

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

DEHOUBA IKRAM

THÈME

*Etude ab-initio de la possibilité d'incorporation des terres
rares dans les semi-conducteurs II-VI*

Soutenue le : 30 / 06 / 2019 devant le jury

Mr. BEKHCHI	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mr. N. BRAHMI	MCA	Examineur	Université de Tlemcen
Mr. B. RERBAL	MCB	Encadreur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2018 -2019

Remerciement

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des énergies Renouvelables (UMER) de l'Université de Tlemcen.

En commençant par remercier **Mr. Ghouti MERAD** professeur à l'université de Tlemcen et responsable de Master.

Mes remerciements vont aussi à mon encadreur **Mr. RERBAL Mohammed Benali**, pour son aide précieuse et pour le temps qu'il m'a consacré.

Mes remerciements aussi s'adressent à **Mr. BEKHCHI** et **Mr. BRAHMI** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciement vont aussi a les gents du laboratoire Les soldats invisibles : **BENAISSA Mohammed, Lassar Amina, Mr. Karim BENABADJI, Malika, Ammaria et Wahiba.**

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes parents, et mes sœurs, et tous mes ami(e)s proches, mes collègues du laboratoire, grâce aux quels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine.

Je dédie ce mémoire a

A mes parents,

Pour l'éducation et le grand amour dont ils nous ont entourés depuis naissance.

A mes sœurs :

Yamina, Bouchra, Farah et Amal.

A mes cousins et cousines.

A mes grands parents que dieu les préserve.

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
Chapitre I :	5
Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS.	5
<i>Introduction</i>	6
I. Définition de l'électronique et semi-conducteurs	6
I.1. c'est quoi l'électronique	6
I.2. Semi-conducteur	7
I.2.1. Types des semi-conducteurs	8
I.3. Le magnétisme	10
I.4. La Spintronique	11
I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	12
I.5.1. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI	13
I.6. Conclusion	13
I.7. Référence chapitre I :	14
Chapitre II :	16
Propriétés structurales du CdTe.	16
II. Introduction	17
II.1. Historique du matériau	17
II.2. Structure cristalline du CdTe	18
II.2.1. La structure Würtzite	19
II.2.2. La structure zinc blende	19
II.2.3. Application du CdTe	20
II.3. Propriétés électroniques du CdTe	21
II.3.1. Propriétés électriques	21
II.3.2. Propriétés magnétiques	22
II.4. Introduction aux terres rares	23
II.4.1. Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs dopés aux terres rares	25
II.4.2. CdTe dopé aux Fe, Co, Mn	26
II.5. Propriétés magnétiques du CdTe dopé Eu³⁺ +	27
II.6. Conclusion	28

II.7. Référence chapitre II :	28
Chapitre III :	31
La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » :	31
III. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	32
III.1. Introduction :	32
III.1.2. Equation de Schrödinger	32
III.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	33
III.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	34
III.3.2 Les équations de Kohn et Sham	35
III.4. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC)	36
III.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	36
III.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	36
III.4.2. Résolution des équations de Kohn-Sham	37
III.5. Codes de calculs utilisés	38
III.5.1. Vasp	38
III.5.2. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	38
III.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k	39
III.5.4. Densité d'états	40
III.5.5. Approximation des pseudopotentiels	40
III.5.6. Supercellule	42
III.8. Référence chapitre III :	43
Chapitre IV	45
Résultats et discussions.	45
IV.1. Introduction	46
IV.2. Détails de calcul	46
IV.3. Propriétés structurales et électroniques du composé CdTe	49
IV.3.1. Propriétés structurales du CdTe	49
IV.3.2. La densité de charge du CdTe	51
IV.4. Etude du CdTe dopé Eu	52
IV.4.1. Energie de formation	53
IV.4.2. Densités d'états électronique du $Cd_{1-x}Eu_xTe$ ainsi que $CdEu_xTe_{1-x}$	54
IV.5. Conclusions	60
IV.6. Référence chapitre IV :	60
Conclusion générale	62
Résumé :	64

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1. Semi-conducteur de type extrinsèque dopé n	9
Figure I.2. Semi-conducteur de type extrinsèque dopé P.....	9
Figure I.3. Magnétisme (ferromagnétique et antiferromagnétique).....	11
Figure I.4. Application de la Spintronique (MRAM, GMR, TMR).....	12

Chapitre II :

Figure II.1. Le tellure de cadmium photovoltaïque.....	18
Figure II.2. La structure Würtzite.....	19
Figure II.3. La structure Zinc blende.....	20
Figure II.4. Semi-conducteur II-VI.....	20
Figure II.5. Transitions électroniques entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction.....	21
Figure II.6. Terres rares dans le tableau périodique.....	24
Figure II.7. Europium.....	25

Chapitre III :

Figure III.1. Construction de la première Zone de Brillouin.....	40
Figure III.2. Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réel et du potentiel associé.....	41
Figure III.3. Système réel, la Supercellule qui le décrit.....	43

Chapitre IV :

Figure IV.1. Structure Zinc blende.....	46
Figure IV.2. Structure Würtzite.....	57

Figure IV.3. Variation de l'énergie totale en fonction d'Ecut.....	47
Figure IV.4. Variation de l'énergie en fonction de nombre des points spéciaux.....	48
Figure IV.5. La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase B3.....	49
Figure IV.6. Variation de l'énergie en fonction du c/a et en fonction de volume	50
Figure IV.7. La variation de l'énergie totale en fonction de volume des structures Zinc blende et Würtzite.....	51
Figure IV.8. Densité d'état électronique (DOS) du matériau CdTe pur.....	52
Figure IV.9. La Supercellule.....	53
Figure IV.10. Densité d'état électronique totale et partielles du $Cd_{1-x}Eu_xTe$	56
Figure IV.11. Densité d'état électronique totale et partielles du $CdEu_xTe_{1-x}$	59

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1. Propriétés électriques.....22

Chapitre IV :

Tableau IV.1. Paramètres structurales du CdTe phase Zinc blende.....50

Tableau IV.2. Paramètres structurales du CdTe phase Wurtzite.....51

Tableau IV.3. Les valeurs de l'énergie totale du Cd, Eu, Te, anion et cation.....53

Tableau IV.4. Les valeurs de l'énergie de Formation.....54

Tableau IV.5. Moments magnétiques total et des différents éléments du $Cd_{1-x}Eu_xTe$57

Tableau IV.6. Moments magnétiques total et des différents éléments du $CdEu_xTe_{1-x}$60

Introduction Générale

Introduction générale

Dans la plupart des domaines de la technologie moderne, les

perfectionnements dans le rendement et la rentabilité des systèmes sont souvent limités par les propriétés des matériaux disponibles. Les matériaux se subdivisent en deux classes : les isolants et les conducteurs. Cependant, vers 1833, Mr Faraday a remarqué qu'il existait des matériaux ne pouvant être classés dans aucune de ces deux catégories. [1]

A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois isolants et conducteurs, or leur propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous influence des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression.....), de la présence des impuretés, de la lumière, etc....En occupent une place intermédiaire entre les isolants et les conducteurs, ces matériaux ont été appelés semi-conducteurs.

En 1988, la mise en évidence expérimentale d'un transport électrique dépendant du spin dans les multicouches Fe/Cr était le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : la Spintronique (électronique de spin). L'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances.

Les deux effets principaux de la Spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des mémoires magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

Introduction générale

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) font actuellement l'objet de recherches actives en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Comprendre l'origine du magnétisme de ces matériaux se révèle crucial pour être en mesure de mieux contrôler et ajuster les paramètres expérimentaux pour les applications technologiques (électronique de spin) : ceci motive l'étude approfondie des propriétés microscopiques de tels systèmes, pour lesquels la simulation à l'échelle atomique se révèle particulièrement un outil de choix.

Les DMS de type II-VI forment une classe importante d'alliages dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment. Les composés ZnMnA et ZnCoA ($A=\text{S, Se, Te}$) sont des composés très étudiés depuis une vingtaine d'années.

D'une part, le dopage de type p des DMS II-VI est un challenge et le contrôle des interactions magnétiques par le dopage électrique pourrait aboutir à un DMS ferromagnétique à température ambiante. D'autre part, le succès de ces matériaux encourage l'extension des travaux vers l'incorporation d'éléments de terres rares comme l'ion d'euporium (Eu^{2+}), et ceci pour deux raisons :

- L' Eu^{2+} est capable d'exister en état divalent et ainsi il peut se substituer aux ions Mn^{2+} et Co^{2+} dans les DMS II-VI.
- L'orbitale f du Eu est à moitié pleine comme pour l'orbitale d du Mn.

Le but de ce sujet de Master sera de faire une étude *ab initio* des propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en utilisant le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Les résultats obtenus peuvent nous éclairer sur la possibilité d'incorporation de l'Eu dans le CdTe.

La présentation de notre travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants après avoir présenté l'introduction générale :

Dans le premier chapitre nous présenterons une généralité sur l'électronique et les semi-conducteurs et la Spintronique et une généralité sur les DMS et leurs applications.

Le deuxième chapitre, nous avons regroupé quelques propriétés générales de matériaux que nous avons étudié. Nous présentons ensuite les caractéristiques spécifiques de ces matériaux en insistant spécialement sur les propriétés magnétiques et particulièrement les propriétés physiques et électriques. Nous avons exposé également dans ce chapitre les différents dopants des matériaux.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, rappel le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de l'Approximation de la densité local (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Le quatrième chapitre, fera l'objet de l'étude des propriétés magnétiques de semi-conducteur CdTe.

Nous terminerons finalement par une conclusion générale.

Référence

[1] L. Pearce Williams. Experimental Researches in Electricity. Vols. 1 to 3. Michael Faraday. Dover, New York, 1965. vols. 1, 2 and 3. Science, 150(3696):598–599, 1965.

Chapitre I :

Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS.

Introduction

Dans ce chapitre nous faisons un rappel général sur l'électronique quelle est la base de la physique et les Semi-conducteurs, sont la notion de base de la structure étudiée. Dans un deuxième temps, nous présentons une définition des Semi-conducteurs magnétiques dilués et ont vas s'intéressée à des DMS à base des Semi-conducteurs II-VI.

I. Définition de l'électronique et semi-conducteurs

I.1. c'est quoi l'électronique

L'électronique est une branche de la physique appliquée, traitant de la mise en forme et de la gestion de signaux électriques comme support pour le stockage, le traitement et la transmission d'informations plus ou moins complexes (commandes, son, image, etc.).

L'électronique est une science technique, ou science de l'ingénieur, constituant l'une des branches les plus importantes de la physique appliquée, qui étudie et conçoit les structures effectuant des traitements de signaux électriques, c'est-à-dire de courants ou de tensions électriques, porteurs d'informations. Dans cette définition la notion de l'information est considérée dans le sens le plus large : elle désigne toute grandeur (physique, telle la température, le son ou la vitesse, ou abstraite, telle une image, un code...) qui peut évoluer en temps réel selon une loi inconnue à l'avance, ou plus souvent prévu à cet effet (calcul des équations booléennes).

Comme tous les automatismes, les systèmes électroniques sont souvent conçus en deux parties :

- l'une, opérative, gère les signaux de puissance porteurs d'énergie (courants forts).
- l'autre, informationnelle, gère les signaux porteurs d'information (courants faibles).

Dans les systèmes électroniques classiques traitant le monitoring des outils de performance bi-directionnelle d'information, celle-ci est codée par les tensions ou

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

les courants électriques. Les applications électroniques peuvent être divisées selon deux groupes distinct : le traitement de l'information et la commande. La première englobe les domaines tel que l'informatique, les télécommunications, les mesures, tandis que la seconde s'occupe de la gestion de l'information (elle donne des ordres pour ainsi dire), par exemple les microprocesseurs, les PIC, ou encore les moteurs pas à pas. Les applications de commande ont pour objet le contrôle du fonctionnement d'un système naturel ou technique. Un contrôle implique généralement la mesure d'un ou plusieurs paramètres contrôlés, sa comparaison avec le modèle ou la valeur souhaitée et, en cas d'erreur, la génération d'une consigne de correction (principe de contre réaction à la base de nombreux systèmes électroniques). Ainsi, un contrôle peut être vu comme une succession d'opérations de traitement du signal. [1]

1.2.Semi-conducteur

Corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Les semi-conducteurs sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des thyristors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur. La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèques (électrons et trous). La libération d'un électron de conduction, c'est-dire son passage de la bande de valence à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive. La formation d'une paire électron-trou est d'autant plus facile que le gap, différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, est faible. Les semi-conducteurs intrinsèques ont cette propriété caractéristique : l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité intrinsèque qui en résulte augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe pour un conducteur métallique. Un rayonnement électromagnétique peut également provoquer le passage d'un électron dans la bande de conduction (photoconduction). La semi-conduction extrinsèque est obtenue grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif), ce qui

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

augmente de beaucoup la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques. Les porteurs libres introduisent une bande d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n). [2]

1.2.1. Types des semi-conducteurs

- **Semi-conducteurs intrinsèques**

Un semi-conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^3 atomes de l'élément semi-conducteur).

- ***Semi-conducteurs extrinsèques***

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés. Il existe deux types des semi-conducteurs extrinsèques.

