-doped zns: First-Principle approach. *J. Supercond Nov Magn.* 30, 1463–1471 (2017)
- Majid, A., Akram, W., Dar, A.: DFT study of electronic and structural properties of sm:gan. *Comput. Mater. Sci.* 88, 71–75 (2014).
- [19] Achehboune, M., Khenfouch, M., Boukhoubza, I., Derkaoui, I., Mothudi, B.M., Zorkani, I., Jorio, A.: A DFT study on the electronic structure, magnetic and optical properties of Er doped zno: Effect of Er concentration and native defects. *Comput. Condens. Matter.* 31, e00627 (2022).

- [20] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H.: WIEN2K, an augmented plane Wave + Local orbitals program for calculating crystal properties (TU wien, austria, 2001). Isbn 3-9501031-1-2, 2, (2001).
- [21] Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136(3B), B864–B871 (1964).
- [22] Madsen, G.K.H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L.: Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [23] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).
- [24] Tran, F., Blaha, P.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, 22 (2009).
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136(3B), B864–B871 (1964).
- [26] Adachi, S.: Cubic zinc sulphide (β -ZnS). In: *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*. Springer, Boston, MA (1999).
- [27] Madsen, G.K.H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L.: Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [28] Mahmood, Q., Hassan, M., Noor, N.A.: Theoretical study of electronic, magnetic, and optical response of Fe-doped zns: First-Principle approach. *J. Supercond Nov Magn.* 30, 1463–1471 (2017).
- [29] Born, M.: On the stability of crystal lattices. I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 36, 160–172 (1940).
- [30] Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K., Surucu, G.: Mechanical and lattice dynamical properties of the Re₂C compound. *Phys. Stat. Sol (RRL)*. 4, 347–349 (2010).
- [31] Gencer, A., Surucu, O., Surucu, G., E.Deligoz: Anisotropic mechanical properties of Tl₄Ag₁₈Te₁₁ compound with low thermal conductivity. *J. Solid State Chem.* 289, 9 (2020).
- [32] Voigt, W.: *Lehrbuch Der Kristallphysik*. B.G. Teubner, Leipzig Berlin (1928).

- [33] Reuss, A.: Berechnung der fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *J. Appl. Math. Mech.* 9, 49–58 (1929).
- [34] Hill, R.: The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A.* 65, 349–354 (1952).
- [35] Chen, X.R., et al.: Pressure induced phase transition in ZnS. *Solid State Commun* 139, 246–249 (2006).
- [36] Khenata, R., et al.: Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure. *Computational Materials Science* 38, 29–38 (2006).
- [37] Bilge, M., et al.: B3–B1 phase transition and pressure dependence of elastic properties of ZnS. *Mater. Chem. Phys.* 111, 559–564 (2008).
- [38] Kasap, S.O., Capper, P.: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, vol. XXXII, pp. 325–342. Springer, New York (Chapter 16) (2007).
- [39] Mahmood, Q., Hassan, M., Noor, N.A.: Theoretical study of electronic, magnetic, and optical response of Fe-doped ZnS: First-Principle approach. *J. Supercond Nov Magn.* 30, 1463–1471 (2017).
- [40] Anisimov, V.I., Solovyev, I.V., Korotin, M.A., Czyzyk, M.T., Sawatzky, G.A.: Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Phys. Rev. B* 48, 16929 (1993).
- [41] Rezini, B., et al.: Exploring the optoelectronic properties and solar cell performance of Cs₂SnI₆ – xBr_x Lead Free double perovskites: Combined DFT and SCAPS simulation. *Physics*. 7, 3 (2025).
- [42] G. Marius, *Kramers-Kronig relations (The Physics of Semiconductors)*, Berlin Heidelberg, Springer, pp. 775–776(2010).
- [43] Righia, A., Bendahma, F., Labdelli, A., Mana, M., Khenata, R., Seddik, T., Ugure, G., Ahmed, W.: New CaRb NaZ (Z = Si and Ge) semiconductor compounds suitable for photovoltaic and thermoelectric devices. *Revista Mexicana De Fisica.* 71(011001), 1–12 (2025).
- [44] Ouerghui, W., Alkhalifah, M.S., Ben Abdallah, H.: DFT calculations on ZnO_{1-x} compounds for optoelectronic applications. *J. Comput. Electron.* 20, 467–479 (2021).

[45] Suganthi, N., Pushpanathan, K.: Cerium doped ZnS nanorods for photocatalytic degradation of Turquoise blue H5G dye. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 29(4), 1141–1153 (2019).

[46] Blanco, M.A., Francisco, E., Luana, V.: Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* 158(1), 57–72 (2004).

Chapitre IV

Résultats sur les propriétés GaP dopé

Introduction

Les semi-conducteurs représentent les éléments fondamentaux de l'électronique moderne, à l'origine de nombreuses avancées technologiques qui ont profondément transformé notre quotidien. Parmi eux, les composés des groupes II–VI et III–V occupent une place privilégiée en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables, qui les rendent essentiels dans la fabrication de dispositifs électroniques, optoélectroniques et de cellules solaires à couches minces [1–2]. Grâce à leurs caractéristiques uniques, ces matériaux trouvent également des applications dans divers dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes et laser, les photodétecteurs, les modulateurs électro-optiques et les circuits intégrés [3-6].

Dans le domaine émergent de la spintronique, les capteurs, jonctions tunnel et injecteurs de spin constituent des éléments clés, principalement en raison de leur nature non volatile [7-9]. Comparée à l'électronique conventionnelle. La spintronique offre des avantages déterminants, notamment une faible consommation énergétique, une capacité de traitement accrue et une meilleure rétention de l'information [10]. Parmi les semi-conducteurs des groupes III–V, le phosphure de gallium (GaP) se distingue par sa large bande interdite et la stabilité de sa structure zinc-blende (ZB), en faisant un matériau de choix pour les applications optoélectroniques [11].

Le dopage des semi-conducteurs avec des éléments de transition ou de terres rares constitue une approche efficace pour moduler leurs propriétés électroniques et magnétiques. Cette stratégie a conduit au développement de nouvelles classes de matériaux tels que les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), les alliages de Heusler et les pérovskites [12–15]. Les éléments de terres rares, en particulier, jouent un rôle majeur dans la science des matériaux modernes. Ils ont permis d'établir le lien entre le magnétisme et la mécanique quantique [16, 17] et sont aujourd'hui au cœur de nombreuses applications avancées, notamment dans le domaine du stockage d'énergie [18]. Parmi ces éléments, le cérium (Ce) se distingue par son abondance et ses propriétés électroniques singulières, notamment ses états de valence mixtes et son moment magnétique lié à la présence d'un électron 4f non rempli. Ces caractéristiques en font un dopant prometteur pour ajuster les propriétés électroniques des semi-conducteurs hôtes [19]. Bien que le GaP non dopé soit un semi-conducteur non magnétique bien connu, les recherches se sont principalement concentrées sur son dopage avec des métaux de transition

tels que le Mn ou le Fe pour induire un phénomène ferromagnétisme [20, 21]. En revanche, le dopage du GaP par le cérium, malgré le potentiel élevé conféré par la forte localisation de ses électrons 4f, reste encore peu exploré. Ainsi, l'étude des propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques du GaP dopé au cérium s'avère particulièrement intéressante pour évaluer son potentiel dans la conception de dispositifs optoélectroniques, stables et à haute performance.

Pour notre part, nous sommes intéressés tout particulièrement dans ce chapitre aux propriétés structurales, électroniques et optiques du GaP dopé au cérium (Ce) à 3.125% et à 6.25% dans la structure Zinc blende [18-20]. Cette investigation est basée sur les calculs théoriques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [21].

IV 1 Détails de calcul

Pour les prédictions des propriétés structurales, électroniques et optiques du GaP dopé au cérium (Ce) à 3.125% et à 6.25% dans la structure Zinc blende, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [21]. L'ensemble des calculs est basé sur l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE96) [22] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23, 24]. Il est bien connu que la méthode standard de la DFT (GGA) sous-estime le calcul des gaps d'énergie des semi-conducteurs et surestime l'hybridation entre les états électroniques. Afin de surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie du gap, nous avons utilisé l'approximation GGA plus le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mbj) [25, 26]. Le matériau dopé a été modélisé par des supercellules à structure cubique 2x2x2 contenant 64 atomes [27]. Le dopage a été introduit en substituant l'atome hôte Ga par un atome Ce, ce qui correspond à une concentration de dopage de 3.125%, puis en substituant deux atomes hôtes Ga par deux atomes Ce, ce qui correspond à une concentration de dopage de 6.25% (voir figure IV-1, 2), tout en utilisant des rayons des sphères muffin-tin (RMT) constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 2.2, 1.9 et 2.43 u.a pour Ga, P et Ce respectivement. L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $RMTK_{max}=8.5$ (K_{max} est la valeur du plus large vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin). Pour GaP, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 10000 k points

qui correspond à une grille de dimension $21 \times 21 \times 21$. Pour GaP dopé : Ce, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué avec un nombre total de 200 K points qui correspond à une grille de dimension $5 \times 5 \times 5$. L'énergie qui sépare les états de valence et les états de cœur, appelée énergie de coupure (cut-off), a été prise égale à -6 Ry avec une précision de calcul de l'ordre de 10^{-3} Ry.

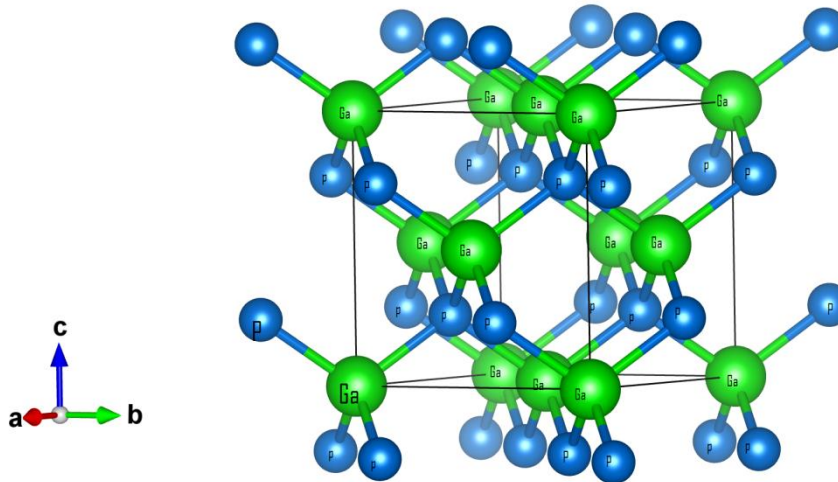


Figure IV-1 : Maille élémentaire des structures cristallines Zinc blende de GaP.

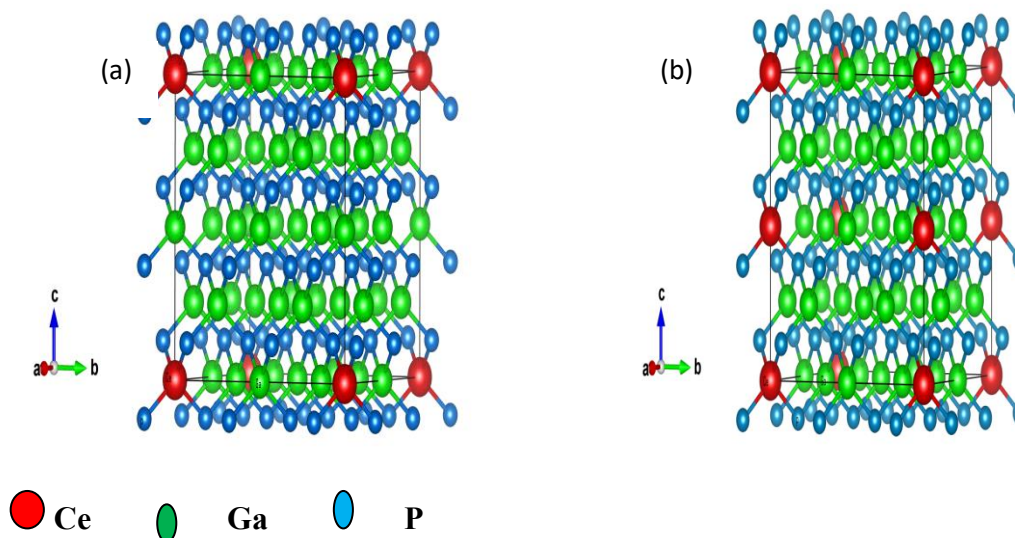


Figure IV-2 : Structure cristalline de GaP (Supercellule 64 atomes dans la phase Zinc blende)

(a) pour $x=0.03125$ et (b) pour $x=0.625$

IV 2 Propriétés structurales

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques...). La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. En premier lieu, notre étude a pour but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre (le pas du réseau, module de rigidité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression) pour les matériaux GaP et GaP dopé au Ce. Les résultats obtenus ont été ensuite ajustés à l'aide de l'équation de Murnaghan [28].