- ***Semi-conducteur extrinsèque type n***

Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n.[3]

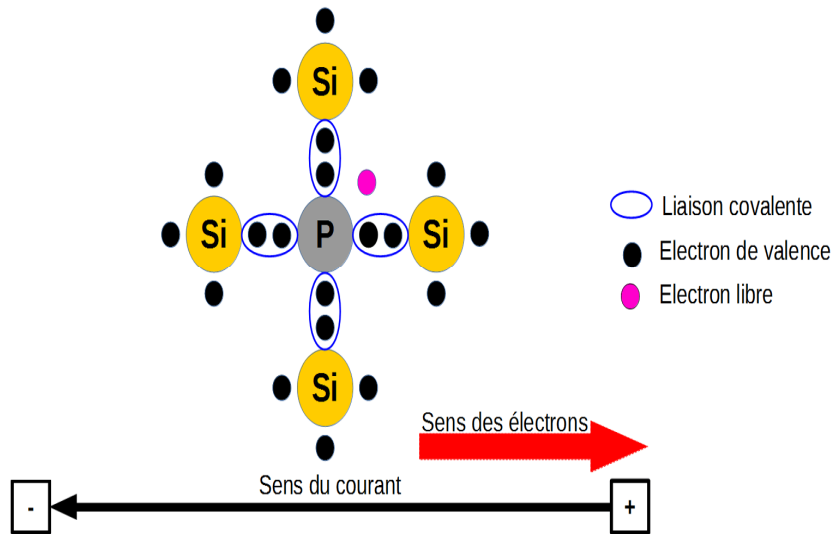


Figure I.1. Semi-conducteur de type extrinsèque dopé n. [4]

- *Semi-conducteur extrinsèque de type p*

Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Cet atome ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

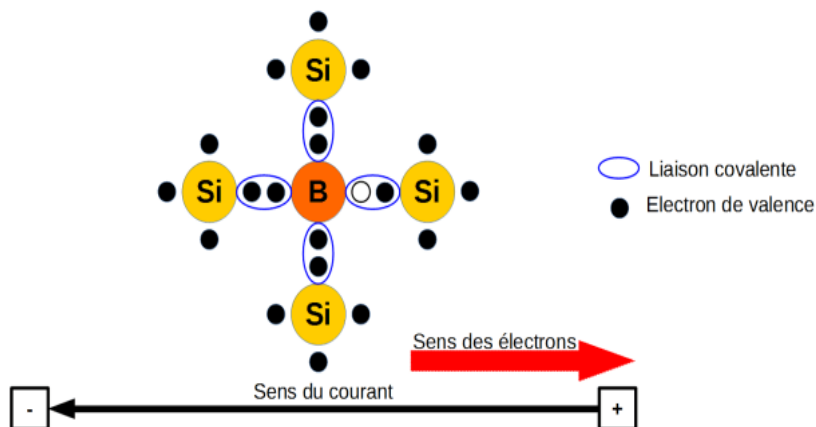


Figure I.2. Semi-conducteur de type extrinsèque dopé p. [5]

- *Semi-conducteur type II-VI*

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table

Périodique des éléments chimiques (tableau I). [6]

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2eV. [7][8]

1.3. Le magnétisme

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires fondamentales sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces. Tous les matériaux sont influencés, de manière plus ou moins complexe, par la présence d'un champ magnétique, et l'état magnétique d'un matériau dépend de sa température (et d'autres variables telles que la pression et le champ magnétique extérieur) de sorte qu'un matériau peut présenter différentes formes de magnétisme selon sa température. Les aimants permanents possèdent des moments magnétiques permanents à l'origine du ferromagnétisme. Cependant, la plupart des matériaux ne possèdent pas de moments permanents. Parmi ces derniers, certains sont attirés par la présence d'un champ magnétique (paramagnétisme) ; d'autres sont au contraire repoussés par celui-ci (diamagnétisme) ; d'autres encore ont une relation beaucoup plus complexe avec un champ magnétique appliqué (antiferromagnétisme).

Les substances qui sont affectées de façon négligeable par les champs magnétiques sont considérées comme étant des substances non-magnétiques, dites amagnétiques. [9]

- *Matériau Ferromagnétique*

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé.

Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle. Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation.

Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique. [10]

- **Matériau antiferromagnétique**

C'est une forme de magnétisme dans lequel les moments magnétiques des atomes voisins s'organisent de façon antiparallèle. Comme dans le cas du ferromagnétisme, il existe des matériaux qui en dessous d'une température critique manifeste un ordre magnétique. Ici, à cause de phénomène quantique, les atomes s'organisent de manière à former une alternance de moments magnétiques de sens opposés. Il en résulte que le matériau n'apparaît pas aimanté malgré l'ordre magnétique régnant en son sein. Le français Louis Néel a reçu le prix Nobel de Physique pour ses travaux sur l'antiferromagnétisme. [11]



Figure I.3. Magnétisme (ferromagnétique et antiferromagnétique). [12]

1.4. La Spintronique

L'électronique classique guide les électrons en exerçant une force sur leurs charges. L'électronique de spin guide les électrons en agissant leur spin. Dans un matériau non-magnétique (matériaux, isolants, semi-conducteurs) le nombre d'électron de spin « up » et spin « down » est le même. Dans un matériau magnétique le nombre de spin est différent, ce qui fait apparaître un moment magnétique macroscopique non nul. Cette asymétrie de spin des porteurs est la première notion de base de « Spintronique ».

On peut considérer que les deux espaces électroniques (spin up et down) conduisent un courant en parallèle, l'approximation Mutt c'est la deuxième notion de la Spintronique.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

La Spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magnétorésistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnétoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

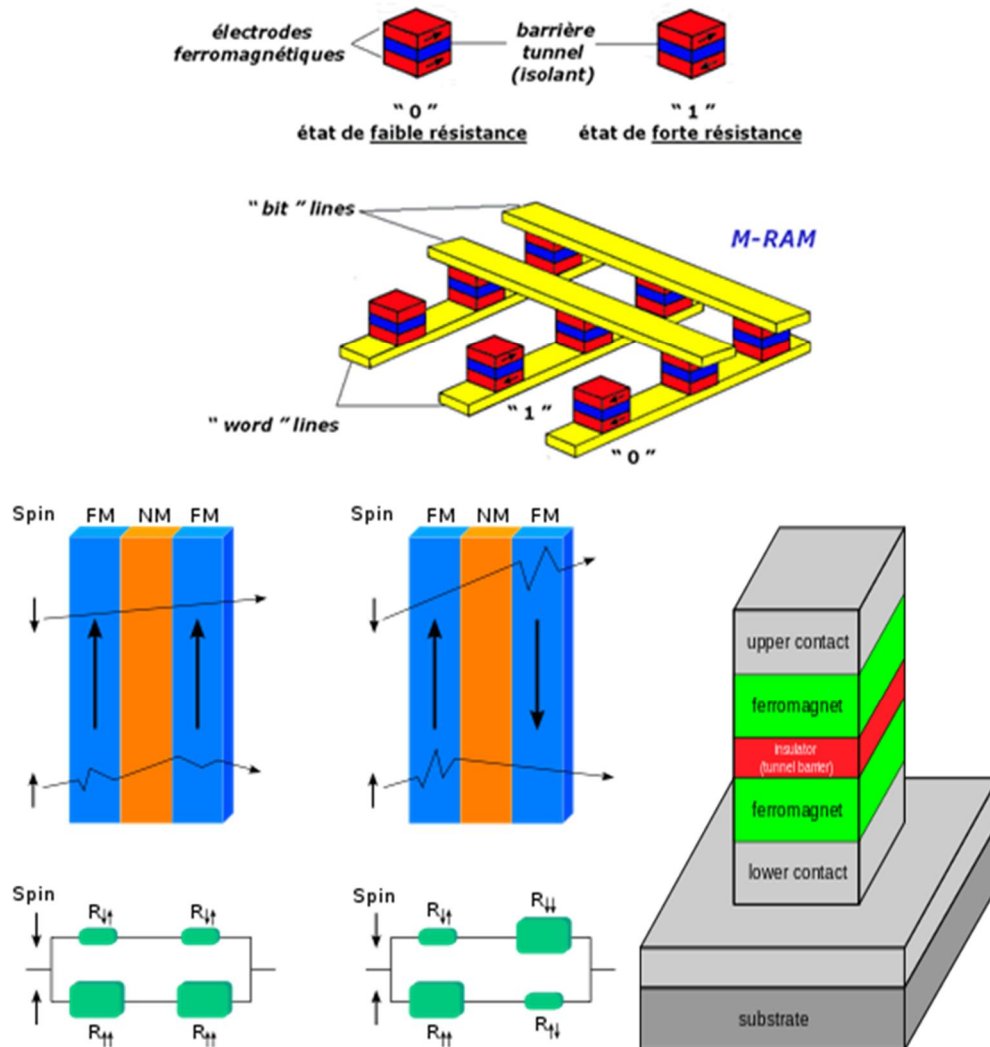


Figure I.4. Application de la Spintronique (MRAM, GMR, TMR). [13] [14]

[15]

I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Au-delà des MRAM, la croissance et l'étude d'hétéro-structures semi-conductrices intégrant des matériaux magnétiques représentent un axe de recherche plus exploratoire qui amènera une nouvelle génération de composants électroniques. La Spintronique dans les semi-conducteurs à plusieurs intérêts : les possibilités de moduler le nombre de porteurs, le couplage avec l'optique, un temps de vie du spin

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

plus long que dans les métaux, et donc l'avantage d'une propagation de l'information du spin sur de plus grandes distances.

En plus un seul composant pourrait combiner la détection de l'information (stockage dans une mémoire MRAM), son traitement (par manipulation des spins) et sa transmission (du magnétique vers optique). [16] [17] [18]

Un semi-conducteur magnétique dilué est un semi-conducteur dans lequel une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte est substitué par des atomes portant un moment magnétique. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

1.5.1. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Les semi-conducteurs II-VI forment une classe très importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et magnétique peuvent être contrôlé indépendamment. Ces derniers ont été connus pour la difficulté ou l'impossibilité de les doper.

Les DMS II-VI, particulièrement tellurure et sélénure, dopés au Manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces derniers sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci résulte un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Actuellement, les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (puits quantiques, diode p-i-n). Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins. [19]

1.6. Conclusion

On peut conclure que Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), sont sous le feu des projecteurs de la communauté scientifique depuis les années 90. L'intérêt pour ces matériaux (DMS) est stimulé par leurs applications dans la Spintronique (électronique de spin). En effet, le couplage semi-conducteur/ ferromagnétique nous laisse envisager un potentiel en Spintronique et les applications seraient assez variées.

I.7.Référence chapitre I :

- [1] J.A.N Lee, Frederico Faggin , sur computer.org, consulté le 21 août 2018.
- [2] futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-semi-conducteur-3875/
- [3] H. Mathieu. «Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques», Dunod, Paris.
- [4] licence-eea.fr/semi-conducteurs/.
- [5] licence-eea.fr/semi-conducteurs/.
- [6] Vincent HUARD, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2000).
- [7],[8] Jonathan Coulombe, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000). /Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris (1999).
- [9] Chris Rees, Magnets and Magnetism: A Brief History, Polaris Magnets, 8 janvier 2015.
- [10] futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-ferromagnetique-2080/.
- [11] futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-antiferromagnetisme-4731/.
- [12] H. Alloul, C. Hermann, H.J.Schulz!: «!Physique des électrons dans les solides!», Cours de l'Ecole Polytechnique.
- [13] Europhysics News (2003) Vol. 34 No. 6.
- [14] usinenouvelle.com,27 novembre 1997 (consulté le 23 novembre 2016).
- [15] M. Julliere, « Tunneling between ferromagnetic films », Phys. Lett., vol. 54A, 1975, p. 225-226.
- [16] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2008, 2e éd., 1340.
- [17] D. d. awschaom and j. kikkawa, « Electron spin and optical coherence in semiconductors ». Physics Today, 33, (1999).
- [18] D. d. awshalom and n. sarmath, « Optical manipulation, transport and storage of spin coherence in semiconductors ». Spinger, (2002), 147.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs et l'électronique et DMS

[19] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Diel, Y.M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells.

C *hapitre II :*

Propriétés structurales du CdTe.

II. Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du

Spectre de la lumière.

Ils luminescent dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible. [1]

II.1.Historique du matériau

Il est utilisé dans les systèmes photovoltaïques et dans les fenêtres de cadmium est disponible commercialement sous forme de cristaux. [2]

Le photovoltaïque au tellure de cadmium (CdTe) est une technologie photovoltaïque (PV) basée sur l'utilisation du tellure de cadmium, une couche mince de semi-conducteurs conçue pour absorber et convertir la lumière solaire en électricité. Le tellure de cadmium PV est la seule technologie à couches minces à moindre coût que les cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin dans les systèmes à plusieurs kilowatts. [3]

Sur la base du cycle de vie, le CdTe PV présente la plus faible empreinte carbone, la plus faible consommation d'eau et le plus court délai de récupération énergétique de toutes les technologies solaires. Le temps de retour énergétique de moins de un an de CdTe permet des réductions de carbone plus rapides sans déficits énergétiques à court terme.

Le photovoltaïque CdTe est utilisé dans certaines des plus grandes centrales photovoltaïques au monde, telles que la ferme solaire Topaz. Avec une part de 5,1% de la production photovoltaïque mondiale, la technologie CdTe représentait plus de la

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

moitié du marché des couches minces en 2013. La société First Solar, basée à Tempe, en Arizona, est un important fabricant de technologie CdTe.

CdTe est connu également pour être le substrat parfait pour l'épitaxie des couches CdHgTe, détecteur IR couvrant un large domaine de détection.

Les tellures de cadmium sont utilisés pour mener des études physiques fondamentales Grâce à deux particularités qui les rendent plus sensibles aux perturbations extérieures :

- l'énergie de liaison de l'exciton et sa force d'oscillateur sont grandes, ce qui permet des études optiques fines.
- On peut insérer des éléments dans la matrice sans induire de changement électrique, tel que Zn, Mn, Mg et Hg.



Figure II.1. Le tellure de cadmium photovoltaïque. [4]

II.2. Structure cristalline du CdTe

C'est l'un des matériaux binaires qui cristallisent dans la structure cubique zinc blende, Les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

cubiques à faces Centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. La différence du paramètre de maille entre CdTe ($a=6.4\text{\AA}$).

Le semi-conducteur CdTe peut cristalliser dans deux structures différentes : la structure cubique «sphalérite» et la structure hexagonale «Wurtzite» La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. On peut assister, sous certaines conditions, à des transitions de l'une à l'autre ou à l'existence des deux structures en même temps. [5]

II.2.1. La structure Wurtzite

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions $(0,0,0)$ et $(1/3,1/3,1/2)$ et les atomes du groupe VI occupent les sites $(0,0,u)$ et $(1/3,2/3,1/2+u)$, avec $u=3/8$ Expérimentalement, un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est $p6_3mc$. [5]

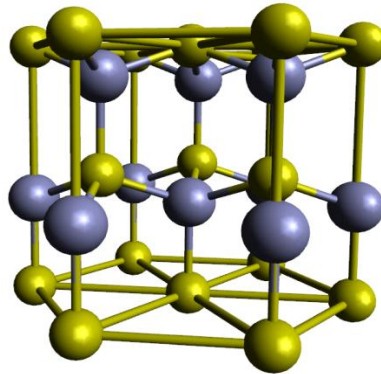


Figure II.2. La structure Wurtzite. [6]

II.2.2. La structure zinc blende

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II: $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du groupe VI: $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre type, placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est appelée de type blende de zinc, référence à la cristallisation de ZnS. Le groupe d'espace est $F-4_3m$. [5]

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

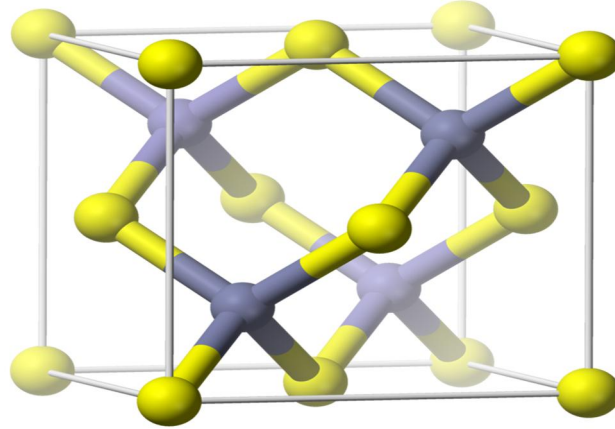


Figure II.3. La structure zinc blende. [7]

❖ Pourquoi utiliser CdTe ?

Les semi-conducteurs II-VI sont composés d'un élément de la 12^{ème} colonne (Zn, Cd, ou Hg) et d'un élément de la 16^{ème} colonne (O, S, Se, ou Te) de la table périodique des éléments selon l'IUPAC.

Notre travail basé sur le CdTe. Ce matériau semi-conducteur offre la particularité d'être le seul membre de la famille II-VI qui peut :

Présenter les deux types de la conductivité électrique n et p. [10] F. A. Sellim, V. Swaminathan, F. A. Karoger, *Physic. Stat. Sol.*, A29, 465, (1975).

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Figure II.4. Semi-conducteur II-VI. [8]

II.2.3. Application du CdTe

Le CdTe est utilisé pour de nombreuses applications, dont :

- cellules photovoltaïques à couches minces (construites sur le principe de la PIN), développé depuis les années 1960, ce type de cellule présente des avantages (prix inférieur) et des inconvénients (utilisation de matériaux rares et à la toxicité potentiellement élevée) par rapport aux cellules à base de silicium.
- optique (pour ses propriétés dans l'infrarouge notamment).

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

- les systèmes de détection infrarouge (HgCdTe).
- la détection de rayonnement ionisants (CdTe:Cl, CdZnTe) (spectrométrie et imagerie des rayons X et gamma).
- modulateurs électro-optiques.
- « étiquettes moléculaires » en biologie médicale : des nanoparticules fluorescentes constituées de semi-conducteurs à base de cadmium brillent lorsqu'elles sont frappées par une certaine lumière. Elles sont en train de devenir un outil standard de laboratoire pour étudier le comportement moléculaire de cellules vivantes ou marquer certaines cellules. [9]

II.3. Propriétés électroniques du CdTe

II.3.1. Propriétés électriques

CdTe est un semi-conducteur à gap direct, sa structure de bande, lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction. Il présente une large bande interdite, d'environ 1.51eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'infrarouge. L'incorporation de zinc donne à l'énergie de la bande interdite une variation linéaire en fonction de la concentration. [10]

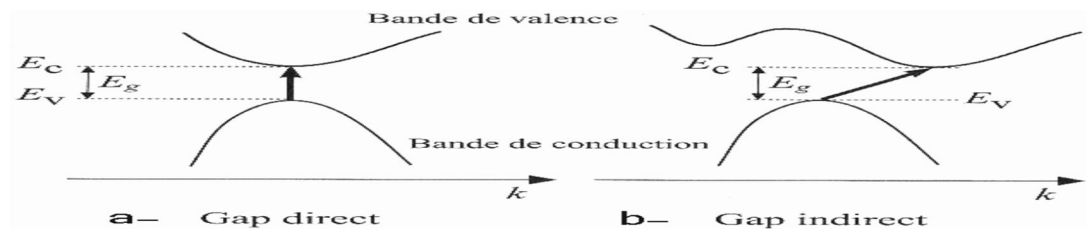


Figure II.5. Transitions électroniques entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction.

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

Propriétés Electriques		
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Largeur du gap (à 2°K)	E_g (eV)	1.606
Largeur du gap (à 300°K)	E_g (eV)	1.50 ± 0.02
Dépendance d' E_g avec la température	E_g (eV/deg.K)	$-5.6 \cdot 10^{-4}$
Mobilité maximale des électrons à (300°K)	μ_e ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$)	1200
Mobilité maximale des trous à (300°K)	μ_t ($cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$)	80
Durée de vie moyenne de porteurs minoritaires (e ou t).	τ (s)	10^{-6}
Masse effective des électrons	$m_{eff}(m_0)$	$0.096 m_0$
Masse effective des trous	$m_{eff}(m_0)$	$0.60 m_0$
Densité d'états dans la BC (à 300°K)	$N_c(cm^{-3})$	7.4×10^{18}
Densité d'états dans BV (à 300°K)	$N_v(cm^{-3})$	1.1×10^{19}
Vitesse thermique des électrons (à 300°K)	$V_e(cm \cdot S^{-1})$	3.7×10^7
Vitesse thermique des trous (à 300°K)	$V_t(cm \cdot S^{-1})$	1.5×10^7
Densité des porteurs intrinsèques (à 300°K)	$n_i(cm^{-3})$	6.9×10^5
Résistivité maximale pratique (à 300°K)	ρ ($\Omega \cdot cm$)	10^9
Résistivité théorique (à 300°K)	$P_{th}(\Omega \cdot cm)$	10^{11}

Tableau II.1. Propriétés Electriques.

II.3.2. Propriétés magnétiques

Le CdTe intrinsèque est un système non magnétique. Néanmoins, il peut le devenir en le dopant avec des métaux de transitions ou des terres rares. Plusieurs études ont été

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

faites dans ce sens utilisant différentes techniques dont la méthode Ab-initio ou la méthode de Monte Carlo. La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semi conducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau (Ferro) magnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est l'une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique.

II.4. Introduction aux terres rares

Les terres rares regroupent 17 métaux : le scandium, l'yttrium, et les quinze lanthanides (Lanthane, Cérium, Praséodyme, Néodyme, Prométhium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, et Lutécium). Contrairement à leur nom, ces métaux ne sont pas si rares : certains, comme le cérium, sont aussi répandus dans l'écorce terrestre que d'autres métaux plus usuels comme le cuivre. C'est un Suédois, Carl Axel Arrhenius, qui découvre le premier une terre rare dans une carrière près de Stockholm, en 1787. Mais il faudra attendre les années 1940 pour voir le développement de techniques d'extraction perfectionnées et la production de terres rares en grande quantité. Ces métaux sont devenus indispensables car ils sont utilisés dans des fabrications de haute technologie. On retrouve ainsi des terres rares dans les batteries de voitures électriques et hybrides, dans les LED, les puces de Smartphone, les écrans d'ordinateurs portables, les panneaux photovoltaïques, les éoliennes... L'industrie de la défense à elle aussi recourt aux terres rares dans la fabrication de capteurs de radars et sonars ou de systèmes d'armes et de ciblage. [11]

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	IB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIA
1																			
2	Li	Be																	
3	Na	Mg												Al					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn					
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh			
			* lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			** actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

terres
rares

Figure II.6. Terres rares dans le tableau périodique. [12]

❖ L'Europium Eu

L'europium est une terre rare principalement connue pour ses applications en phosphorescence au sein de divers composés. Il ne possède pas de rôle biologique connu. En 1890, Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran a obtenu une fraction concentrée de samarium et de gadolinium qui affichait des lignes spectrales n'appartenant à aucun des deux éléments. La découverte effective de l'europium est attribuée à Demarçay, chimiste qui eut l'intuition en 1896 que certains échantillons de samarium étaient contaminés par un élément alors inconnu. C'est également lui qui isola l'europium en 1901.

Métal argenté comme d'autres terres rares, l'europium s'oxyde facilement à l'air. Il est aussi inflammable entre 150 et 180 °C. Aussi dur que le plomb, cet élément est aussi assez ductile. Placé à 1,8 K sous une pression de 80 GPa, l'europium manifeste un comportement supraconducteur. Pauvre en neutrons, l'europium est un bon absorbant de ces particules. Cet élément dope aussi certains verres destinés aux lasers. Comme élément dopant dans les tubes cathodiques, l'europium permet d'obtenir différentes couleurs du bleu au rouge en passant par le vert. La variation de son taux dans les roches lunaires est un élément étudié en géochimie. L'europium a également des applications en résonance magnétique nucléaire (RMN).

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

L'euporium ne semble pas aussi toxique pour l'organisme que d'autres métaux dits lourds. Cependant, la poudre métallique d'euporium présente un risque d'explosion et d'incendie. [13]



Figure II.7.Europium. [14]

II.4.1. Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs dopés aux terres rares

Les semi-conducteurs dopés aux terres rares avaient attiré le grand intérêt en raison de la photoluminescence unique et propriétés d'électroluminescence et en raison des demandes potentielles de dispositifs optoélectroniques.

Les propriétés électriques et magnétiques de $La_xEu_{1-x}B_6$ On observe une évolution pointue de semi-conducteur au caractère métallique entre $x = 0$ et $x = 0.01$ L'évolution avec x du volume atomique, la conductivité, le coefficient de Seebeck et les propriétés magnétiques sont discutés en termes de modèle de bande dans lequel la bande de conduction est la bande de $Scor\ 6s$ du sous réseaux atome de terre rare.

La susceptibilité magnétique à été déterminée entre 4.2 et 300K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ magnétique variant de 0 à 20KOe.

Représentation de la variation de l'aimantation d' EuB_6 en fonction du champ appliqué à diverse températures. Ces couches caractérisent un ordre ferromagnétique à $T < 13K$. Ainsi les variations de la susceptibilité molaire réciproque des phases $La_xEu_{1-x}B_6$ en fonction de la température, ainsi que l'évolution avec x de la température de Curie paramagnétique θ_p obtenu par extrapolation pour $x^{-1} = 0$. [15]

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

II.4.2. CdTe dopé aux Fe, Co, Mn

Nous pouvons confirmer que le CdTe est un semi-conducteur non magnétique puisque sa densité d'état électronique présente une symétrie parfaite entre les états de spin haut et de spin bas.

- ***Le composé CdCoTe :***

On peut déduire que la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-8.26 eV, -7.64 eV] est dominée principalement par la contribution des orbitales 4d de l'atome Cd et 5s de l'atome Te.

La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4.17 eV, 0 eV]. Cette région est dominée essentiellement par la contribution des orbitales 4s de l'atome Cd et 3d de l'atome Co et 5p de l'atome Te. Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 3d de l'atome Co. Au-dessus de cette bande on trouve les orbitales 5s de l'atome Cd et 5p de l'atome Te.

- ***Le composé CdFeTe :***

On remarque que la région la plus profonde de la bande de valence est localisée à environ [-8.68 eV, -7.95 eV] est dominée principalement par la contribution orbitales 4d des atomes Cd et Te. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4.63 eV, 0 eV]. Cette région est due essentiellement par la contribution des orbitales 4p de l'atome Cd et 3d de l'atome Fe et 5s de l'atome Te. Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 3d de l'atome Fe. Au-dessus de cette bande on trouve les orbitales 4p de l'atome Cd et 5s de l'atome Te. Cette figure nous confirme le caractère semi-métallique de ce composé à travers la polarisation du niveau de fermi dans le spin minoritaire.

- ***Le composé CdMnTe :***

On constate que la région la plus profonde de la bande de valence est située dans la gamme d'énergie [-8.42 eV, -7.82 eV] est dominée principalement par la contribution des orbitales 4d des atomes Cd et 5s de l'atome Te. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie [-4.37 eV, 0 eV]. Cette région est dominée essentiellement par la contribution des orbitales 5s de l'atome Cd et 3d de l'atome Mn et 5p de l'atome Te.

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

Le bas de la bande de conduction est formé entièrement par les orbitales 4s de l'atome Cd et 3d de l'atome Mn.

Le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état des trois matériaux. En effet, les états de spins hauts et de spins bas ne sont pas symétriques. [16]

II.5. Propriétés magnétiques du CdTe dopé Eu^{3+}

Nanocristaux dopés au CdTe ($CdTe: Eu^{3+}$) ont été préparés par une méthode hydrothermale facile, et Eu^{3+} a été incorporé avec succès dans le réseau cristallin de CdTe et mesuré par diffraction des rayons X sur poudre (XRD), transmission microscopie électronique (TEM), ultraviolet – visible Spectroscopie d'absorption (UV – Vis) et émission de fluorescence [17-19]. Le $CdTe: Eu^{3+}$ nanocristaux ont encore un cristal cubique structure, et les pics XRD correspondants de $CdTe: Eu^{3+}$ nanocristaux passent à des angles plus grands par rapport à ceux de CdTe pur. Le $CdTe: Eu^{3+}$ les nanocristaux sont monodispersés et la taille des particules est d'environ 2 à 4 nm. Par rapport au pur CdTe, le $CdTe: Eu^{3+}$ nanocristaux ont une bande interdite plus grande et présentent donc un décalage dans le spectre des émissions, ce qui pourrait être représenté par le transfert d'énergie entre Eu^{3+} et CdTe. Pour améliorer la stabilité et la fonctionnalité de $CdTe: Eu^{3+}$ nanocristaux, le $CdTe: Eu^{3+}$ les nanocristaux étaient recouvert de SiO_2 et du noyau-enveloppe CdTe revêtu de $SiO_2: Eu^{3+}$ des nanocristaux ($CdTe: Eu^{3+}$ à SiO_2) ont été préparés par microémulsion méthode. Les résultats de TEM montrent que le $CdTe: Eu^{3+}$ les nanocristaux sont uniformément dispersés dans la coque, et $CdTe: Eu^{3+}$ à Les nanosphères de SiO_2 sont uniformément sphériques un diamètre moyen d'environ 75 nm. La fluorescence L'émission de $CdTe: Eu^{3+}$ à SiO_2 (567 nm) montre un décalage par rapport à celle du $CdTe: Eu^{3+}$ nanocristaux (632 nm), peut-être à cause de propriétés de surface altérées après SiO_2 enrobage. $CdTe: Eu^{3+}$ et $CdTe: Eu^{3+}$ à SiO_2 avec accordable photoluminescence sont potentiellement utiles dans la fabrication dispositifs optiques et de bio-imagerie.