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

Les paramètres structuraux (paramètre de maille à l'équilibre a tel que $v=a^3$), le module de compression (rigidité) B et sa première dérivée B' calculés pour GaP pur et GaP dopé au Ce dans les phases FM sont résumés dans le tableau IV-1. Ces résultats montrent clairement que les valeurs trouvées pour le GaP pur sont en bon accord avec ceux de la littérature [11]. Pour les résultats obtenus dans le cas du dopage (GaP dopé Ce) et vu l'originalité du travail, aucune valeur n'est disponible dans la littérature pour comparaison. Ce qui montre que ces résultats peuvent servir d'abaque pour la prédiction des propriétés de ce matériau dopé.

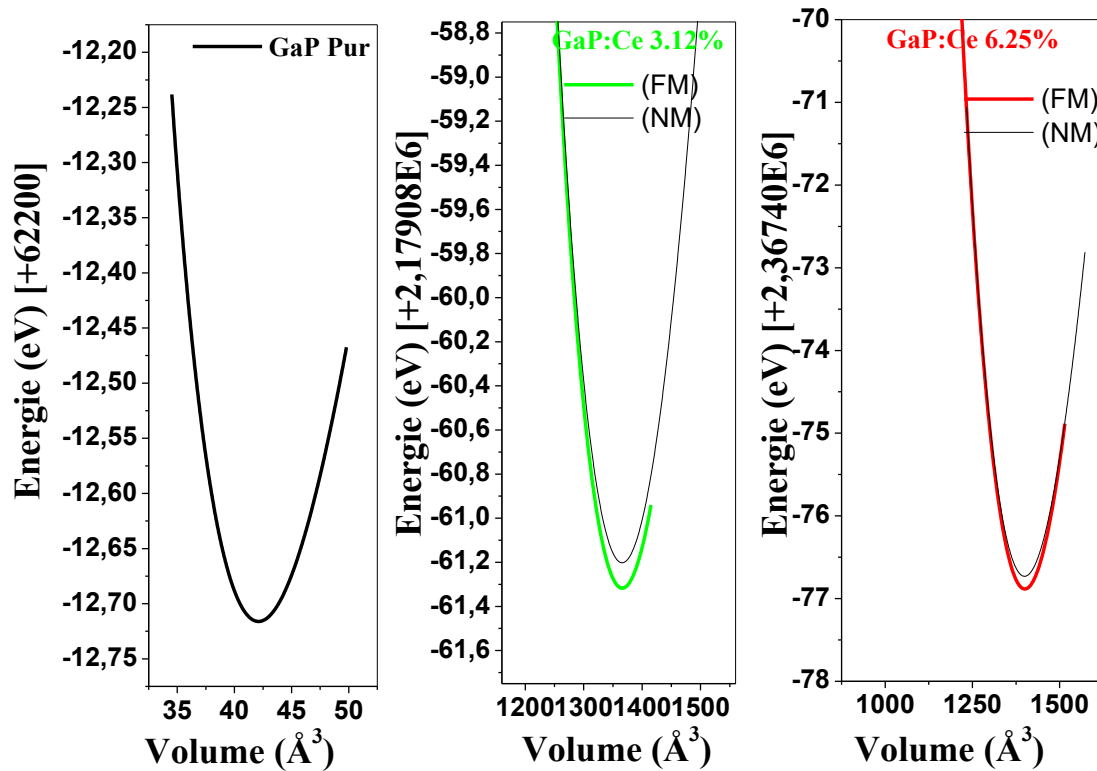


Figure IV-3 : Optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille des matériaux GaP pur, GaP : Ce 3.125% et GaP : Ce 6.25%

		a	B	B'	E_f	$Ga-P$	$Ce-P$
GaP	Present	5.5226	76.3714	4.5399	-0.8048	2.3912	-
	Expt.	5.4508 ^[29]	91 ^[29]				
	Theor.	5.398 ^[32]	76 ^[32]	4.60 ^[32]			
		5.512 ^[32]	98 ^[31]	4.76 ^[32]			
		5.358 ^[31]	92 ^[33]	4.34 ^[33]			
		5.560 ^[30]	95 ^[30]				
GaP:Ce 3.125%	Present	5.545	75.8993	5.919	-0.8045	2.4011	2.4011
GaP:Ce 6.25%	Present	5.5956	76.679	3.5477	-0.8691	2.4230	2.4230

Tableau IV-1 : Les paramètres du réseau optimisé a (Å) le module compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , et l'énergie de formation E_f (eV) des alliages GaP pur et $Ga_{1-x}Ce_xP$ pour différentes concentrations. Ainsi les distances de liaison (Å) $d(Ga-P)$ et $d(Ce-P)$.

IV-3 Propriétés électroniques et magnétiques

Il est essentiel d'étudier la structure de bande électronique d'un solide, car de nombreuses propriétés physiques en dépendent étroitement. En particulier, la connaissance de la bande interdite d'un matériau est primordiale, puisqu'elle conditionne ses performances et son adéquation à diverses applications, notamment dans les domaines magnéto-optiques, optoélectroniques et électromagnétiques.

Les matériaux présentant une bande interdite directe sont généralement considérés comme des semi-conducteurs actifs car ils réagissent efficacement aux excitations optiques. À l'inverse, ceux possédant une bande interdite indirecte montrent une réponse optique plus faible. En effet, lors des transitions optiques dans ces matériaux, l'intervention de phonons en plus des électrons et des photons est nécessaire pour assurer la conservation de la quantité de mouvement. C'est pourquoi, dans la conception des dispositifs optoélectroniques, les matériaux à bande interdite directe sont privilégiés par rapport à ceux à bande interdite indirecte.

Dans cette partie, nous commençons par résumer les propriétés électroniques de base du GaP pur en analysant la structure de bande à l'aide de l'approximation GGA et GGA/TB-mBJ Figure IV-4. Le niveau de Fermi a été fixé à 0 eV et il y avait une séparation claire entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées, ce qui indique que GaP a une bande interdite directe distincte d'environ 1.51 eV en utilisant l'approche GGA et une bande interdite indirecte d'environ 2.31 eV dans l'approche TB-mBJ. On note ici que la nature et la valeur de bande interdite obtenue par approximation TB-mBJ est en bon accord avec la nature et la mesure expérimentale (2.26-2.35 eV) en indiquant que le gap est indirect [34,35,18]. De plus, l'analyse de la densité totale et partielle des états montre que la bande de valence est principalement dominée par les états P-3p avec une certaine contribution des états Ga-3d. Inversement, la bande de conduction est formée par l'hybridation d'états P-3p avec des états Ga-4s.

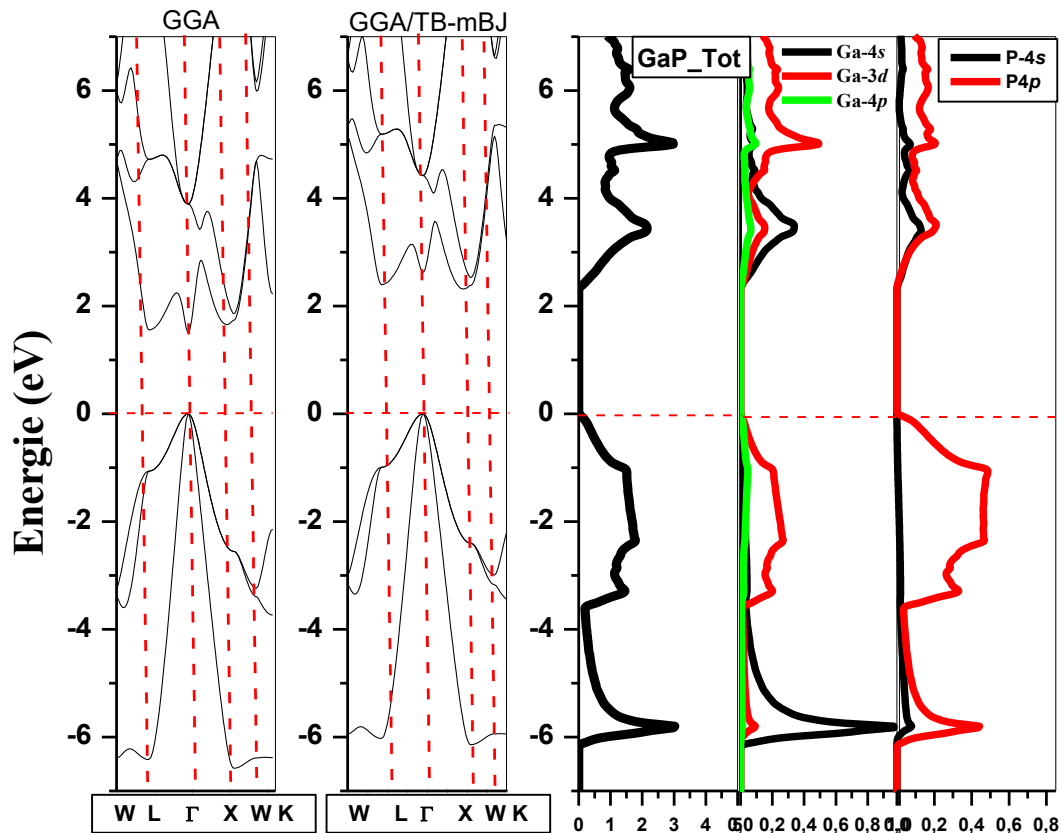


Figure IV-4 : Structure de bande et la densité des états total TDOS et partiel PDOS du GaP par l'approximation GGA et GGA/TB-mBJ

Des calculs de bandes d'énergie du GaP dopé au cérium (Ce) ont été réalisés le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, pour les deux configurations de spin (spin-up et spin-down). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures IV-5 et 6 avec les trois approximations et pour les deux concentrations 3.125% et 6.25% respectivement dans les deux canaux (up, down). Dans ces figures, le niveau de Fermi, noté (E_F), est représenté par une ligne pointillée : les bandes situées au-dessus de cette ligne correspondent à la bande de conduction, tandis que celles situées en dessous représentent la bande de valence. Les points M, K et Γ indiquent les points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les calculs montrent que la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) ne se chevauchent pas, mais sont séparées par une bande interdite de quelques électronvolts, confirmant ainsi le caractère semi-conducteur du matériau. De plus, les structures de bandes obtenues pour les deux orientations de spin

présentent des différences notables, révélant une asymétrie de spin au sein du GaP dopé au cérium.

La première remarque sur les structures de bande montre qu'il existe une forte contribution des états f des ions Ce autour du niveau de Fermi dans le spin up. On peut voir aussi qu'en appliquant le GGA +U/TB-mBJ Nous n'observons pas le chevauchement des orbitales avec le niveau E_f situé à 0 eV comme observé lorsque nous utilisons le GGA. De plus, lorsque nous examinons attentivement ces résultats, nous observons la dominance de Ce 4f dans le spin majoritaire dans la bande de valence (VB) et dans le spin minoritaire dans la bande de conduction (CB). Nous constatons que les Ce 4f à spin up sont juste au-dessous de niveau de fermi figure IV-7 et IV-8. Ces états 4f deviennent presque plats et présentent une dispersion minimale entre les différents points k, ce qui indique leur nature très localisée. Tandis que les états inoccupés apparaissent dans la gamme d'énergie de 2.3 6eV à 6.8 eV dans la bande de conduction et avec un pic plus localisé à 4.3 eV pour GaP : Ce 6.25% (2.83 eV à 6.7 eV et un pic à 3,84 eV pour GaP 3.125%) et inversement pour les bandes à spin down, elles sont vides dans la VB et centrées à 4.4 eV et 3.9 pour GaP : Ce 3.125% et 6.25% respectivement dans la CB. Donc, le dopage du GaP au Ce réduit les valeurs de la bande interdite (direct et indirect). Les résultats obtenus pour les valeurs de la bande interdite pour les deux canaux de spin par l'utilisation des différentes approximations sont regroupés dans le tableau IV-2

		GGA	GGA/TB-mBJ		GGA+U		GGA+U/TB-mBJ	
		$\Gamma \Gamma$	$\Gamma \Gamma$	ΓM	$\Gamma \Gamma$	$M \Gamma$	$\Gamma \Gamma$	$M \Gamma$
GaP : Ce 0%	Up	1.49	2.62	2.31				
	Down							
GaP : Ce 3.125%	Up				1.34	1.18	2.25	2.05
	Down				1.48		2.23	
GaP : Ce 6.25%	Up				0.73	0.60	1.88	1.50
	Down				1.33		1.99	1.96

Tableau IV-2 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les alliages GaP dopé au Ce selon les différentes approches du potentiel d'échange en (eV).