Malgré l'absence de raccourcissement de la durée de vie, de nombreux articles sur la luminescence de nanoparticules semi-conductrices dopées avec des ions de métaux de transition 3d ou de terres rares ont été publiés. Plusieurs articles ont conclu que les nanocristaux de ZnS dopés aux métaux de transition et aux terres rares classe de matériaux luminescents. La recherche utilisera le dopage du CdTe avec du Mn^{2+} ou

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

Eu^{3+} ou un mélange des deux pour créer nanoparticules avec moments magnétiques nets.

les ions d'euporium semblent former une solution solide avec le CdSe qui présente un déplacement aléatoire du site du cation de cadmium par l'invité de substitution Eu^{3+} . Les solides inorganiques avec des électrons non appariés ont un moment magnétique, et la valeur du moment magnétique d'un corps est une mesure de la force du magnétisme présent. Les atomes de différentes séries de transition du tableau périodique ont des niveaux d'énergie internes non remplis dans lesquels les spins des électrons ne sont pas appariés, ce qui donne à l'atome un moment magnétique net. Les propriétés magnétiques des électrons non appariés proviennent de deux causes, le spin électronique et le mouvement orbital électronique. La composante de spin est de la plus haute importance. Un électron peut être utilement visualisé comme un faisceau de charges négatives tournant sur son axe. on s'attend à ce que le dopage d'ions magnétiques dans les réseaux cristallins de nanoparticules de CdTe fournisse suffisamment de magnétisme pour l'alignement de nanofils de CdTe dopés aux ions magnétiques. [20-22]

II.6.Conclusion

On peut conclure que Le principal objectif de la proposition la recherche est de synthétiser magnétiquement actif Nanofils de CdTe pouvant être manipulés par champs magnétiques. La capacité de le faire facilitera fabrication de l'électronique moléculaire et de l'ensemble hôte d'autres applications potentielles. [23]

II.7.Référence chapitre II :

[1] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993). [2] F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).

[2] Information de NnoNews datée du 2005-12-12 [archive] (publiée par le « National Cancer Institute », États-Unis) relative à une étude « Unmodified Cadmium Telluride Quantum Dots Prove Toxic » [archive] (Des nanoparticules non modifiées de CdTe s'avèrent toxiques pour les cellules).

[3] hisour.com/fr/cadmium-telluride-photovoltaics-39663/.

[4] hisour.com/fr/cadmium-telluride-photovoltaics-39663/.

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

- [5] L. Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, (1999).
- [6] minerva.mlib.cnr.it/mod/book/view.php?id=269&chapterid=106.
- [7] Sphalerite-unit-cell-depth-fade-3D-balls.png.
- [8] Gas Phase Chemistry of Superheavy Elements : Conférence de Heinz W. Gäggeler, Novembre 2007 — Page consultée le 07/07/2009.
- [9] Information de NnoNews datée du 2005-12-12 [archive] (publiée par le « National Cancer Institute », États-Unis) relative à une étude « Unmodified Cadmium Telluride Quantum Dots Prove Toxic » [archive] (Des nanoparticules non modifiées de CdTe s'avèrent toxiques pour les cellules).
- [10] S. B. Quadri, E. F. Shelton, A. W. Webb, and J. Kennedy. "Evidence for bond strengthening in Cd_{1-x}Zn_xTe (x=0.04)". Appl. Phys. Lett., 46: 257, (1985).
- [11] Par La rédaction - Publié le 08/09/2014 à 9h55 - Mis à jour le 29/10/2014.
- [12] senat.fr/rap/r10-782/r10-782.html.
- [13] futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-europium-15201/.
- [14] Entrée « Europium » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais) (JavaScript nécessaire).
- [15] sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459674900528.
- [16]
193.194.86.113/handle/123456789/287/browse?value=abinitio+calculation%2C+DFT%2C+GGA%2C+structural+properties%2C+semi-metallic&type=subject.
- [17] Huang HQ, Liu JL, Han BF, Mi CC, Xu SK. Cell labeling and cytotoxicity of aqueously synthesized CdTe/CdS/ZnS core-shell quantum dots by a water bath-hydrothermal method. J Lumin. 2012;132(4):1003.
- [18] Liu P, Wang Q, Li X. Studies on CdSe/L-cysteine quantum dots synthesized in aqueous solution for biological labeling. J Phys Chem C. 2009;113:7670.

Chapitre II : Propriété structurales du CdTe.

[19] Kumar R, Nyk M, Ohulchanskyy TY, Flask CA, Prasad PN. Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF₄ nanocrystals. *Adv Funct Mater.* 2009;19(111): 853.

[20] Schwartz, D. A.; Norberg, N. S.; Nguyen, Q. P.; Parker, J. M.; Gamelin, D. R.; Magnetic quantum dots: Synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co²⁺ and Ni²⁺ doped ZnO nanocrystals, *J. of Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 13205-13218.

[21] Stowell, C. A.; Wiacek, R. J.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A., Synthesis and characterization of dilute magnetic semiconductor manganese-doped indium arsenide nanocrystals, *Nanoletters*, 2003, 3, 10, 1441-1447.

[22] Raola, O. E.; Strouse, G. F., Synthesis and characterization of Eu-doped cadmium selenide nanocrystals, *Nanoletters*, 2002, 2-12, 1443-1447.

[23] Stowell, C. A.; Wiacek, R. J.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A.; Synthesis and characterization of dilute magnetic semiconductor manganese-doped indium arsenide nanocrystals, *Nanoletters*, 2003, 3, 10, 1441-1447.

C *hapitre III :*

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT »

III. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre ont vas parlées de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les méthodes de type ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ou de solvation. La résolution de l'équation de Schrödinger poly-électronique étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-électroniques est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce premier chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées. [1]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. [2]

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. [3]

III.1.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

dans le temps d'une particule massive non relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. [4]

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

Avec

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{III.2})$$

H : Opérateur Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons). [5]

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \text{ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, } (\text{III.3})$$

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \text{ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, } (\text{III.4})$$

$$\hat{V}_{ne} = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \text{ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons, } (\text{III.5})$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \text{ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron et, } (\text{III.6})$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau / noyau. } (\text{III.7})$$

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \Psi_N(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_M) \quad (\text{III.8})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système.

III.1.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. En effet, à cause de leur masse plus élevée d'un facteur environ 1836, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, et on peut considérer que les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux.

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{III.9})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (III.9) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

III.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.10})$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III.11})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{III.12})$$

Où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{III.13})$$

Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$. [7]

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

III.3.2 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [6] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{III.14})$$

T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

le potentiel d'interaction coulombienne d'une distribution de charge classique (c'est-à-dire qui ne prend pas en compte l'aspect discret des électrons) s'écrit :

$$V_H[\mathbf{r}] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{III.15})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{III.16})$$

Et la densité d'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées: $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$ (III.17)

L'équation de Schrödinger s'écrit alors comme suit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III.18})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (III.18), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend de r . Cette méthode est formellement exacte, mais

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

III.4. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC)

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Historiquement, la première approximation proposée est celle de la densité locale (LDA : local density approximation), qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres approximations ont été élaborées dans le but d'améliorer le traitement de l'échange et de corrélation proposé par la LDA. Elles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

III.4.1.Approximation de la densité locale(LDA)

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ :

$$\widehat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (III.19)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\widehat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (III.20)$$

Avec : $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo [8] quantiques de Ceperley et Alder [9] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) et par Perdew et Zunger [10] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

III.4.2.Approximation du gradient généralisé(GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla \rho(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation. [13]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.21})$$

III.4.2. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaires des orbitales, appelées les orbitales de Kohn et Sham (KS) [6] :

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{III.22})$$

Dans laquelle $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. Il est possible de déterminer les coefficients C_{ji} en résolvant l'équation séculaire d'une manière auto-cohérente pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie total en maintenant les orbitales orthogonales entre elles.

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{III.23})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. On commence par introduire une densité de charge initiale ρ_{in} , ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{III.24})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. [6] [15]

III.5.Codes de calculs utilisés

III.5.1.Vasp

Le code VASP [17.18] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoud par la même occasion, le problème des effets de bords.

Ce code est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il offre une précision et une efficacité pour la simulation numérique *ab initio* et pour ces raisons il est devenu un code largement utilisé. C'est un code qui permet d'utiliser les pseudopotentiels ultra doux et une base d'ondes planes. On peut aussi y utiliser la méthode des PAW.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative lors de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Cette diagonalisation, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient généralisé via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellmann-Feymann. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués.

III.5.2. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Les ondes de Bloch, d'après Félix Bloch, sont les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique. C'est notamment le cas du cristal parfait infini, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal. [16]

Le théorème de Bloch énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \text{ (III.25)}$$

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.26})$$

En remplaçant par cette expression dans l'équation 25 on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.27})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{III.28})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

III.5.3. Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini

mais pour un nombre infini de points k . l'énergie de système est calculée à partir d'intégration de zone de Brillouin (ZB) par un échantillonnage plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui prend un grand temps de calcul. Donc pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack ont proposés une méthode d'échantillonnage plus répandue qui admet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, les points k appartiennent au réseau réciproque qui a une relation de taille inverse avec le réseau direct, donc le réseau direct est de grand dimension, le réseau réciproque sera petite et le nombre de point k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre dans le cas où le réseau direct est petit le réseau réciproque sera grand le nombre de points k sera plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions. [20]

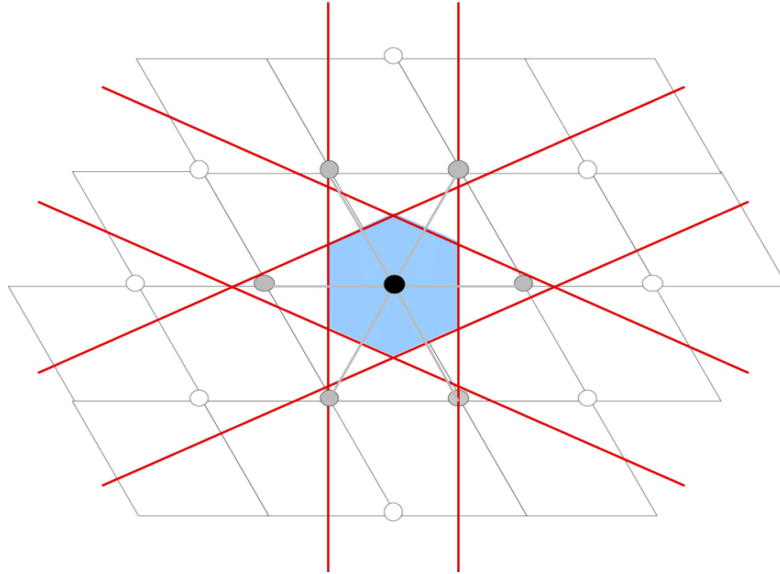


Figure III.1. Construction de la première zone de Brillouin. [20]

III.5.4. Densité d'états

La meilleure méthode pour l'analyse des résultats est de constituer des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states). Le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie présenté, sous forme d'histogramme c'est la TDOS. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken, PDOS permet de montrer la contribution des orbitales dans chaque bande en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système. [21]

On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Pour tous les calculs de DOS effectués avec VASP, le rayon choisi pour un atome sera le rayon de Wigner-Seitz tel qu'il est défini dans le pseudo potentiel.

III.5.5. Approximation des pseudos potentiels

En chimie quantique, les méthodes de description par pseudo-potentiel (ou pseudo potentiel) sont un ensemble de méthodes visant à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits « de cœur », considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

dit « de valence ». Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie (qui sont constitutifs, par exemple, de liaisons chimiques) et crée ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaires aux calculs. [22]

Un pseudo potentiel peut être généré pour un élément chimique dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement, selon différentes méthodes (empiriques ou non). Ce pseudo potentiel peut être ensuite spécifiquement utilisé pour un système donné (cas des pseudo-potentiels empiriques) ou pour un ensemble de systèmes (moléculaires ou solides) afin d'en décrire les différentes propriétés physiques. Dans tous les cas, la description du « cœur » du pseudo potentiel est inchangée.

De nombreux schémas de génération de pseudo-potentiels existent. Ils peuvent se baser sur une approche empirique (les paramètres sont ajustés sur les propriétés d'un système réel) ou sur des approches variées et nombreuses se basant sur une modification mathématique de la fonction d'onde électronique en deçà d'une distance donnée au noyau de l'atome.

L'approximation du pseudo potentiel consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo potentiel par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo potentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

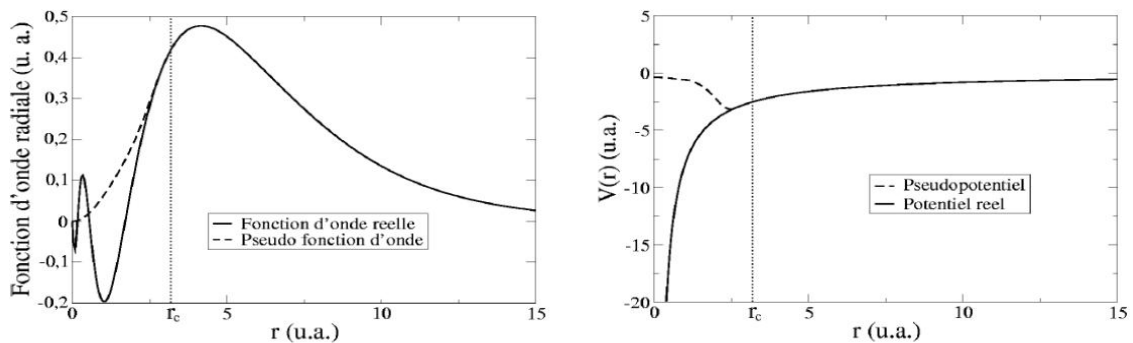


Figure III.2. Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_c = 3.2$ u.a.). [23]

Chapitre III : La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

Tous les pseudos potentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code. Pour plusieurs espèces, les pseudos potentiels qui ont été utilisés tout au long de ce travail sont les pseudos potentiels qui ont été utilisés sont ceux de Perdew–Burke–Ernzerhof (PAW-PBE) en utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. [24]

En ce qui nous concerne, sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde. [25]

III.5.6. Supercellule

Dans l'étude de systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée, par exemple un cristal avec un défaut atomique, une surface ou une interface...etc. La périodicité doit être restaurée pour pouvoir utiliser le formalisme. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel (**Figure3**). De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points k de l'espace réciproque à utiliser. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points k peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points k . La nature du système intervient aussi dans le maillage.

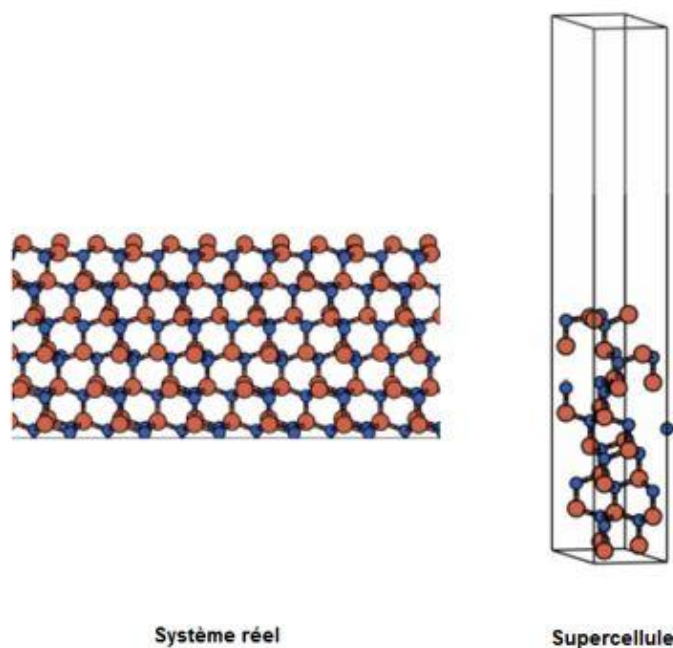


Figure III.3. Système réel, la supercellule qui le décrit.

III.8. Référence chapitre III :

- [1] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, New jersey, Prentice Hall, 1991, 4^e éd., 455-544 p.
- [2] Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989, 350 p.
- [3] P.A.M. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems», Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, vol. 123, no 792, 1929, p. 714-733.
- [4] W.Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [5] The Nobel Foundation, «The Nobel Prize of Chemistry 1998», 1998. Consulté le 24 février 2008.
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [8] E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [9] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

Chapitre III :La Théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT »

- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [17] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* **184** (1996) 680-692.
- [18] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15-50.
- [19] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169-11186.
- [20] F. Bloch, *Z. Physik* **52** (1928) 555-600. Calcul quantique de susceptibilités électriques dans les solides cristallins - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [researchgate.net/figure/Construction-de-la-premiere-zone-de-Brillouin-les-mediatrices-des-segments-reliant-le_fig3_45218977](https://www.researchgate.net/figure/Construction-de-la-premiere-zone-de-Brillouin-les-mediatrices-des-segments-reliant-le_fig3_45218977) [accessed 17 May, 2019].
- [21] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188-5192.
- [22] Warren E. Pickett, « Pseudopotential methods in condensed matter applications », *Computer Physics Reports*, vol. 9, no 3, avril 1989, p. 115–197 (DOI 10.1016/0167-7977(89)90002-6, lire en ligne [archive], consulté le 18 décembre 2017).
- [23] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 16223-16233
- [24] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [25] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953-17979.
- [26] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Review of Modern Physics*, **64** (1992) 1045.

C *hapitre IV*

Résultats et discussions.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.Introduction

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux matériaux ainsi de concevoir de nouveaux effets.

L'objectif de ce chapitre dans une première partie à étudier les propriétés physiques, précisément, les propriétés structurales du composé CdTe pur et la densité d'état électronique, pour la deuxième partie ont avais étudié les propriétés électroniques pour le matériau CdTe dopé Eu, la densité d'états total (TDOS) et partielles (PDOS). Enfin nous présenterons l'étude des propriétés magnétiques.

IV.2.Détails de calcul

Ce travail repose sur l'utilisation du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), basé sur la méthode des pseudo-potentiels. Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA [2]. Et paramétrée par Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [3].

Le CdTe cristallisent dans deux phases différentes : la phase zinc blende (B3) et la phase Würtzite (B4).

- Structure zinc blende

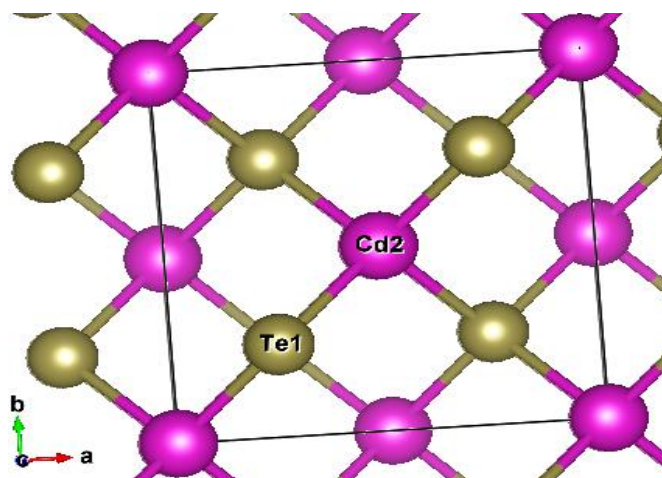


Figure IV.1. Structure Zinc blende.

Chapitre IV : Résultats et discussions

- Structure Würtzite

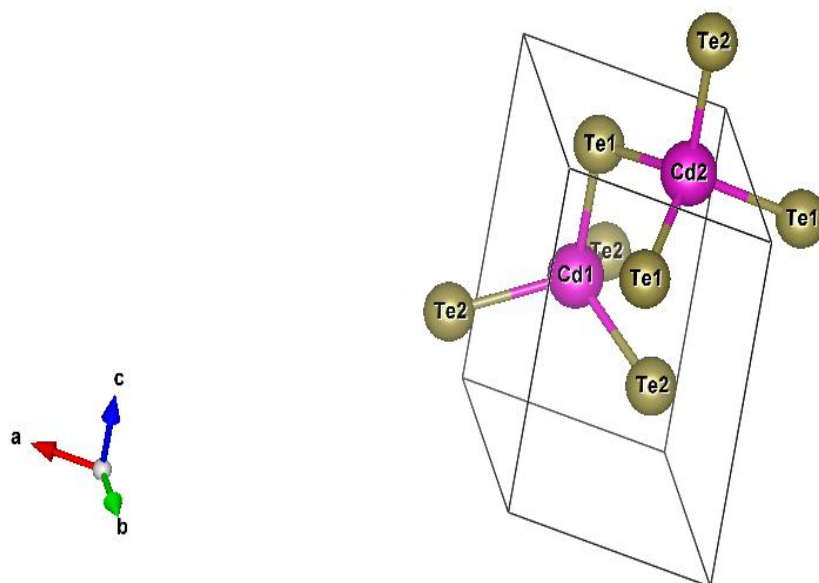


Figure IV. 2. Structure Würtzite.

L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes des systèmes étudiés a été obtenue après optimisation : 260 eV. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-5} eV. Le choix de ces paramètres permet un ajustement entre précision, temps de calcul et capacité de la mémoire figure IV.3.

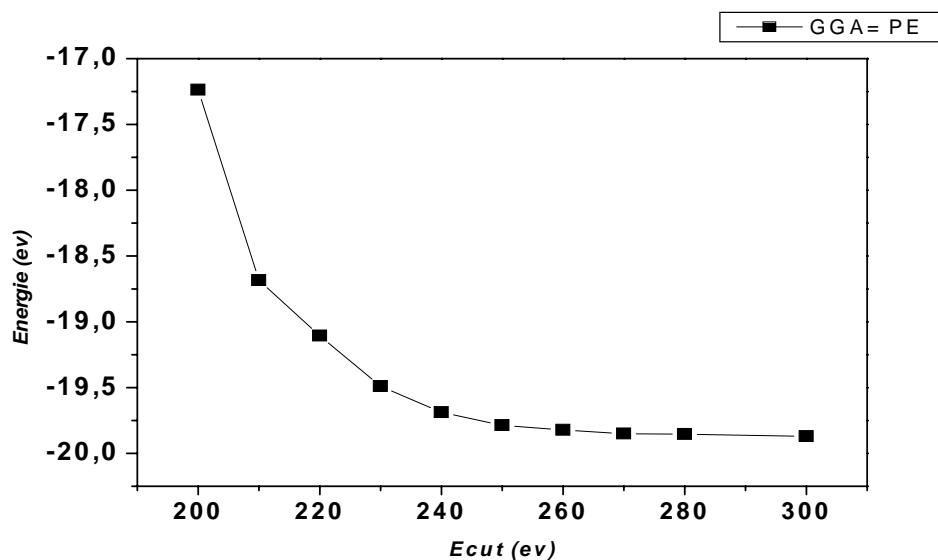
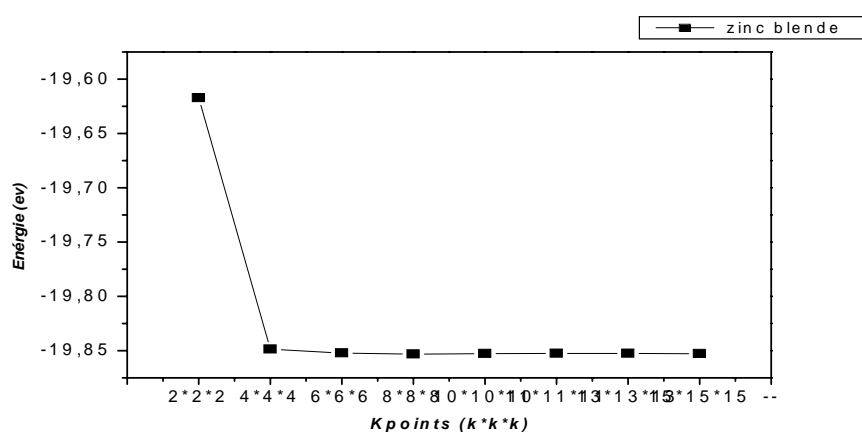


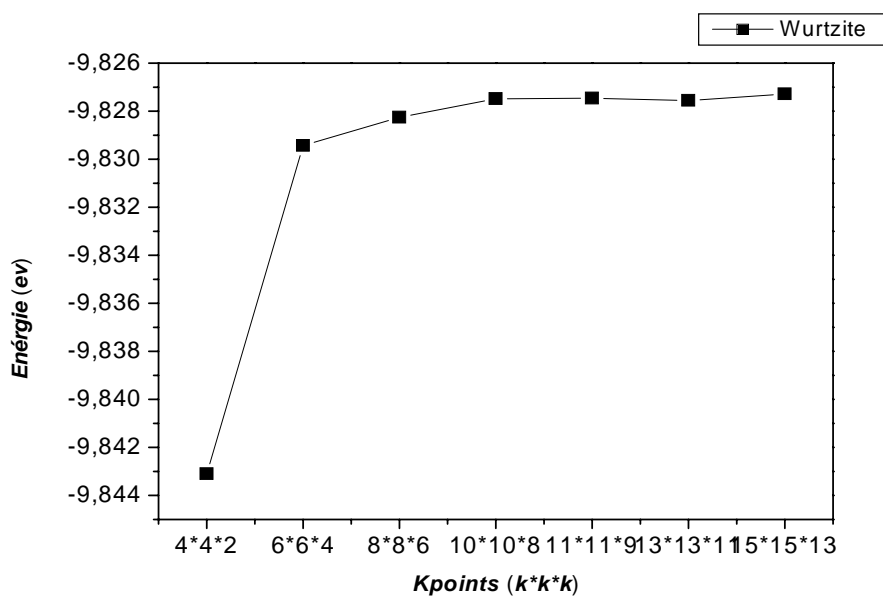
Figure IV.3. Variation de l'énergie totale en fonction d'Ecut.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points K dans la zone de Brillouin. Nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ et $10 \times 10 \times 8$ points spéciaux de la zone de Brillouin pour la structure zinc blende et la structure Würtzite respectivement Figure IV.4.



(a)



(b)

Figure IV.4. Variation de l'énergie en fonction de nombre des points spéciaux (a) pour la structure zinc blende et (b) pour la structure Würtzite pour le matériau CdTe.