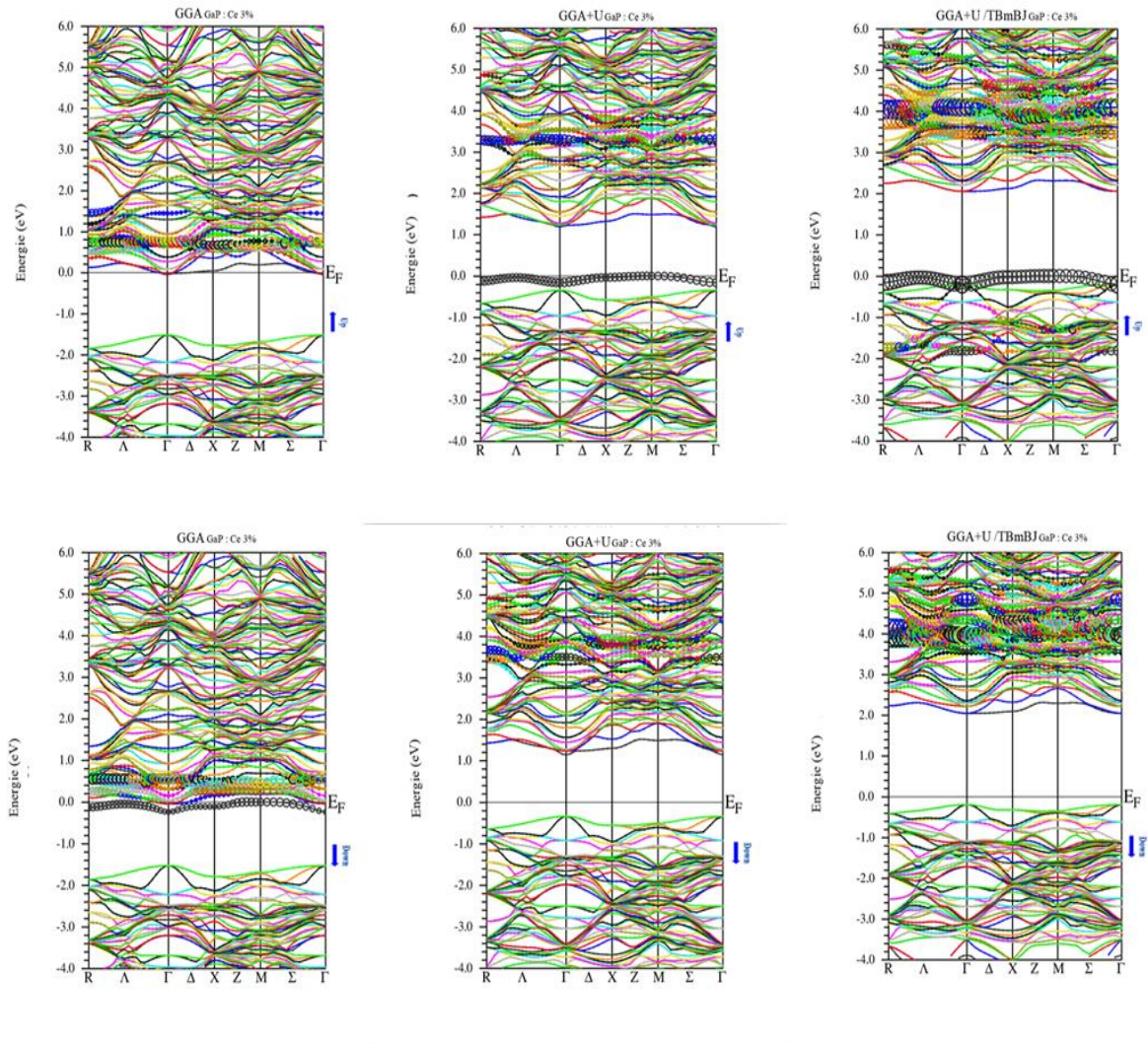


Figure IV-5 : Structures de bandes de spin-polarisé du Ga_{0.96125}Ce_{0.03125}P obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

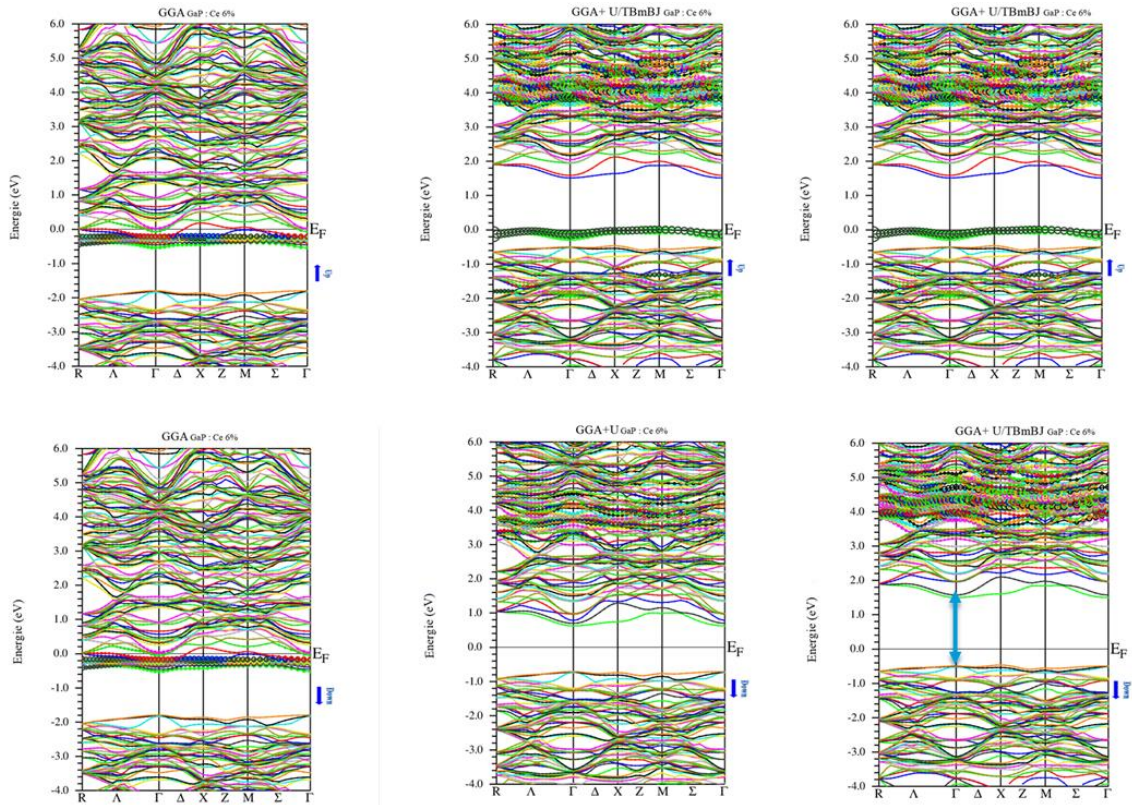


Figure IV-6 : Structures de bandes de spin-polarisé du $\text{Ga}_{0.9375}\text{Ce}_{0.0625}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

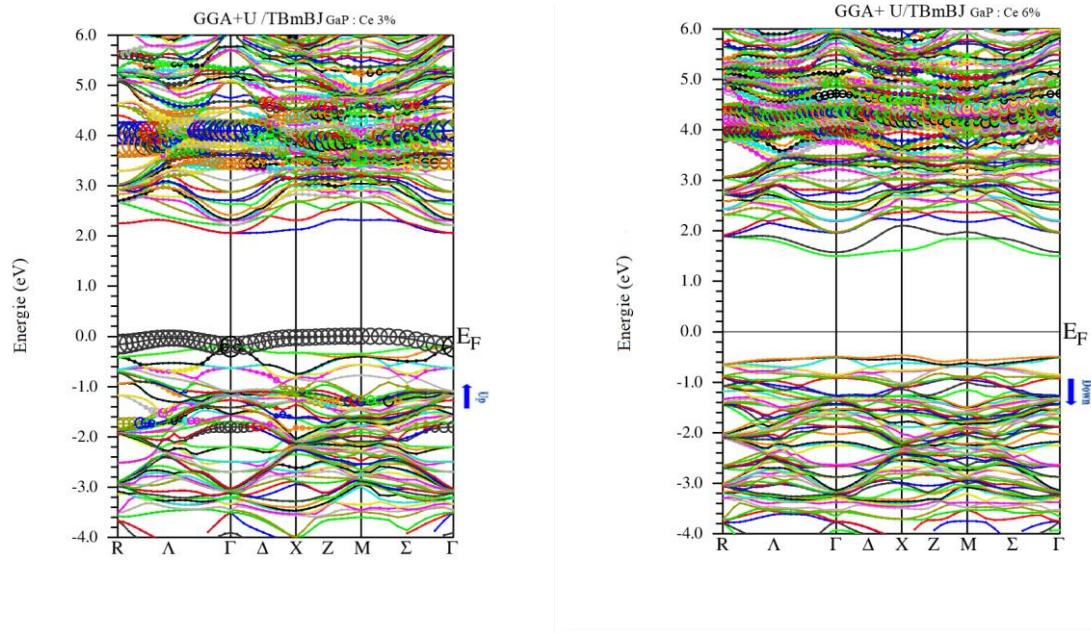


Figure IV-7 : Structures de bandes de spin-polarisé du $\text{Ga}_{0.96125}\text{Ce}_{0.03125}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA+U/TB-mBJ.

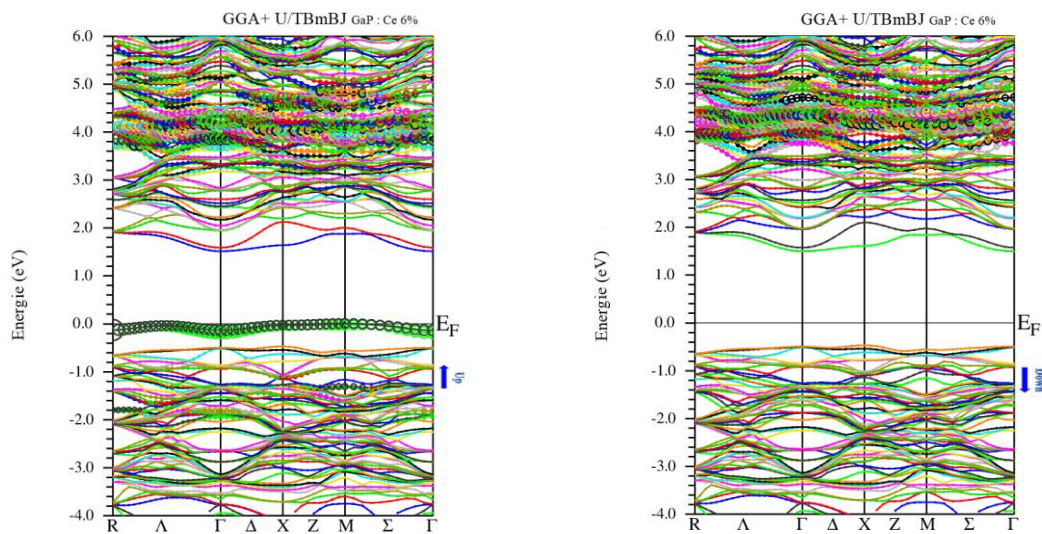


Figure IV-8 : Structures de bandes de spin-polarisé du $\text{Ga}_{0.9375}\text{Ce}_{0.0625}\text{P}$ obtenues par les approximations GGA+U/TB-mBJ.