IV.3. Propriétés structurales et électroniques du composé CdTe

IV.3.1. Propriétés structurales du CdTe

La détermination des structures d'équilibre est la première étape dans tout calcul. On a calculées l'énergie totale en variant le volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] * [B'_0 (1 - \frac{V_0}{V}) + (\frac{V_0}{V})^{B'_0} - 1] \quad (IV.1)$$

Où E_0, B_0, V_0 sont respectivement : l'énergie de l'état fondamental, le module de compression et le volume à l'équilibre. B' est la première dérivée du module de compression. Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume sont calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

- **Structure zinc blende**

L'optimisation structurale dans la phase zinc blende CdTe (B3), est simple par ce qu'on a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

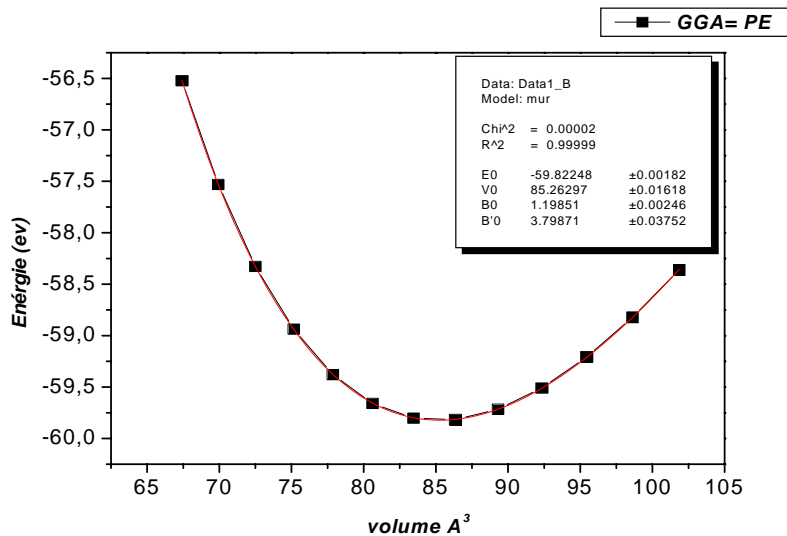


Figure IV. 5. La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour la phase B3.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1. Paramètre structurale du CdTe phase zinc blende

	a (Å)	B' ₀	B ₀ (GPa)
Nos calculs	6.63	4.76	191.76
Valeur expérimentale [5]	6.54	4.60	202

- **Structure Würtzite**

L'optimisation structurale dans la phase Würtzite CdTe (B4), on a les paramètres du réseau a=b et c=c/a. Elle s'effectue en calculant l'énergie totale (eV) en fonction du volume (V).

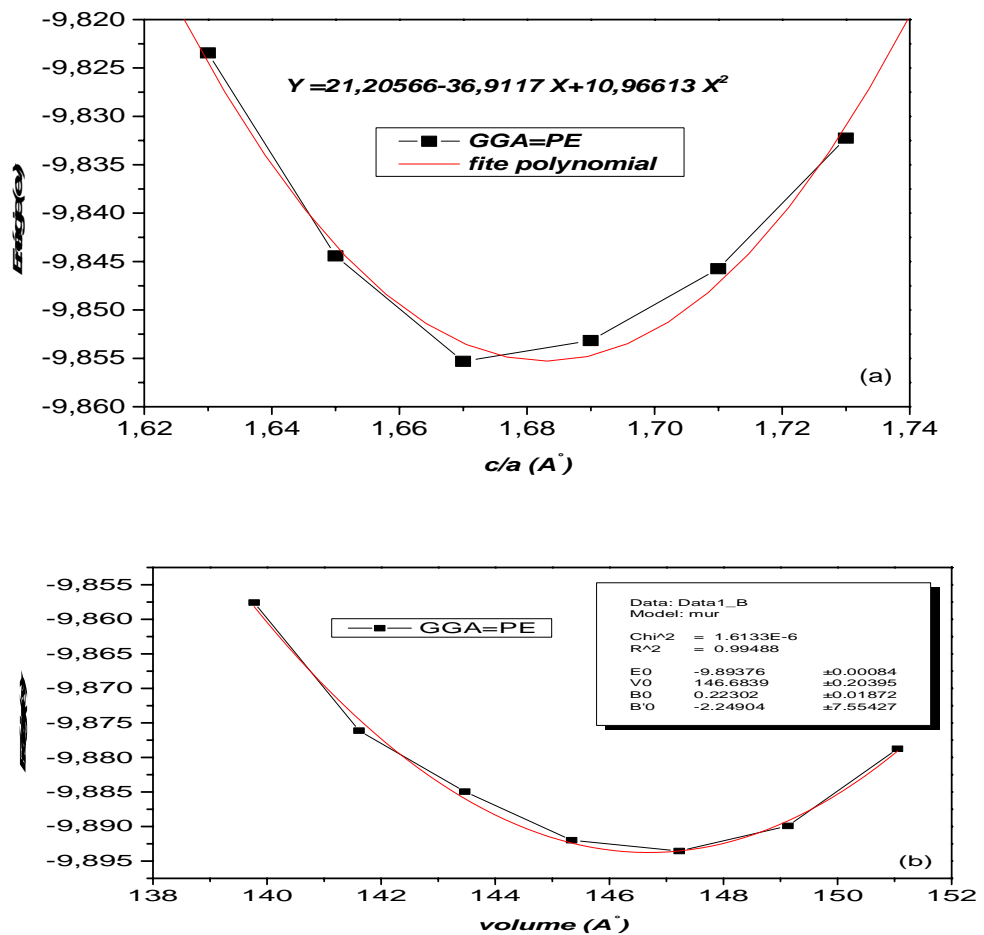


Figure IV. 6. Variation de l'énergie en fonction du c/a (a) et en fonction de volume (b) pour la phase B4.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.2. Paramètre structurale du CdTe de la structure Würtzite

	a= b (Å)	c (Å)	c/a (Å)	B_0
Nos calculs	4.65	7.82	1.68	35.68
Valeur expérimental	4.58	7.48	1.63	

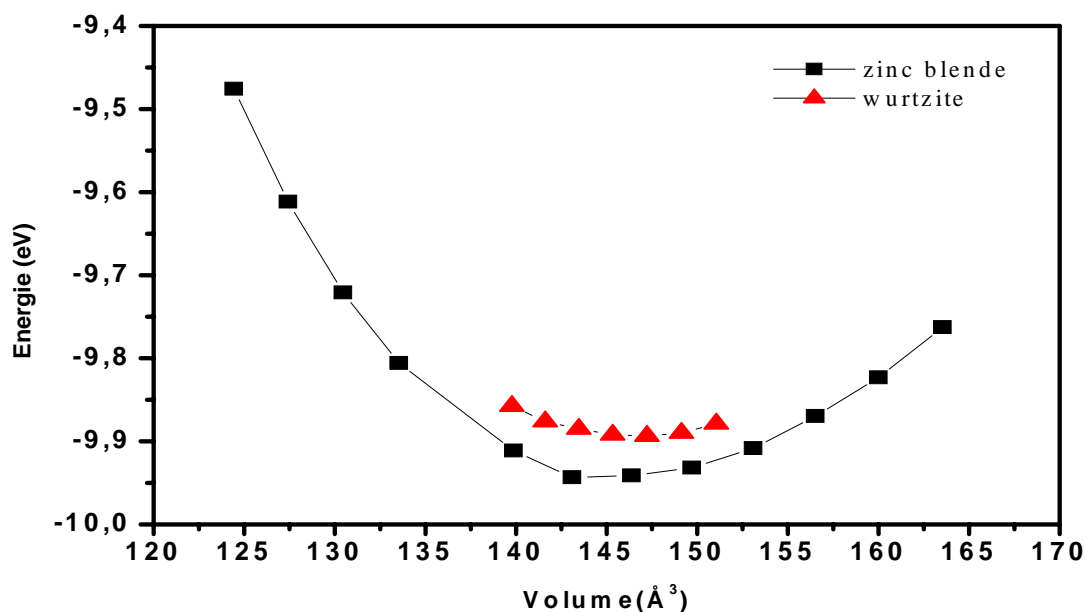


Figure IV.7. la variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les deux structures zinc blende (B3) et Würtzite (B4).

On constate que la structure zinc blende (B3) est la plus stable, pour les deux structures, vu que l'énergie correspondante est la plus faible.

IV.3.2. La densité de charge du CdTe

Sur la figure IV.8, on a tracé la densité de charge totale et partielle du CdTe. On remarque que le niveau de Fermi dans cette structure électronique est situé dans le gap juste au-dessus de la bande de valence. Les états de spin majoritaires et minoritaires sont presque identiques autour du niveau de Fermi. Ceci confirme que le CdTe est un semi-conducteur non magnétique.

Chapitre IV : Résultats et discussions

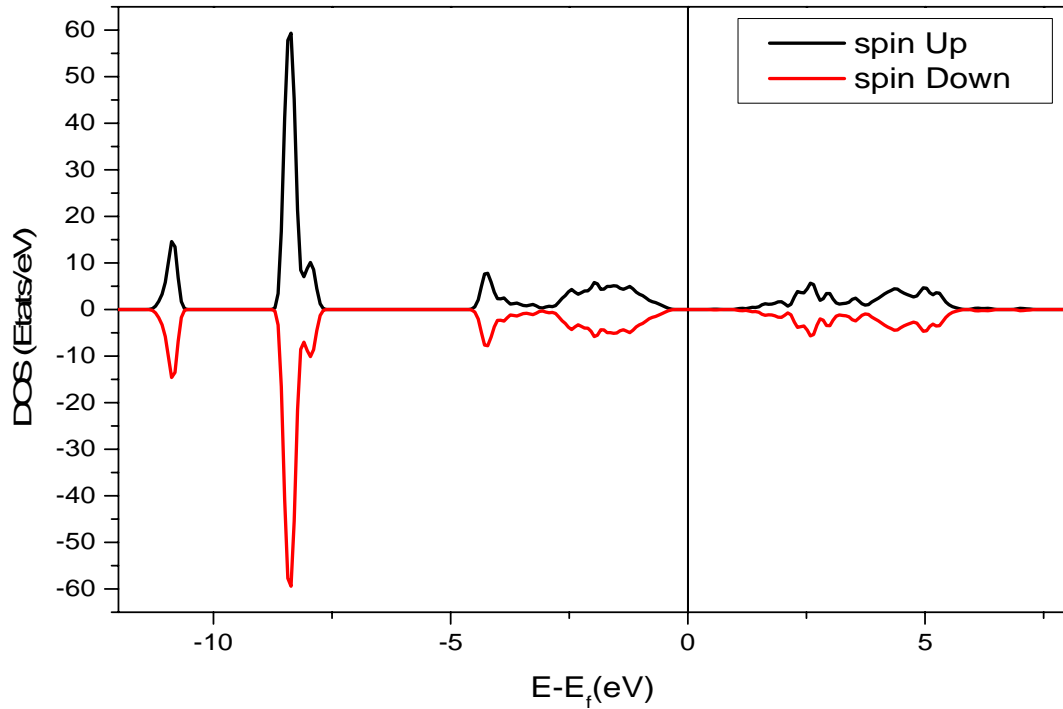
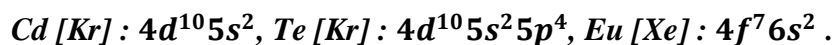


Figure IV.8. Densité d'état électronique (DOS) du matériau (CdTe) pur.

IV.4. Etude du CdTe dopé Eu

Afin de voir l'effet du dopage à la fois en substituant l'atome du Cadmium par l'Europium (la $Cd_{1-x}Eu_xTe$) et aussi en substituant l'atome du tellure par l'Europium (la structure $CdEu_xTe_{1-x}$), nous avons procédé la technique de la super cellule $2 \times 2 \times 2$ contenant 64 atomes (structure zinc blende). Il s'agit de construire une cellule de simulation avec un grand nombre d'atomes de cadmium qui peuvent être remplacés progressivement par des atomes de l'europium ont avais faire un dopage de concentration (3.125%). En d'autres termes un atome de cadmium est remplacé par un atome d'Europium CdEuTe ont été évalués en adoptant la même démarche que pour le CdTe pur en utilisant l'Approximation GGA_PBE pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation, sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 260 eV, pour les approximations (GGA_PBE). On a incorporé les pseudos potentiels qui correspondent à la configuration électronique de l'atome d'Europium La figure (6) représente la super cellule du CdTe dopé après la relaxation. .

Configuration électronique du Cd, Te, Eu :



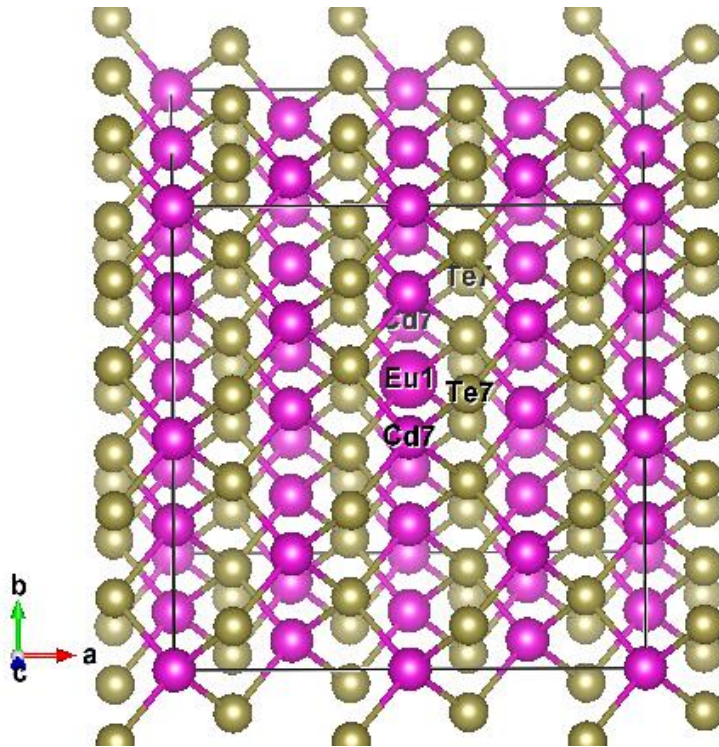


Figure IV.9. Super celluledu $Cd_{1-x}Eu_xTe$

IV.4.1. Energie de formation

L'énergie de formation nous renseigne sur la stabilité chimique des structures. Pour un cristal dopé, elle est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs état pur en y intégrant la proportion de dopage. Ces énergies totales sont dressées dans le tableau IV.3

Tableau IV.3. Les valeurs des énergies totales des atomes de Cd, Eu, Te en (eV).

Éléments	Cd	Eu	Te	Cation	Anion
Energie (eV) par atome	-1.748	-7.890	-3.032	-162.884	-154.632

Pour calculer l'énergie de formation du $Cd_{1-x}Eu_xTe$ et $CdEu_xTe_{1-x}$ on a utilisé respectivement les formules suivantes :

$$E_F = E_{tot}^{dopé} - E_{Te}^{tot} - (1 - x)E_{Cd}^{tot} - xE_{Eu}^{tot} \text{ IV.II}$$

Chapitre IV : Résultats et discussions

$$E_F = E_{tot}^{dopé} - E_{Cd}^{tot} - (1 - x)E_{Te}^{tot} - xE_{Eu}^{tot} \text{ IV.III}$$

Les valeurs trouvées des énergies de formation sont reportées sur le tableau IV.4. Les valeurs trouvées sont négatives, ce qui signifie que les deux structures sont chimiquement stables. On remarque aussi que les deux valeurs sont très proches mais la structure $Cd_{1-x}Eu_xTe$ est plus stable que celle $CdEu_xTe_{1-x}$

Tableau IV.4. Les valeurs de l'énergie de Formation (eV)

	$Cd_{1-x}Eu_xTe$	$CdEu_xTe_{1-x}$
Energie de formation (eV)	-3.01907	-2.85542

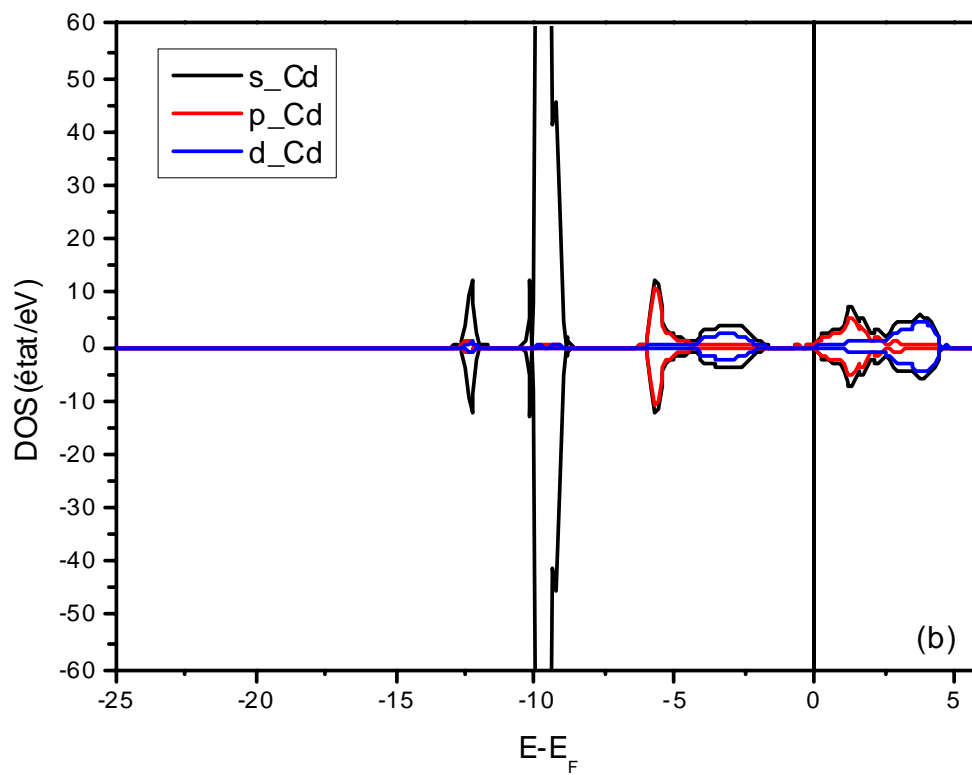
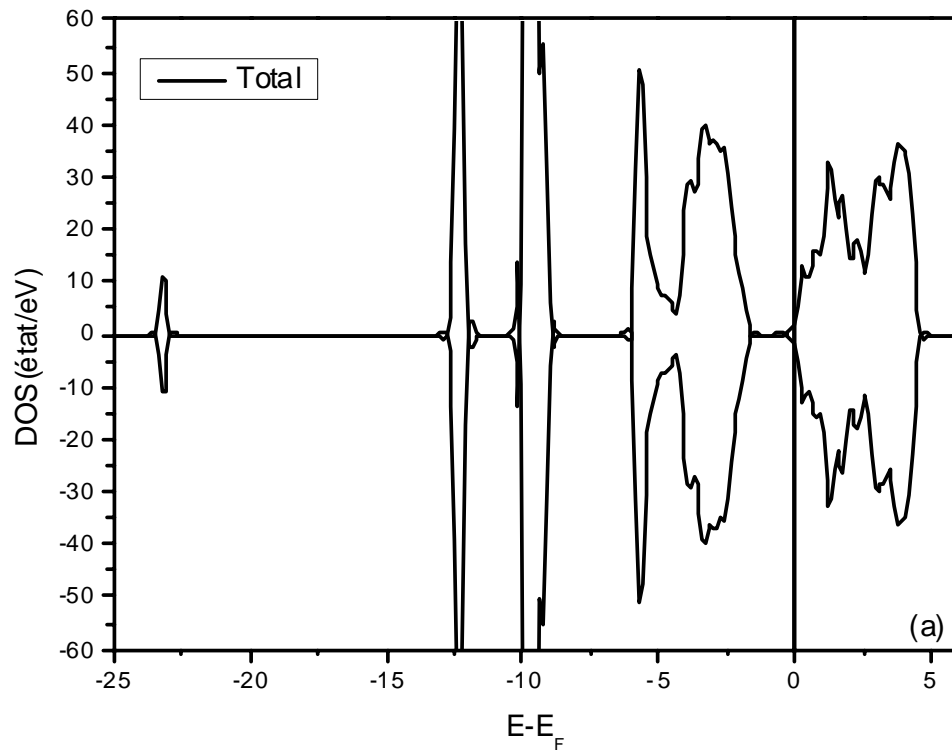
IV.4.2. Densités d'états électronique du $Cd_{1-x}Eu_xTe$ ainsi que $CdEu_xTe_{1-x}$

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur physique importante pour Comprendre la nature de la structure électronique. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle a permis aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (Calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquence le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités totales et partielles du composé $Cd_{1-x}Eu_xTe$ ont été calculées et tracées respectivement sur les figures IV.10 en utilisant l'approche GGA-PBE.

Contrairement à la figure VI.8, on remarque sur la figure IV.10(a) qu'au niveau de Fermi, une disparition du gap électronique ce qui révèle le caractère métallique de la structure. Les états de spin majoritaires et minoritaires sont presque identiques ce qui exclut l'état ferromagnétique de la structure. Ceci est aussi visible sur les figures IV.10 (b, c et d).

Chapitre IV : Résultats et discussions



Chapitre IV : Résultats et discussions

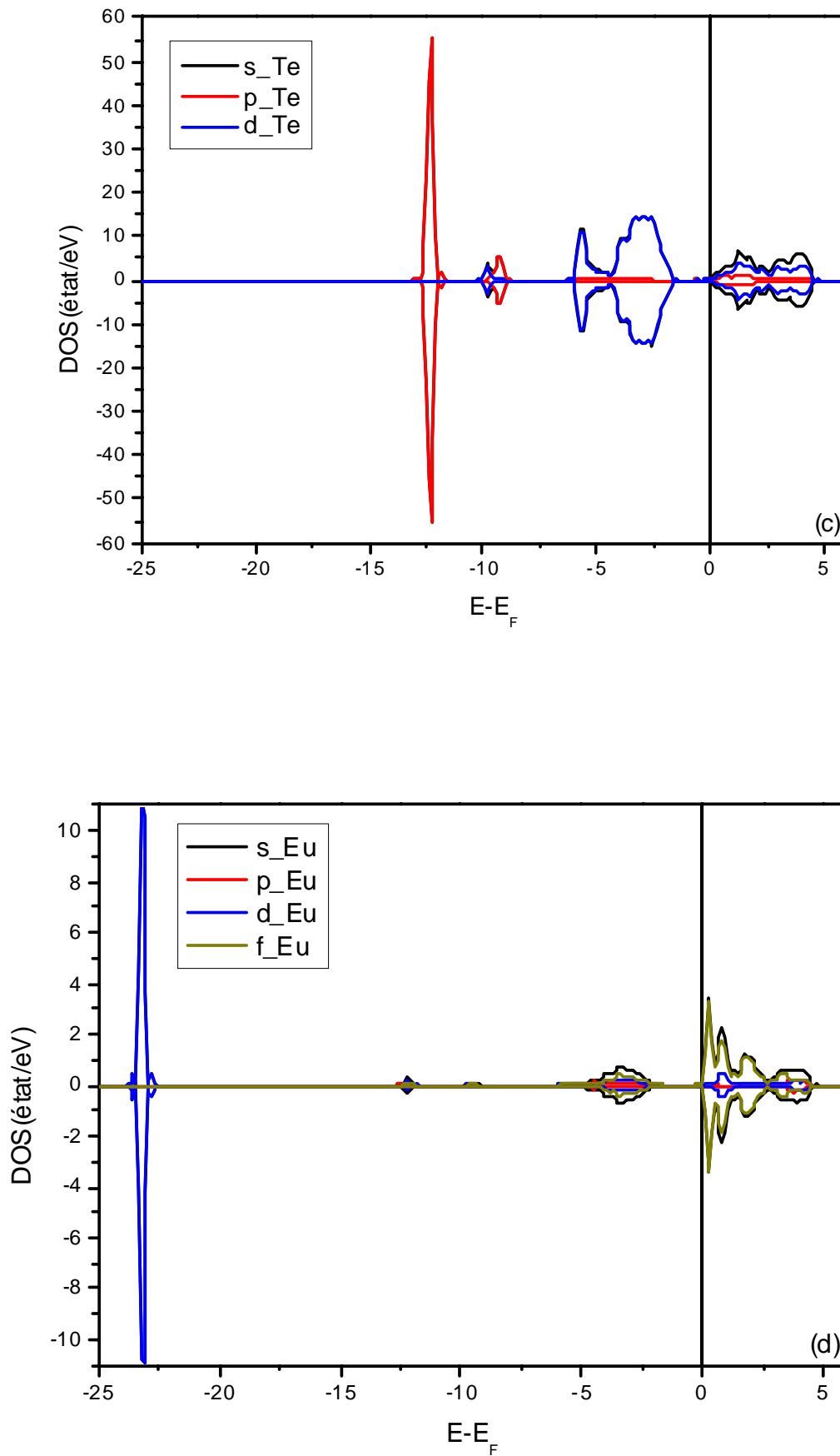


Figure IV.10. Densité d'état électronique totale et partielles du $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les moments magnétiques totaux et partiels du $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ sont dressés sur le tableau VI.5.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	Moment magnétique (μ_B)
Total	0.012
Cd	0.000
Te	0.000
Eu	0.012

Tableau IV.5. Moments magnétiques total et des différents éléments du $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

On remarque que le moment magnétique total est presque nul, ce qui confirme l'état non ferromagnétique du composé $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

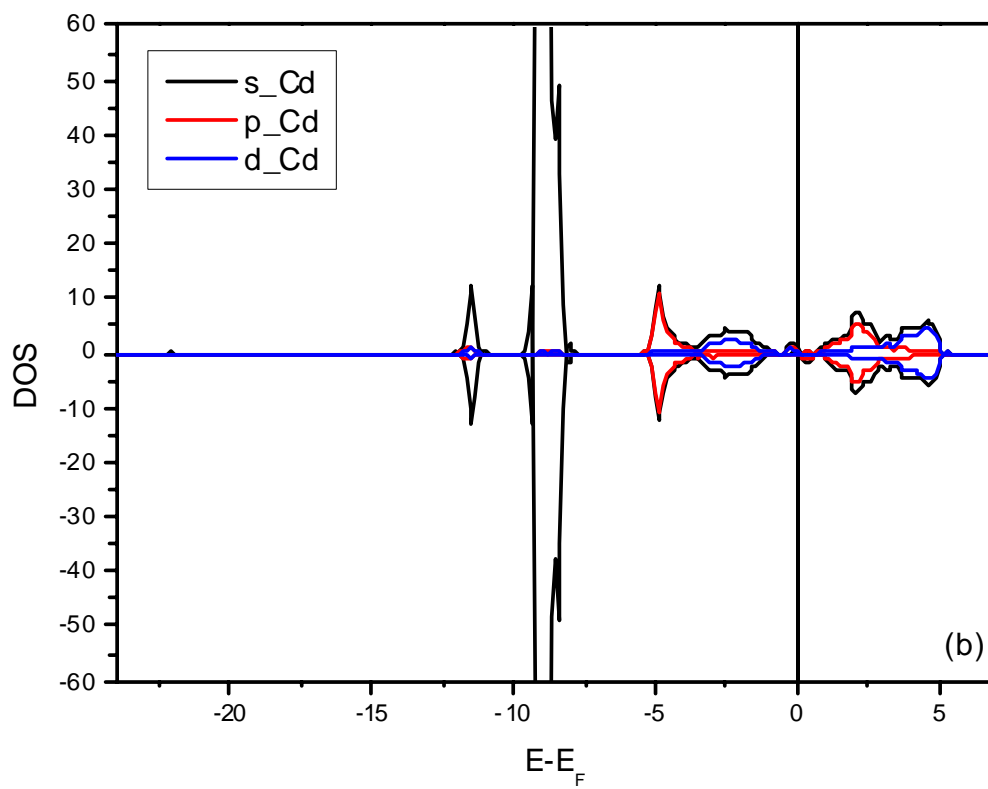
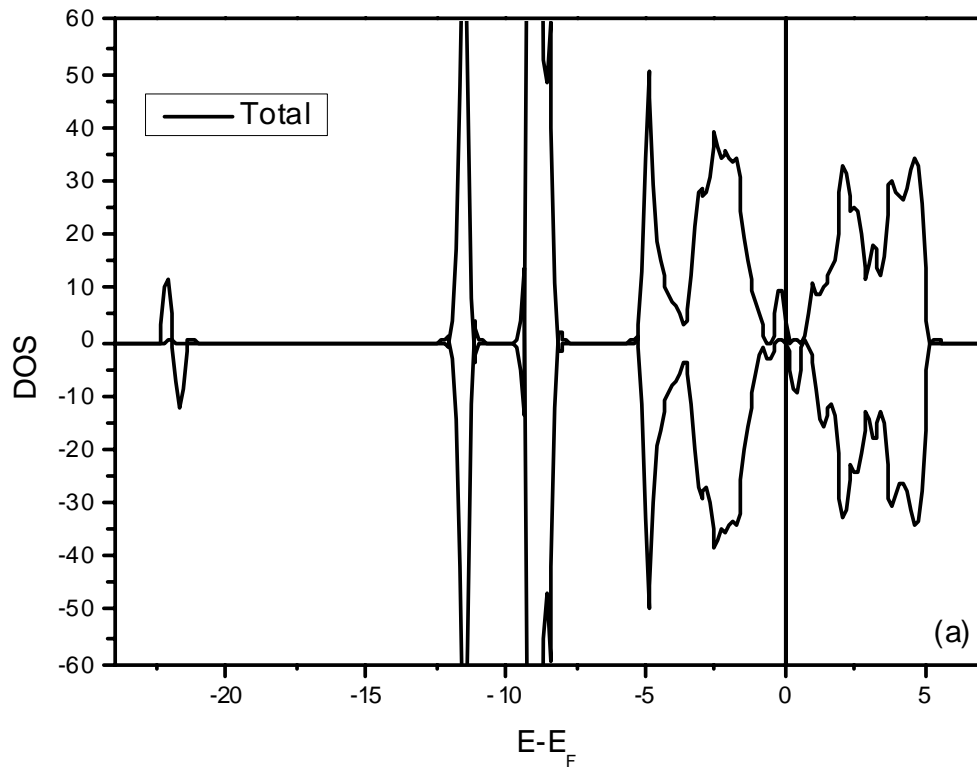
Comme les deux structures $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ et $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$ sont très proches du point de vue stabilité chimique, on a décidé de calculer les densités d'état de la structure $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$.