Afin de mieux comprendre la structure électronique du GaP : Ce 3.125% et GaP : Ce 6.25%, nous avons calculé la densité d'états totale (DOS) spin-polarisée, dans la configuration ferromagnétique (FM), ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) des atomes de Ce, Ga et P, sont présentées dans les Figures IV-9 et IV- 10. Comme le montrent ces figures, les états correspondant à -10 eV à -9 eV sont des électrons du cœur qui ne jouent aucun rôle significatif dans les propriétés de transport de charge du matériau. En d'autres termes, les propriétés optiques, électriques, thermiques et magnétiques, etc..., ne sont pas déterminées par les électrons du cœur. De même, les états correspondant à $-6,2$ eV à -4 eV sont des électrons semi-noyaux qui ne jouent également pas de rôle significatif dans les propriétés de transport du matériau. Dans la gamme -3.7 jusqu'au niveau fermi, les électrons de valence qui entrent en jeu sont les électrons p-Ga p-P et d -Ce. Le PDOS et TDOS pour le GaP dopé au Ce ont révélé qu'il existe un couplage fort entre l'orbitale d du Ce et l'orbitale p du P dans cette gamme. Dans cette gamme d'énergie la remarque la plus pertinente concerne les orbitales Ce-4f, qui se localisent à proximité du niveau de Fermi dans le canal de spin majoritaire. Afin d'analyser ce comportement, nous présentons dans la figure IV-11 et IV-12 les densités d'états partielles (PDOS) des orbitales Ce-4f, calculées selon les trois approximations pour des concentrations en cérium de 3.125 % et 6.25 %. L'approche GGA+U conduit à une scission des états Ce-4f dans le canal de spin majoritaire comme nous avons déjà observé précédemment pour le composé ZnS : Ce.

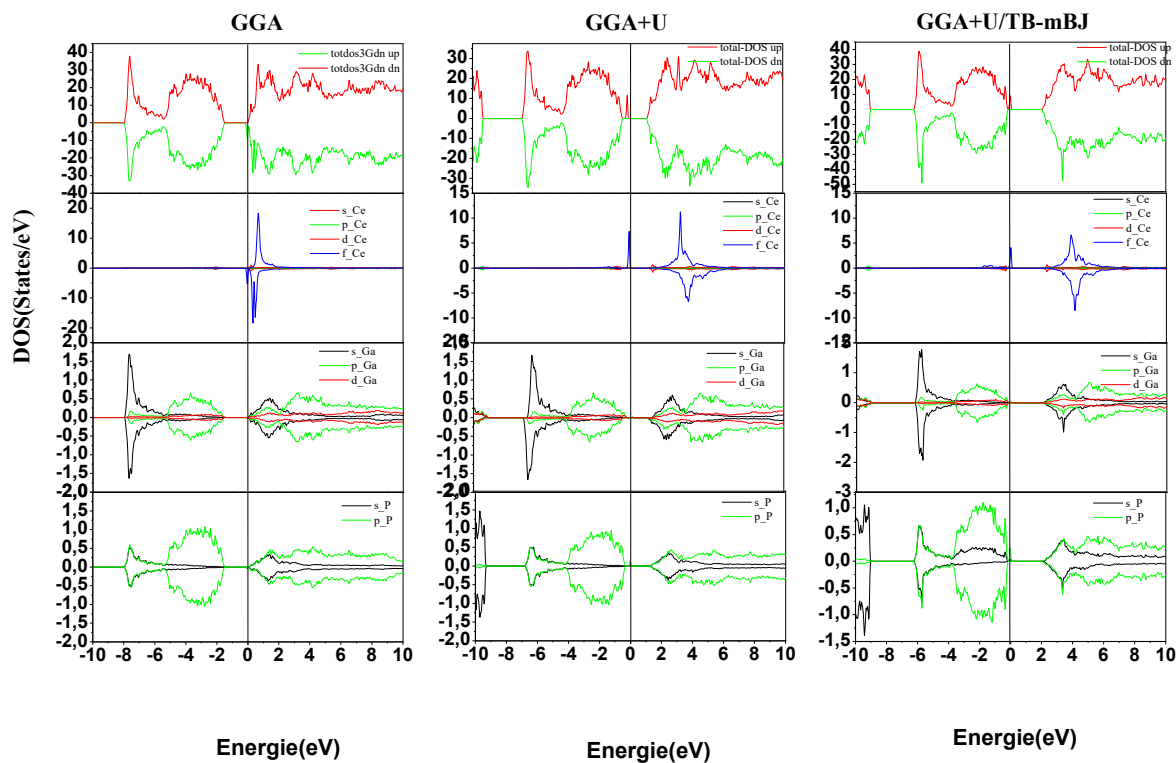


Figure IV-9 : Densités d'états totales et densité d'états partielle pour $\text{Ga}_{0.96875}\text{Ce}_{0.03125}\text{P}$ par l'approximation GGA, GGA +U, GGA +U /TB-mBJ.

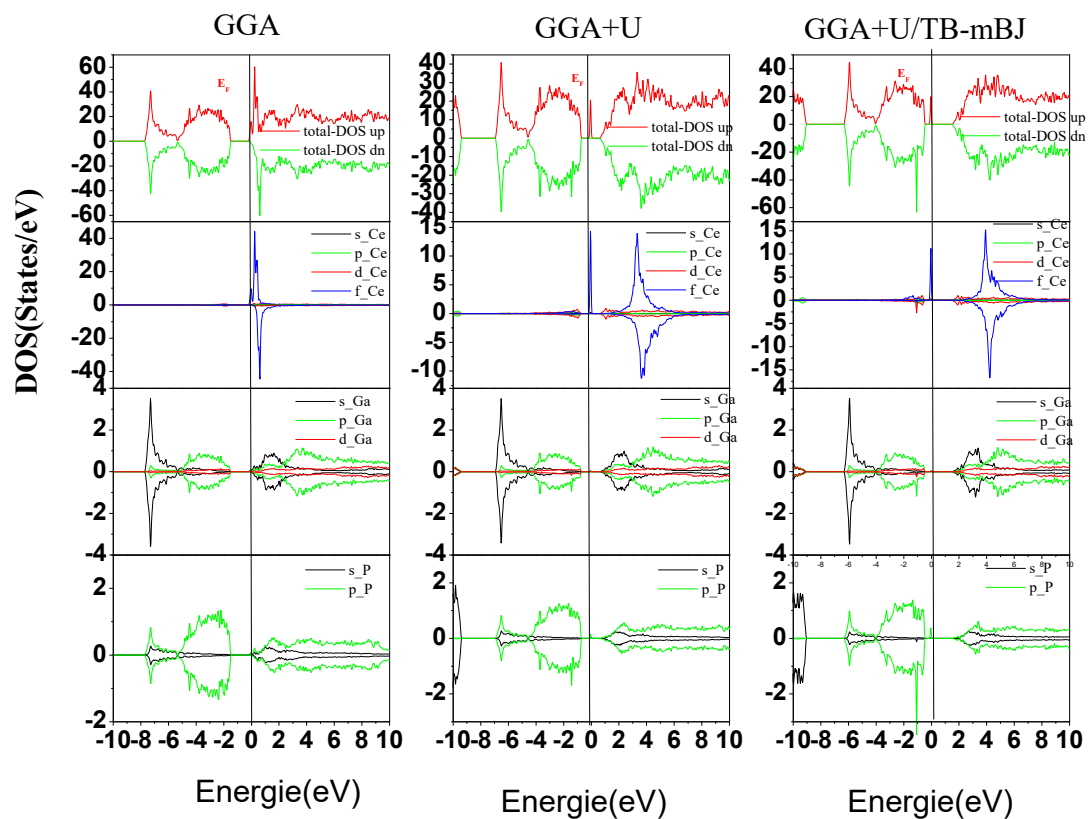


Figure IV-10 : Densités d'états totales et densité d'états partielle pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{Ce}_{0.0625}\text{P}$ pour par l'approximation GGA, GGA +U, GGA +U /TB-mBJ.

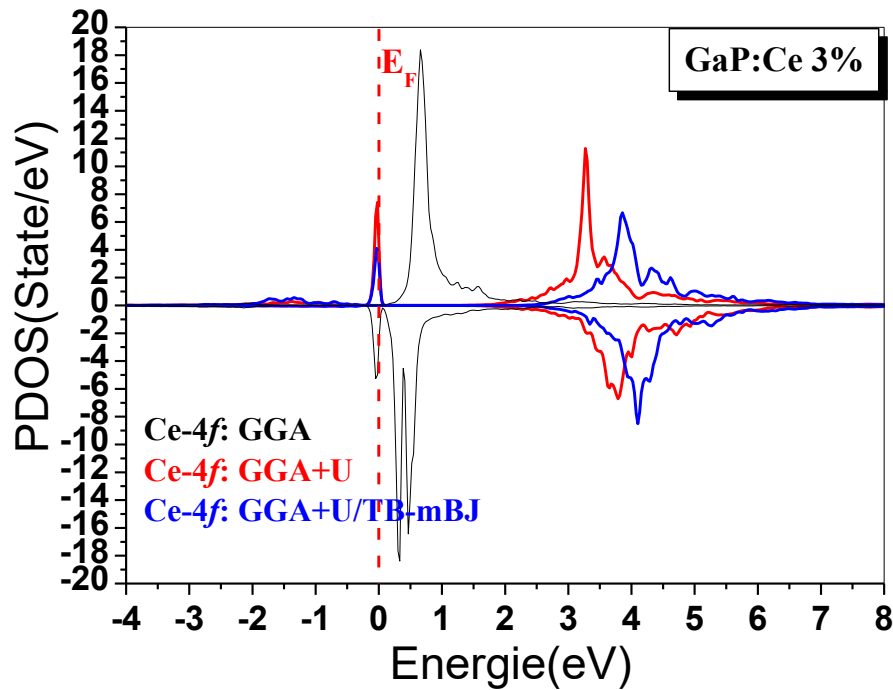


Figure IV-11 : Densités d'états partielle d'états f pour $\text{Ga}_{0.96125}\text{Ce}_{0.03125}\text{P}$ obtenues par l'approximation GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ.

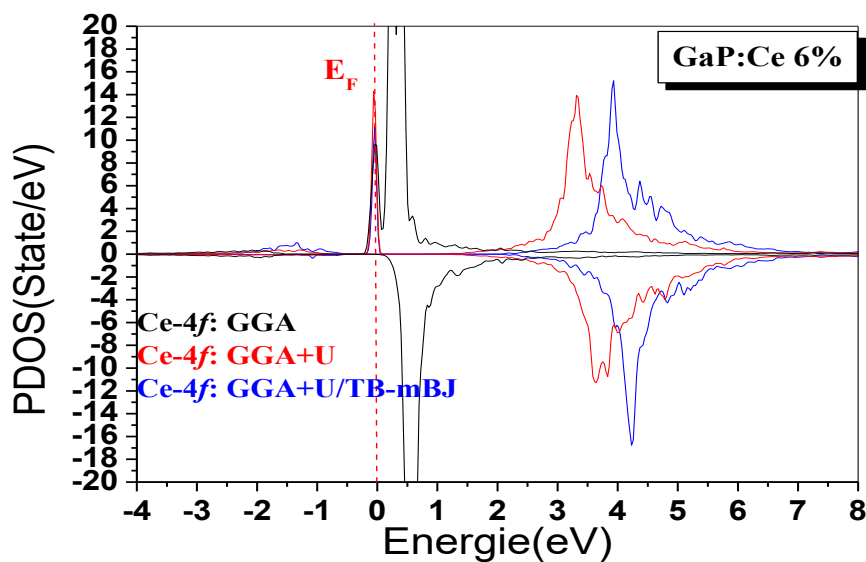


Figure IV-12 : Densités d'états partielle d'états f pour $\text{Ga}_{0.9375}\text{Ce}_{0.0625}\text{P}$ obtenue par l'approximation GGA, GGA +U et GGA +U /TB-mBJ.

L'analyse des courbes de densité totale (TDOS) et de densité partielle des états (PDOS) montre clairement que le matériau présente une différence notable entre les canaux de spin majoritaire (*up*) et minoritaire (*down*) à proximité du niveau de Fermi. Cette asymétrie traduit une polarisation de spin marquée, à l'origine du comportement magnétique observé dans le matériau. De plus, l'examen détaillé des PDOS révèle l'origine électronique de ce magnétisme : les états 4f du cérium (Ce) présentent une contribution dominante près du niveau de Fermi, indiquant qu'ils jouent un rôle essentiel dans l'établissement des propriétés magnétiques du système. Cette observation met en évidence l'importance des électrons 4f du Ce dans la formation du moment magnétique global.

Le moment magnétique total et atomique obtenus pour les deux alliages sont résumés dans le tableau IV-3. L'analyse de ces résultats montre que les propriétés magnétiques du GaP dopé au cérium (Ce) résultent d'une interaction complexe entre les contributions magnétiques du cérium (Ce), du gallium (Ga) et du phosphore (P), le cérium exerçant une influence dominante. Les moments magnétiques atomiques du Ce, évalués à $0.9038 \mu_B$ et $0.906 \mu_B$, sont nettement supérieurs à ceux des autres éléments Ga et P, confirmant que les atomes de Ce constituent la principale source du magnétisme observée dans ces alliages. Cette observation est cohérente avec la présence d'orbitales 4f partiellement remplies des ions Ce^{3+} , responsables de la formation de moments magnétiques localisés. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en Ce s'accompagne d'une hausse du moment magnétique total, indiquant qu'une teneur plus élevée en Ce renforce les propriétés magnétiques globales du matériau.

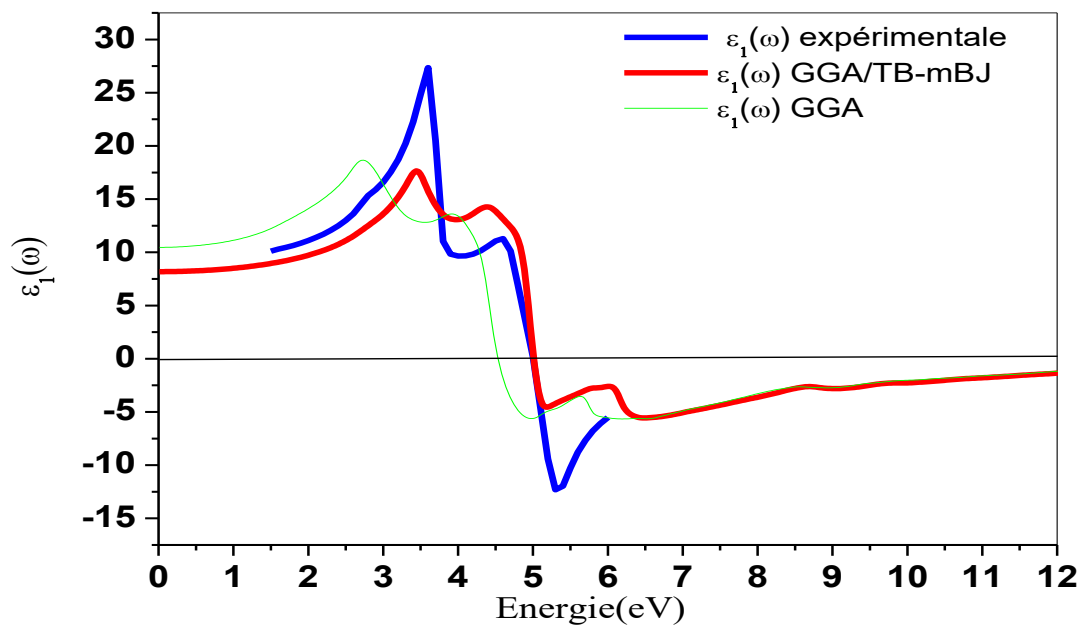
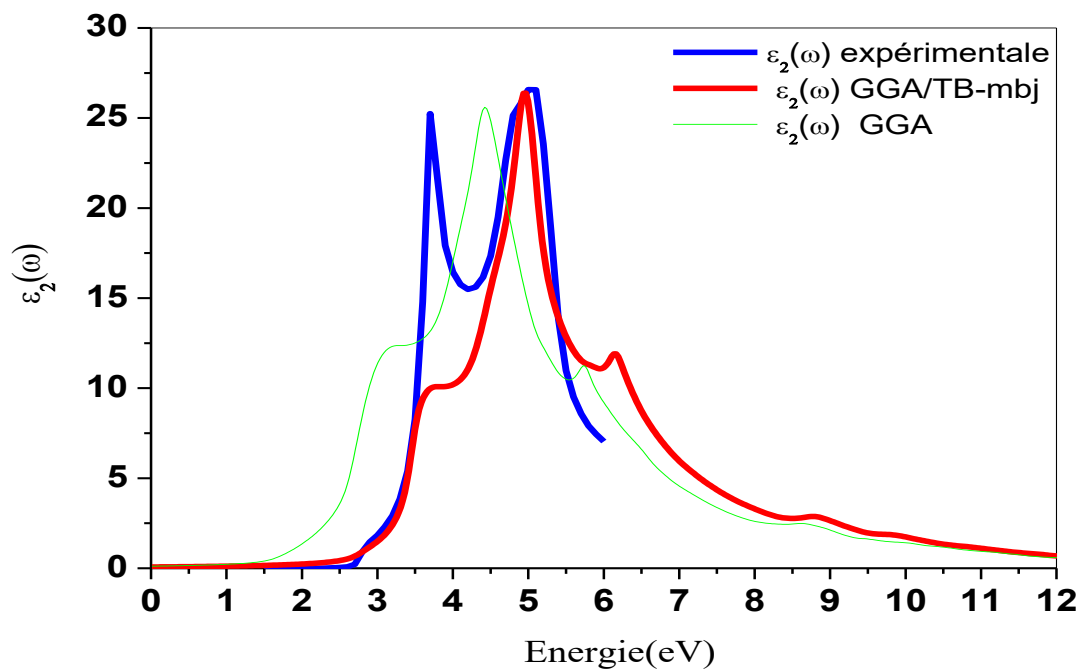
	M_{Ga}	M_{Ce}	M_P	M_{int}	M_{tot}
GaP:Ce3.12%	0.00024	0.9038	-0.00417	0.108	1.00009
GaP: Ce 6.25%	0.00012	0.906	-0.00123	0.211	1,11589

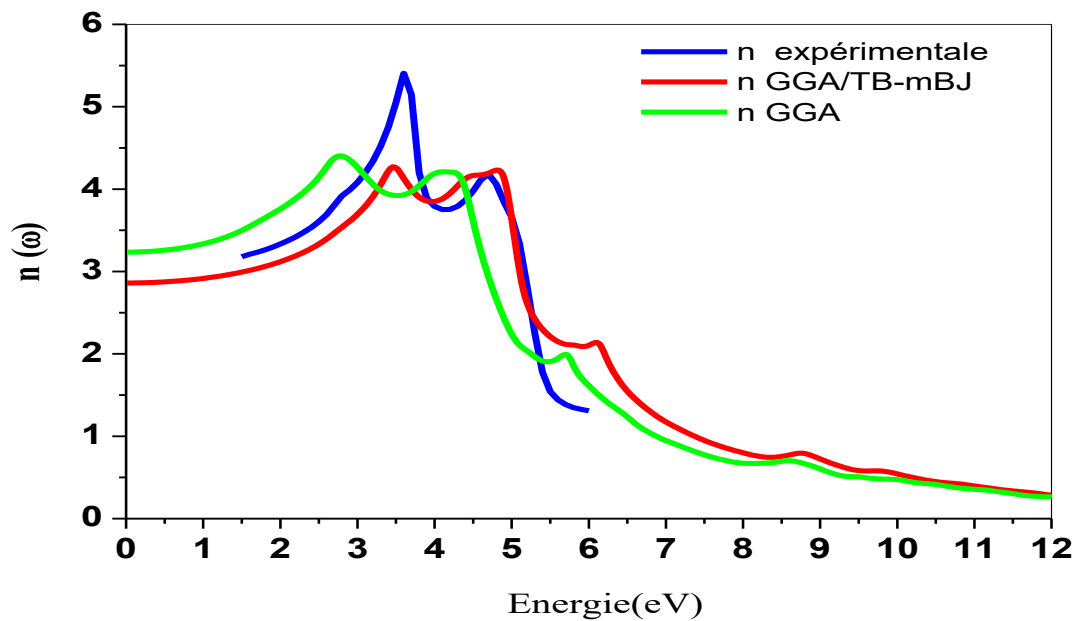
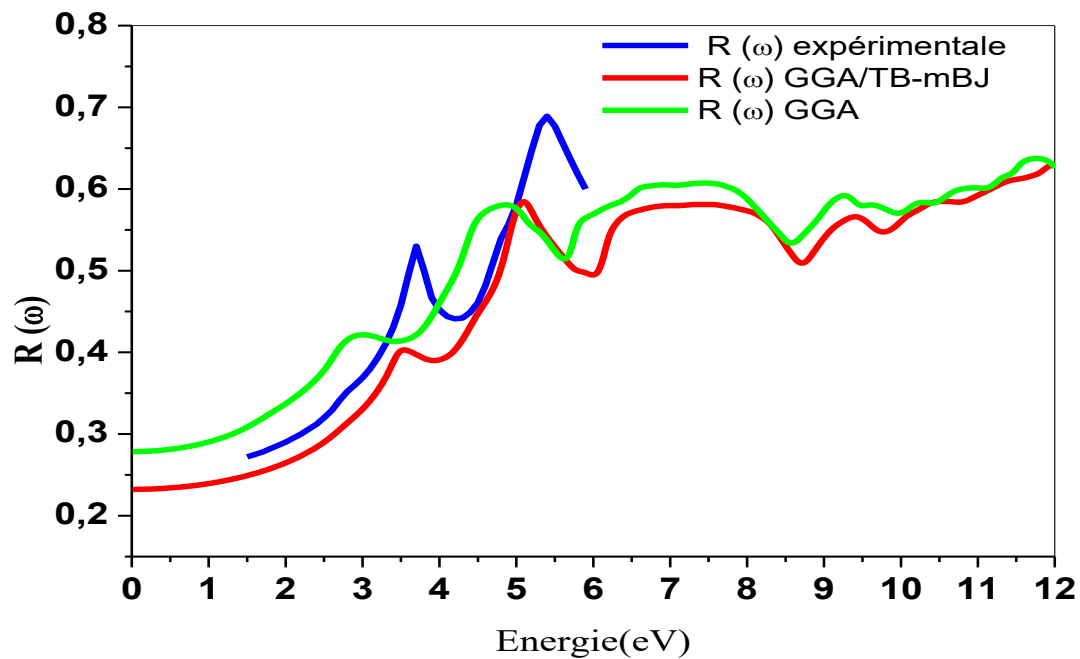
Tableau IV- 3 : Moment magnétique total et atomique calculés (μ_B) des trois alliages à l'aide de GGA+U /TB-mBJ.

IV 4 Propriétés optiques

Après avoir examiné en détail les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du GaP dopé au cérium, il est désormais pertinent d'étudier ses propriétés optiques afin de mieux comprendre son comportement sous excitation lumineuse. Les caractéristiques optiques d'un matériau sont étroitement liées à sa structure de bande électronique et à la distribution de la densité d'états, car elles déterminent la manière dont le matériau interagit avec le rayonnement électromagnétique.

L'analyse des deux parties de la fonction diélectrique, du coefficient d'absorption, la réflectivité et la conductivité optique fournit des informations essentielles sur la réponse électronique du système aux photons incidents. Ces paramètres permettent d'évaluer le potentiel du GaP dopé au Ce pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques, photoniques et énergétiques. Cette partie est donc consacrée à la description et à l'interprétation des principales propriétés optiques du matériau étudié, sur la base des calculs *ab initio* réalisés à partir des résultats électroniques précédemment obtenus. Nous commençons par résumer les propriétés optiques de base du GaP pur. Dans les figures IV-13, 14, 15, 16 et 17 nous représentons les résultats obtenus par la méthode GGA et TB-mbj et nous avons fait une petite comparaison avec les résultats expérimental obtenu par D. E. Aspnes and Al [35]. Les valeurs expérimentales sont données dans l'intervalle de 1.5 eV à 6 eV, alors que nos résultats de calcul sont effectués dans la gamme d'énergie de 0 eV à 12 eV. D'une manière générale, on observe clairement que les résultats obtenus avec TB-mbj sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [35], ce qui montre que la méthode GGA/TB-mbj fournit des résultats plus proches de l'expérience. C'est la raison pour laquelle nous avons généralisé l'utilisation de cette méthode pour les matériaux GaP : Ce 3.125% et 6.25%.