Les densités totales et partielles du composé du composé $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$ ont été calculées et tracées respectivement sur les figures IV.11, en utilisant l'approche GGA-PBE.

On remarque sur la figure IV.11(a) qu'au niveau de Fermi, comme pour la figure IV.11 (a), une disparition du gap électronique ce qui révèle le caractère métallique de la structure. On remarque aussi dans la bande de conduction, une forte hybridation entre les états f de l'Europium avec les états d de l'atome de Te. Dans la bande de valence, on remarque aussi une forte hybridation entre les états s du Cd avec les états p du Te d de l'Eu.

Cependant, les états de spin majoritaires et minoritaires ne sont pas du tout identiques ce qui révèle un état ferromagnétique de la structure. Ceci est surtout visible sur la figures IV.11(d), où les états f de spin majoritaires et minoritaires dans la bande de conduction sont complètement différents par rapport à ceux de la figure IV.10(d).

Chapitre IV : Résultats et discussions



Chapitre IV : Résultats et discussions

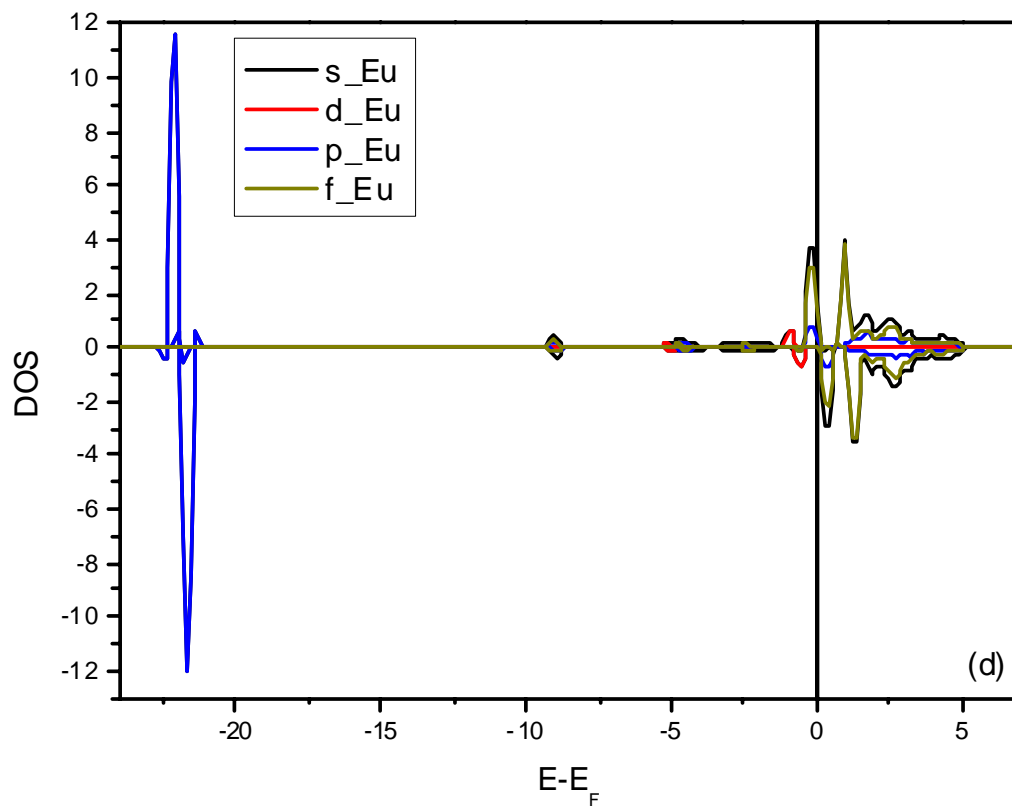
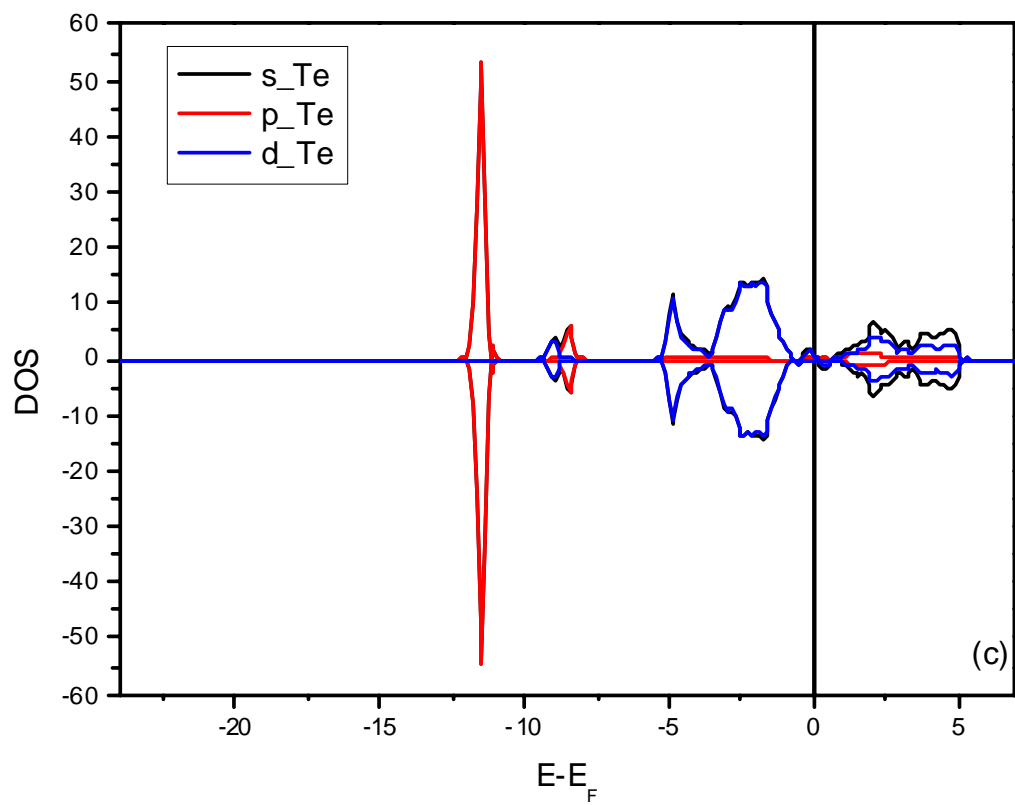


Figure IV.11. Densité d'état électronique totale et partielles du $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les moments magnétiques totaux et partiels du $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$ sont dressés sur le tableau VI.6.

$\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$	Moment magnétique (μB)
Total	2.416
Cd	0.439
Te	0.584
Eu	1.386

Tableau IV.6. Moments magnétiques total et des différents éléments du $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$.

On remarque que le moment magnétique total est élevé, comme celui de l'Eu. Les moments magnétiques du Cd et Te qui étaient nuls dans la structure $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ valent respectivement $0.439 \mu B$ et $0.584 \mu B$ pour le $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$. Ceci confirme donc l'état ferromagnétique de ce composé.

IV.5. Conclusions

Dans ce travail, en utilisant une méthode *ab-initio* implémentée par le code Vasp dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié la relaxation du matériau CdTe dopé Eu et on a calculée l'énergie de formation pour cette matériau dopé, on a étudié les propriétés électroniques : densités d'états nous avons mis en évidence les points suivants :

- Un caractère métallique des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ et $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$.
- L'état ferromagnétique pour le composé $\text{CdEu}_x\text{Te}_{1-x}$ et non ferromagnétique pour le composé $\text{Cd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$.

IV.6. Référence chapitre IV :

[1] Christine FRAYERET, application de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et conducteurs mixtes. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.

[2] Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992; 45:13244.

[3] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982–9985.

Chapitre IV : Résultats et discussions

[4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.

[5] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22, Part a, 1987, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Springer-Verlag, Berlin.

[6] C. Kittel, *Physique de l'état solide, Cours et Problèmes*, 7ème édition, éditions Dunod(1996).

Conclusion générale

Conclusion générale

On a procédé en premier lieu par une étude *ab initio* préliminaire sur le CdTe pur dans laquelle, nous avons étudié les propriétés structurales de CdTe dans les deux phases Wurtzite (P63mc), Zinc blende (F-43m), en utilisant la méthode des Pseudo-potentielles : PAW (Projected Augmented Wave) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximation GGA-PBE par le code VASP. D'après ce calcul, nous avons pu déduire la phase la plus stable du CdTe qui est la phase B3 (Zinc blende). On a ainsi optimisé ses paramètres structuraux, déterminé son module de compressibilité. Les résultats obtenus sont ainsi comparés avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre matériau en déterminant la densité d'état électronique (DOS), nous a permis de faire la conclusion suivante :

- Le matériau CdTe à l'état pur est un matériau non magnétique grâce à la polarisation des spins majoritaire Spin Up et Spin Down qui sont ont bonne symétrie.

La deuxième partie de notre travail a été de faire une comparaison des énergies des états de spins polarisés et non polarisés d'une supercellule contenant 64 atomes de CdTe ou un seul atome de Cd a été substitué par un atome d'Europium (3.125%). On a ainsi étudié les propriétés électroniques telles que la densité d'état électronique (DOS) du matériau CdTe de la phase CdEuTe et la phase CdTeEu, nous a permis de faire la conclusion suivante :

- On a un caractère non ferromagnétique pour la phase CdEuTe et un caractère ferromagnétique pour la phase CdTeEu.

En conclusion, ce travail a clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés du matériau tellurure de cadmium. Elle est également un outil efficace pour étudier l'influence du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques du CdTe dopé Eu, ces résultats nous laissent dire que le CdTe est un matériau très important grâce à ces propriétés structurales, électroniques et magnétiques intéressantes.

Résumé

Résumé :

Le présent travail entre dans le cadre des Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Dans la première partie nous avons étudié un semi-conducteur binaire CdTe en utilisant la méthode de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). En utilisant l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), nous avons déterminé les propriétés structurales et électroniques de CdTe. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec d'autres calculs théoriques.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) CdEuTe dans la structure Zinc blende (3.12% dopé Eu). Nous avons trouvé que notre super cellule peuvent être données un moment magnétique en bon accord avec les autres théories. Les résultats obtenus sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code VASP et la puissance de la méthode du Gradient Généralisé (GGA_PBE). Ceci nous encourage à étudier le CdTe dopé par d'autres éléments magnétiques à haute concentration.

Mots Clefs : CdTe, DMS, DFT, GGA, VASP, CdEuTe, GGA_PBE.

Abstract

This Works enters with in the Framework of the diluted magnetic Semiconductors (DMS). In the first part we studied a binary semiconductor CdTe by using the method of the Functional calculus of Density (DFT). By using the Approximation of the Generalized Gradient (GGA), we determined the structural and electronic properties of CdTe. The results are in very good agreement with the experimental values and other theoretical calculations.

In a second part, we studied the structural, electronic and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductors (DMS) CdEuTe in the structure Zinc sphalerite (3.12% doped Eu). We found that our super cell can be given one magnetic moment in concord with the other theories. The results obtained are very satisfactory and we can only testify to the reliability of code VASP and the power of the method of the Generalized Gradient (GGA_PBE). This encourages us to study CdTe doped by other magnetic elements with high concentration.

Key words: CdTe, DMS, DFT, GGA, VASP, CdEuTe, GGA_PBE.

المخلص

العمل الحالي هو في سياق أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS). في الجزء الأول درسنا أشباه الموصلات ثنائي CdTe باستخدام طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب الانحدار المعمم (GGA), حددنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية لـ CdTe النتائج في توافق جيد للغاية مع القيم التجريبية ومع الحسابات النظرية الأخرى.

في الجزء الثاني, درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية لأشباه الموصلات المغناطيسية المخففة CdEuTe (DMS) في بنية مزيج الزنك. لقد وجدنا أنه يمكن إعطاء خليتنا الفانقة لحظة مغناطيسية في اتفاق جيد مع نظريات أخرى. النتائج التي تم الحصول عليها مرضية للغاية ويمكننا أن نشهد فقط على موثوقية كود VASP وقوة أسلوب التدرج المعمم (GGA_PBE) هذا يشجعنا على دراسة CdTe مخدرة بواسطة العناصر المغناطيسية عالية التركيز الأخرى.

الكلمات الأساسية : CdTe, DMS, DFT, GGA, VASP, GGA_PBE, CdEuTe