Figure IV-13 : Partie Réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ pour le GaP pur.Figure IV-14 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour le GaP pur.

Figure IV-15 : Indice de réfraction $n(\omega)$ pour le GaP pur.Figure IV-16 : Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ pour le GaP pur.

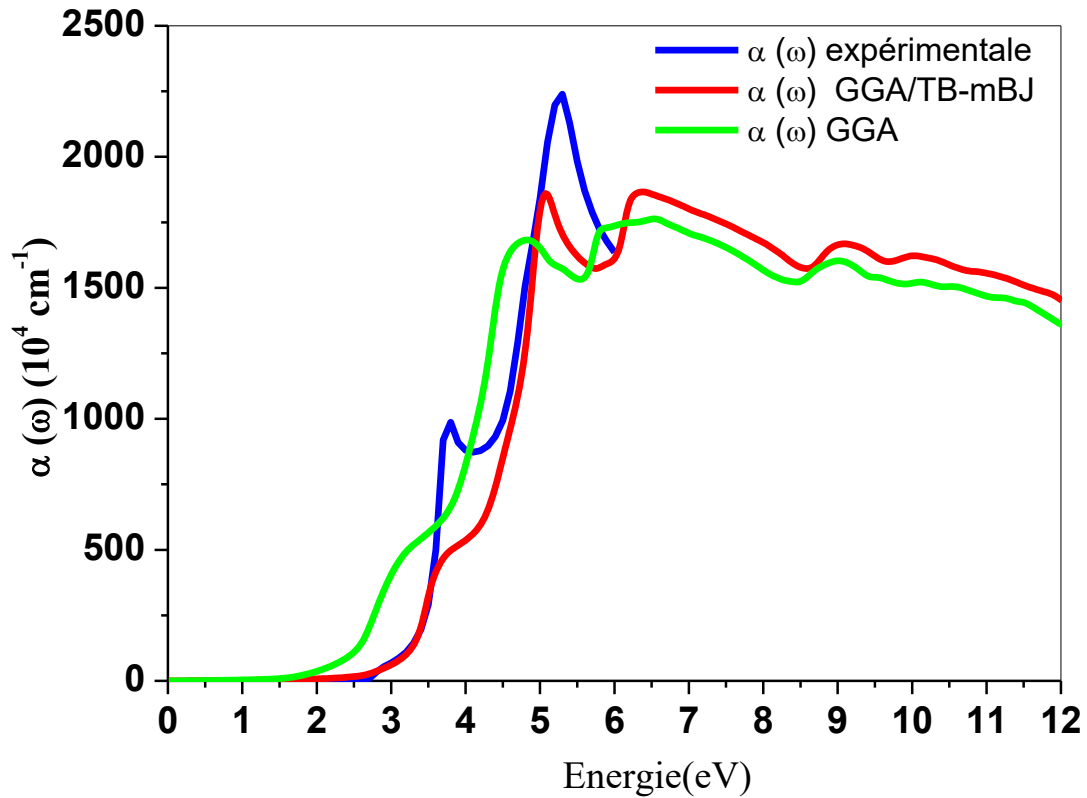


Figure IV-17 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le GaP pur.

L'étude des propriétés optiques d'un matériau repose essentiellement sur le calcul de sa fonction diélectrique, celle-ci constituant la base de l'ensemble des caractéristiques optoélectroniques. Lorsqu'un rayonnement lumineux interagit avec un milieu condensé, il provoque une polarisation du matériau, accompagnée d'un déplacement des électrons, à l'origine de divers phénomènes optiques bien connus tels que l'absorption, la réflexion ou la réfraction. Ainsi, l'ensemble des paramètres optiques tels que : le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction peuvent être déduits à partir de la fonction diélectrique, exprimée selon la relation IV-2

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

IV-2

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de GaP : Ce (0%, 3.125% et 6.25%) par les trois approximations sont tracés sur la figure (IV-18).

Les figures IV-19 et IV-20 montrent les spectres $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour le GaP pur et le GaP dopé au Ce, sur une plage d'énergie allant de 0 à 12 eV en utilisant la méthode GGA+U\TB-mBJ. Le paramètre statique $\epsilon_1(0)$, correspondant à la valeur de la partie réelle de la fonction diélectrique à l'énergie nulle, revêt une importance particulière, car il dépend fortement de la bande interdite et constitue l'élément électronique de la constante diélectrique statique et il représente une donnée essentielle pour le calcul de l'indice de réfraction statique $n(0)$. La figure IV-19 indique les sections positives et négatives de la partie réelle de la fonction diélectrique. La moitié positive est liée à la propagation, tandis que la moitié négative est liée à l'absorption des ondes électromagnétiques. A partir de cette figure, les valeurs de $\epsilon_1(0)$ obtenues sont respectivement de 7.78, 8.52 et 8.79 pour des concentrations en GaP : Ce de 0 %, 3.125% et 6,25 %. Cette augmentation progressive de $\epsilon_1(0)$ avec la concentration en cérium indique que l'incorporation d'atomes de Ce renforce la polarisabilité du réseau cristallin du GaP traduisant une meilleure réponse du matériau au champ électrique incident. Cette observation correspond bien aux résultats des propriétés électroniques, car la bande interdite calculée est la plus élevée pour GaP pur. Ce résultat est également conforme aux critères de Penn selon lesquels la valeur de la bande interdite est inversement liée au constant diélectrique statique comme indique la prédiction de la relation [36] :

$$\epsilon_1(0) \approx (\hbar\omega / E_g)^2 + 1$$

Les principaux pics sont observés à 3.436 eV (valeur de 17.68 pour 0% de Ce), 3.33 eV (de 16.96 pour 3.125% dopé Ce) et 3.24 eV (de 16.88 pour 6.25% dopé en Ce). L'absorption d'un photon est liée à $\epsilon_2(\omega)$ et elle reflète les propriétés électroniques des matériaux cristallins, les spectres $\epsilon_2(\omega)$ du GaP pur et dopé (figure IV-21) montrent que la position du pic d'intensité maximale est autour de 4.85 eV. Bien que son intensité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopage en Ce. Ce comportement indique un déplacement des porteurs de charge des bandes remplies vers les bandes vides. À mesure que l'énergie augmente, $\epsilon_2(\omega)$ commence à diminuer et approcher de zéro pour des énergies supérieures à 13 eV.

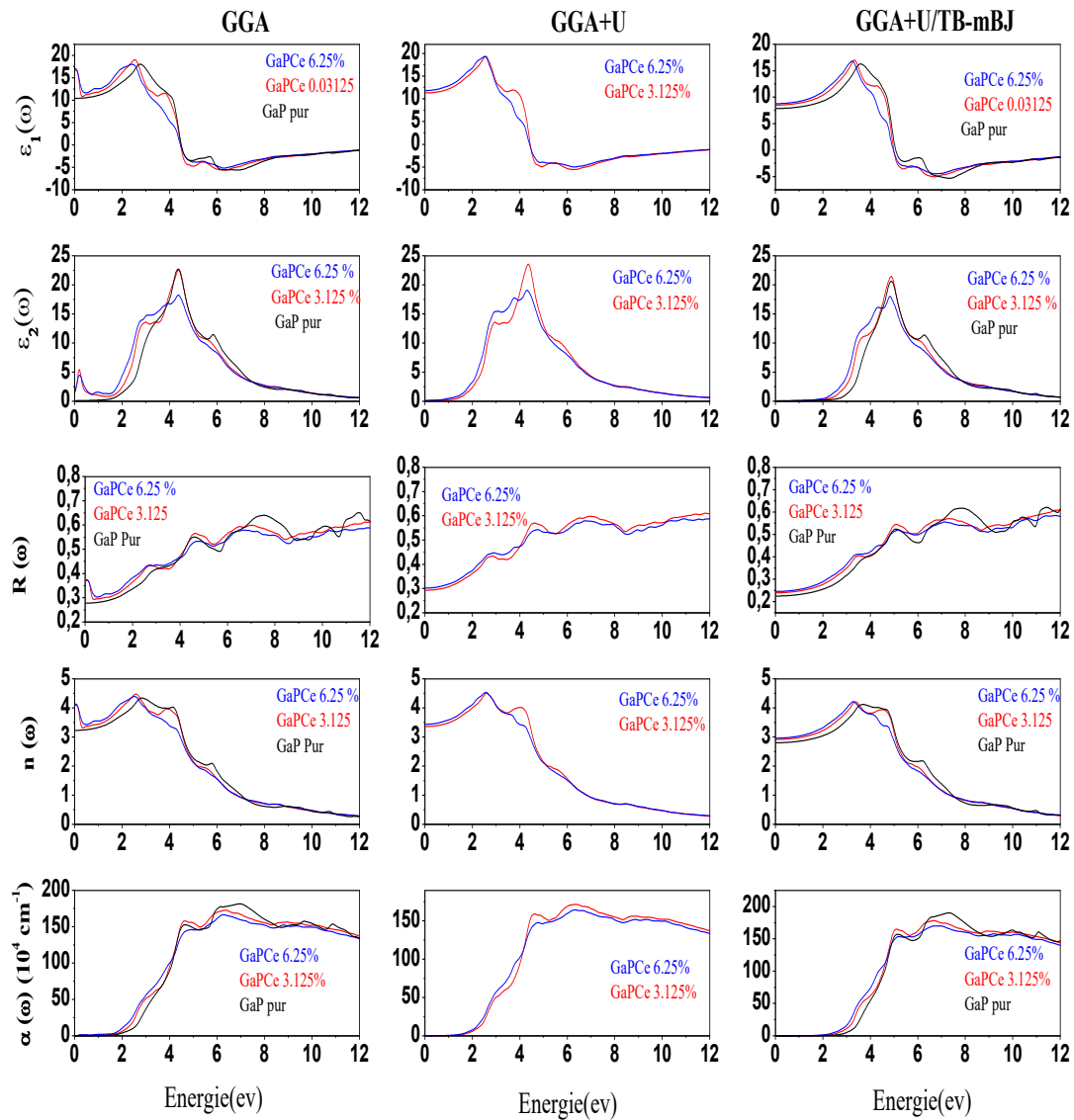


Figure IV-18 : Propriétés optiques du GaP : Ce (0%,0.0312%et0.625%) : fonctions diélectriques $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$, coefficient de réflectivité $R(\omega)$ et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ déduits par l'utilisation des trois approximations (GGA, GGA+U et GGA+U/TB-mBJ).

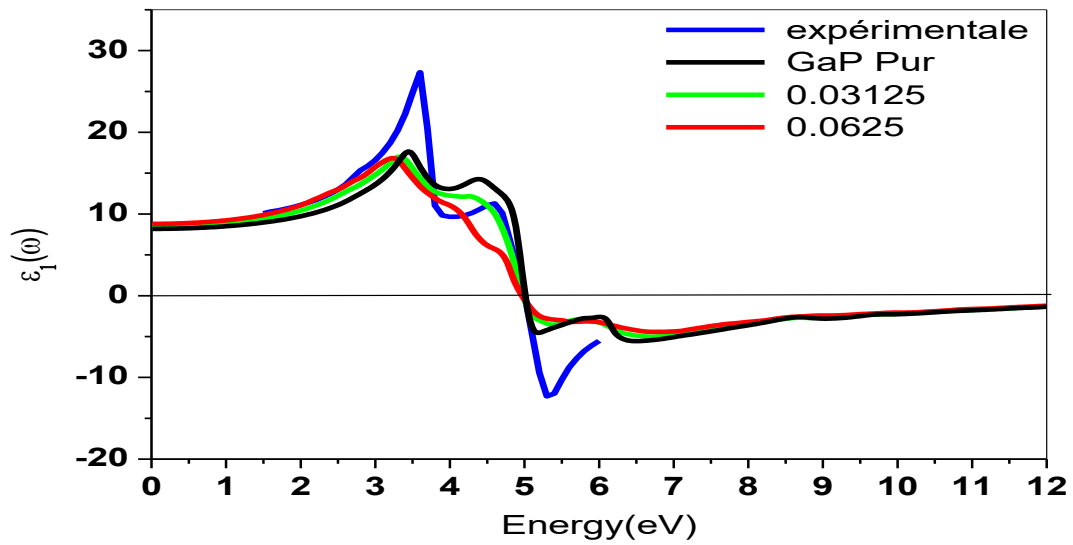


Figure IV-19 : La Partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ pour le GaP : Ce 0%,3.125%,6.25% comparée au spectre GaP expérimental.

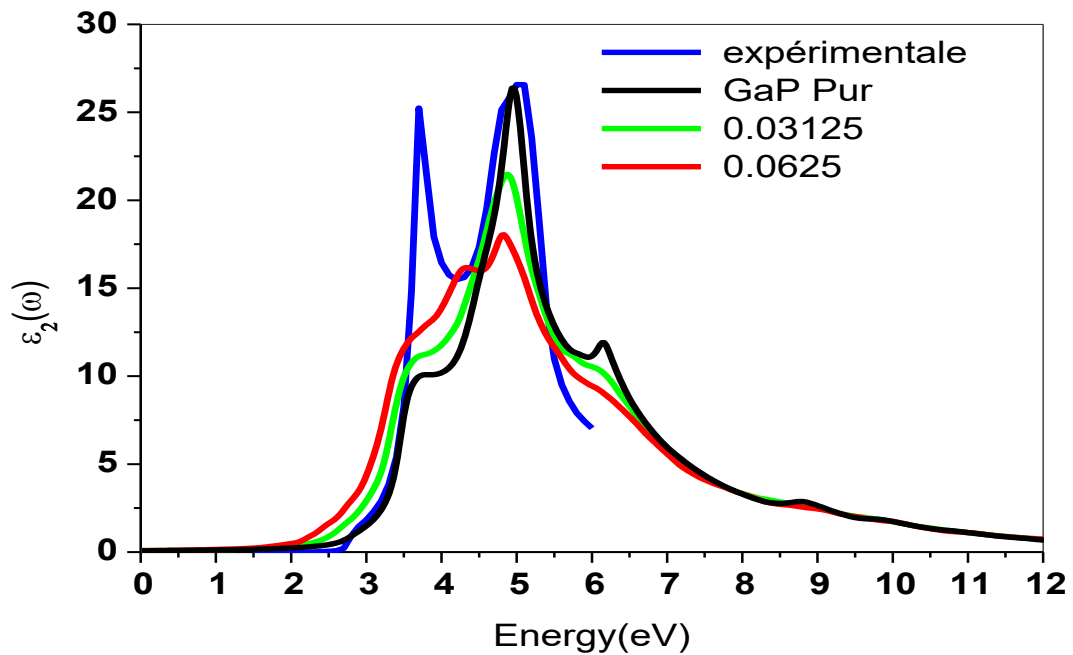


Figure IV-20 : La Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ pour le GaP : Ce 0%,3.125%,6.25% comparée au spectre GaP expérimental.

En utilisant les valeurs de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ ainsi que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ sont déterminés selon les relations données dans les références [37,38] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV-3}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2 \quad \text{IV-4}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV-5}$$

Une autre grandeur physique importante qui décrit les propriétés optiques d'un matériau particulier est son indice de réfraction (n). Une réduction de la vitesse de la lumière lorsqu'elle passe d'un milieu à un autre entraîne une augmentation de son indice de réfraction. Une tendance analogue à la partie réelle de la fonction diélectrique est observée dans le graphe de l'indice de réfraction, car celui-ci est dérivé de $\varepsilon_1(\omega)$. Les valeurs statiques de l'indice de réfraction pour GaP : Ce 0%, 3.125% et 6.25%, ont été calculées respectivement à 2.86, 2.92, et 2.96.

On sait également que les indices de réfraction sont inversement proportionnels à l'énergie du gap optique (énergie de la bande interdite), comme l'indique les prédictions du modèle de Wemple Domenico ou le modèle de Penn [36,39]. Ces résultats sont en bon accord avec ces modèles et montrent que pour GaP dopé Ce (0%, 3.125% et 6.25%), la valeur maximale de l'indice de réfraction est de ($n= 4.2$). Cette valeur indique que ce matériau est opaque (offrant une meilleure réflectivité) et se situe dans la région du visible.

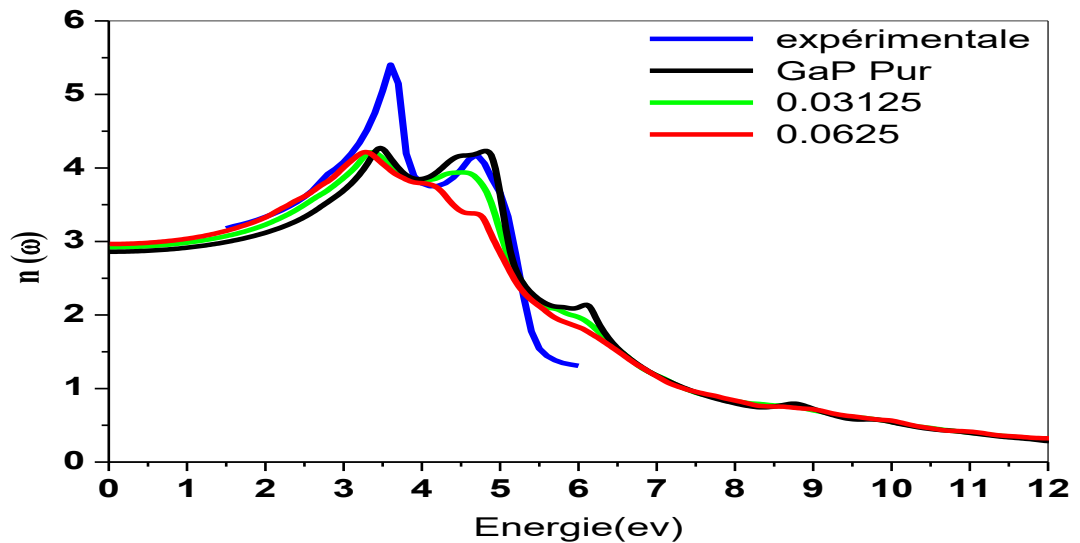


Figure IV-21 : Indice de réfraction $n(\omega)$ pour le GaP dopé Ce à 0%, 3.125%, 6.25% comparé au spectre expérimental.

La réflectivité permet d'évaluer si une substance peut être utilisée à des fins de blindage comme revêtement antireflet. Les graphiques de réflectivité optique présentés à la Figure IV-22 montrent que les valeurs statiques de la réflectivité sont de 0.2322, 0.2399 et 0.2456 pour 0%, 3.125% et 6.25% respectivement. Ces spectres montrent clairement que la réflectivité est minimale dans les régions d'infrarouge et dans la région du visible. Tandis que pour des énergies plus élevées, la réflectivité augmente et atteint des valeurs maximales dans la région de l'ultraviolet lointain. En outre, le graphe de réflectivité suggère le même comportement dans les régions UV proche, UV moyen et UV profond. On observe deux pics de réflectivité : le premier à 5.09eV, 5.07eV, et 5.12eV avec une valeur maximale de l'ordre de 0.586, 0.5478 et 0.518. Le deuxième se localise à 7.148 eV, 7.322eV et 7.13eV avec une valeur maximale de 0.85, 0.57 et 0.557 pour GaP : Ce 0%, 3.125% et 6.25% respectivement. Alors que la réflectivité maximale expérimentale est observée à 5.404eV avec une valeur maximale de 0.6901, ces résultats suggèrent que le GaP en structure zinc-blende est un excellent réflecteur dans la région UV.

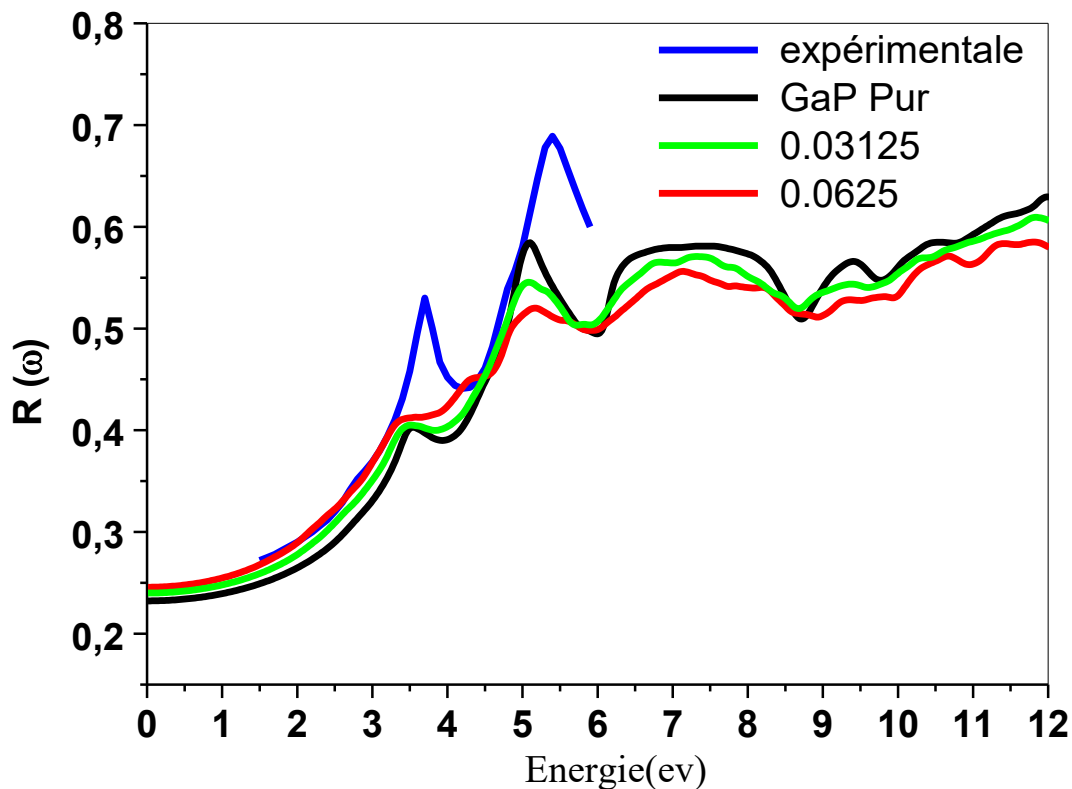


Figure IV-22 : Coefficient de réflectivité $R(\omega)$ pour le GaP : Ce (0%,3.125%,6.25% et GaP expérimental)

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est le paramètre optique fondamental qui calcule la quantité d'énergie absorbée par un matériau. On peut constater à partir du spectre du coefficient d'absorption présenté sur la figure IV-23 sur une gamme d'énergie s'étalant jusqu'à 12 eV, qu'il n'y a pas de pic net de $\alpha(\omega)$ dans l'infrarouge ni dans le visible. Cela implique que le GaP peut transmettre à la fois les rayons visibles et infrarouges. Le premier pic se trouve à 3.5 eV et le deuxième devient plus prononcé autour de 4.84 eV. Le seuil d'absorption observé correspond à l'énergie de la bande interdite optique, légèrement réduite par rapport à celle du GaP pur. Cette diminution indique un effet de dopage qui favorise l'absorption de photons de plus faible énergie, renforçant le potentiel du matériau pour des applications optoélectroniques telles que les photodétecteurs, les cellules solaires ou les émetteurs lumineux.

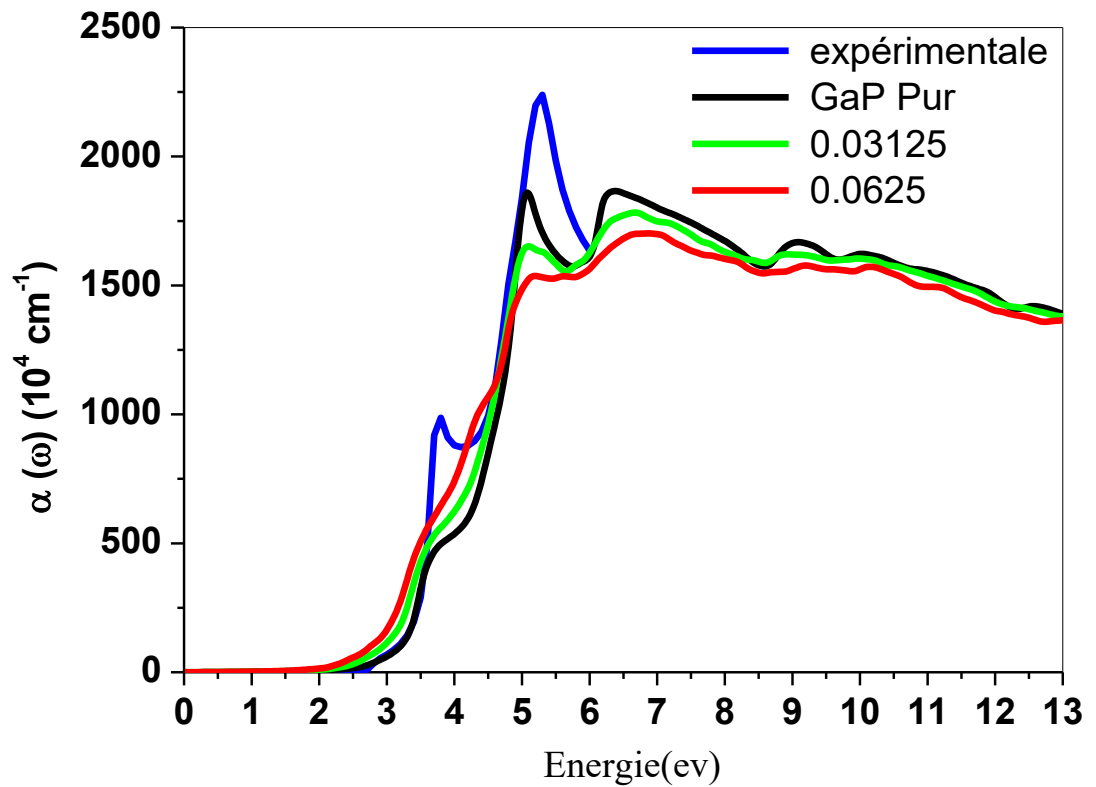


Figure IV-23 : Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour le GaP : Ce (0%,3.125%,6.25% et GaP expérimentale)

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de la concentration du dopage au cérium (Ce) sur les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques du composé GaP. L'ensemble des résultats obtenus met en évidence l'impact significatif du dopage au cérium du composé GaP sur ses propriétés. Le matériau conserve une structure stable tout en affichant une polarisation de spin marquée et une modification notable de la densité d'états près du niveau de Fermi. Le comportement ferromagnétique observé, associé à une réponse optique améliorée, confirme que le dopage au Ce confère au GaP un caractère de semi-conducteur magnétique prometteur pour les applications spintroniques et optoélectroniques de nouvelle génération.

Référence

- [1] Dimroth, F. : High-efficiency solar cells from III-V compound semi conductors. *Phys. Status Solidi C*. 3, 373 (2006).
- [2] Cotal, H., Fetzer, C., Boisvert, J., Kinsey, G., King, R., Hebert, P., Yoon, H., Karam, N.: III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* 2, 174 (2009).
- [3] Steigerwald, D., Rudaz, S., Liu, H., Kern, R.S., Götz, W., Fletcher, R.: III-V nitride semiconductors for high-performance blue and green light-emitting devices. *JOM*. 49,18(1997).
- [4] Brouckaert, J., Roelkens, G., Thourhout, D.V., Baets, R. : Thin-film III-V photodetectors integrated on silicon-on-insulator photonic ICs. *J. Lightwave Technol.* 25, 1053 (2007).
- [5] Paskov, P.P. : Refractive indices of InSb, InAs, GaSb, InAs_xSb_{1-x}, and In_{1-x}Ga_xSb : effects of free carriers. *J. Appl. Phys.* 81,1890 (1997).
- [6] Remiens, D., Pribetich, P., Kennis, P., Seguinot, C. : Microwave performance prediction of a III-V semiconductor electrooptic waveguide modulator. *Appl. Opt.* 26(1), 117–120 (1987).
- [7] Ohno, H. : Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*. 281, 951 (1998).
- [8] Schmidt, G., Ferrand, D., Molenkamp, L.W., Filip, A.T., van Wees, B.J. : Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Phys. Rev. B*. 62, R4790 (2000).
- [9] Zutic, I., Fabian, J., Sarma, S.D. : Spintronics: fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [10] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D. : Mn and other thermomagnetic impurities in GaN and other III-V semiconductors—perspective for spintronic applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19, 828 (2008).
- [11] OKBI Farid Thèse DE Doctorat en Sciences Université AmarTelidji – Laghouat (2018).

-
- [12] Nabi, I.U., Sirajuddeen, M.M.S. : Half metallic ferromagnetism in gallium and zinc doped chromium phosphide: first principles calculations. *Mater. Chem. Phys.* 203,65–72 (2018).
- [13] Haneef, M., Arif, S., Akbar, J., Malik, A.A. : Theoretical investigations of half-metallicity in Cr-substituted GaN, GaP, GaAs, GaSb material systems. *J. Electron. Mater.* 43,3169–3176 (2014).
- [14] Sirajuddeen, M.M.S., Sundareswari, M., Mohamed, I.R., Elavarasi, S.B., Nabi, I.U., Teli, N.A., Rahmathulla, S.S., Hussain, M.S. : A DFT+U study to report magnetic phase transition, electronic properties and half metallic ferromagnetism in palladium oxide using Hubbard method. *Mater. Chem. Phys.* 241, 122263 (2020).
- [15] Osafire, O.E., Azi, J.O. : Structural, electronic, elastic and mechanical properties of novel ZrMnAs half Heusler alloy from first principles. *Physica B : Cond. Mat.* 571,41–49 (2019).
- [16] Vleck, J.H.V., Frank, A. : The effect of second order zeeman terms on magnetic susceptibilities in the rare earth and iron groups. *Phys. Rev.* 34,1494–1496 (1929).
- [17] Vleck, J.H.V. : Quantum mechanics-the key to understanding magnetism. *Rev. Mod. Phys.* 50,181–189 (1978).
- [18] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Krieger, Malabar, (1986).
- [19] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, Berlin, (2004).
- [20] O. Madelung, *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series*, Springer, Berlin, (1982).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties”, Vienna University of Technology, Vienna Austria, (2001).
- [22] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* 136 : B, 864 (1964).

-
- [24] W. Kohn and L. J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” *Phys. Rev.* 140, A, 1133, (1965).
- [25] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401, (2009).
- [26] A. D. Becke and E.R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101, (2006).
- [27] T. Chanier, Thèse de doctorat, Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI. L’Université de Provence, (2014).
- [28] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [29] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Krieger, Malabar, (1986).
- [30] O. Madelung, *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Series*, Springer, Berlin, (1982).
- [31] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34 1071 (1986).
- [32] R. Ahmed et al. *Physica B* 403 1876–1881 (2008).
- [33] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, *J. Phys. : Condens. Matter* 12 5655 (2000).
- [34] Xuefeng Lu *Lettres de physique A* Volume 381, Numéro 35, 18 septembre, Pages 2986-2992 (2017).
- [35] D. E. Aspnes and A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, pp. 985 1009, jan (1983).
- [36] Penn, D.R. : Wave-number-dependent dielectric function of semi conductors. *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962).
- [37] Righi A., Bendahma, F., Labdelli, A., Mana, M., Khenata, R., Seddik, T., Ugure, G., Ahmed, W.: New CaRb NaZ (Z = Si and Ge) semiconductor compounds suitable for photovoltaic and thermoelectric devices. *Revista Mexicana De Física.* 71(011001), 1–12 (2025).
- [38] Ouerghui, W., Alkhalifah, M.S., Ben Abdallah, H.: DFT calculations on ZnO $_{1-x}$ compounds for optoelectronic applications. *J. Comput. Electron.* 20, 467–479 (2021).

[39] Khalid, S., Fahad, S., Khan, J., Sun, X., Khenata, R., Huang, W., Wang, S., Lu, G., Yang, Z., Omran, S.B., Rehman, S.U. : Understanding the structural, electronic and optical properties of CuXY_2 (X= Si, Ge, Y= P, As) : A DFT+ U approach. *Optik*. 221, 165212 (2020).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons entrepris une étude de type *ab initio* afin de comprendre l'effet du dopage des composés II-VI et III-V par des métaux de terres rares sur leurs propriétés physiques. L'objectif principal était d'explorer comment le dopage peut modifier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques de ces matériaux, dans la perspective d'améliorer leurs performances pour des applications en optoélectronique.

Notre travail s'est concentré sur le dopage de deux composés présentant un fort intérêt industriel et technologique : le ZnS et le GaP, largement utilisés dans des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques et les diodes laser, mais également prometteurs pour des applications spintroniques, notamment dans les domaines de l'informatique et du stockage de l'énergie.

Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé les approximations GGA, GGA+U (avec le paramètre de Hubbard U) et GGA+U/TB-mBJ.

Ce travail se divise en deux grandes parties : Dans la première, nous avons étudié l'effet du dopage du ZnS par le cérium (Ce) sur ses propriétés structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques. Les résultats montrent que le dopage par des ions Ce à différentes concentrations améliore significativement les propriétés du ZnS, le rendant particulièrement adapté à des applications optoélectroniques. Les propriétés optiques calculées indiquent que les systèmes dopés sont de bons candidats pour des applications dans les gammes du visible, de l'UV proche et même de l'infrarouge.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'effet du dopage du GaP par le cérium sur ses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques en fonction de la concentration x . Les résultats obtenus montrent que les deux systèmes étudiés sont stables dans la phase ferromagnétique et que le dopage améliore sensiblement leurs propriétés magnétiques et optiques.

Conclusion générale

Ainsi, ce travail démontre que le dopage par des métaux de terres rares constitue une voie prometteuse pour la conception de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées, destinés à des applications optoélectroniques. Cette étude ouvre également plusieurs perspectives, notamment l'exploration de l'effet du **co-dopage**, ainsi que l'analyse de l'incorporation d'éléments de terres rares sur le GaP à des concentrations plus élevées. L'objectif futur sera d'approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents et d'optimiser d'avantage les propriétés de ces matériaux.

Résumé

Dans cette étude, en utilisant les calculs DFT + U, nous examinons les propriétés structurelles, optiques et magnétiques du ZnS et GaP dopé au Ce, en mettant l'accent sur l'ingénierie de la bande interdite et l'induction d'états ferromagnétiques. Notre analyse théorique indique que le dopage au Ce modifie substantiellement la structure électronique du ZnS et GaP, réduisant la bande interdite du ZnS de 3,37 eV dans le matériau pur à 2,8 eV pour un niveau de dopage de 12 %. Cette réduction de la bande interdite est attribuée à la formation d'états localisés Ce-4f dans la bande interdite, permettant des transitions optiques sub-bandes interdites, comme le montre l'augmentation de l'absorption à la fois dans les spectres infrarouge et visible. Pour Le GaP l'incorporation de Ce introduit des états localisés dérivés de 4f proches du niveau de Fermi, conduisant à une réduction marquée de la bande interdite. De plus, l'incorporation d'ions Ce³⁺ introduit des états ferromagnétiques en raison des orbitales 4f partiellement remplies, rompant la symétrie temporelle et permettant des fonctionnalités dépendantes du spin. En contrôlant précisément le dopage au Ce, les propriétés optiques et magnétiques du ZnS peuvent être finement ajustées, ce qui en fait un matériau prometteur pour des applications avancées telles que les diodes électroluminescentes, les phosphores, les détecteurs infrarouges et les dispositifs spintroniques. Cette étude offre un examen complet des effets du dopage au Ce dans le ZnS et souligne son potentiel dans les technologies optoélectroniques et spintroniques de nouvelle génération.

Mots-clés ZnS dopés au Ce · GaP dopé au Ce · DFT Électronique Magnétique Ingénierie de la bande interdite · Gap direct et indirect · Propriétés optiques · États ferromagnétiques · Absorption infrarouge · Dispositif optoélectronique

Dans la thèse GGA+U/TB-mBJ signifie que on applique GGA+U plus TB-mBJ