

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Chouana Roumaïssa

**Investigation de la demi-métallicité dans les composés
 $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc)**

Sous la Direction de : Dr. Yahi Hakima

Juillet 2021

Remerciements

« La reconnaissance est la mémoire du cœur » Hans Christian Anderson

Avant tout, je tiens à remercier Allah, le tout puissant et à lui rendre grâce, de m'avoir doté de la force, de la santé et de la volonté qui m'ont permis de surmonter toutes les difficultés lors de mes études et de m'avoir accordé de l'énergie et du courage pour pouvoir terminer ce modeste travail.

A mon encadreur,

Mme Yahi Hakima

Je vous remercie vivement pour m'avoir facilité le travail dans la réalisation de ce mémoire, pour votre grande disponibilité, votre gentillesse, patience et votre motivation dans les moments difficiles, votre apport scientifique et surtout pour m'avoir confié ce sujet, je vous adresse mon plus grand respect et ma profonde gratitude.

A mon père et ma mère,

Je ne peux même pas vraiment vous remercier car ce serait bien en dessous de ce que je pense. Par ces quelques lignes, je vous remercie pour votre soutien et vos encouragements pendant ces longues années d'études. J'espère être à la hauteur de tout ce que vous m'avez transmis tout au long de ma vie. Aujourd'hui, je suis épanouie, grâce à vous...

A mes sœurs et mes tantes,

Pour votre présence, votre soutien, tout simplement pour être là, et pour la place immense que vous occupiez dans mon cœur, merci infiniment.

A mes amies, Ghozlène, Intissar et Nada,

Source d'espoir support et motivation.

Je remercie enfin tout le personnel administratif et éducatif de l'université 8 mai 1945 de nous avoir ouvert les portes de leurs univers avec chaleur et égalité, et ainsi nous offrir la possibilité de vivre cette expérience très enrichissante.

Que les membres de jury trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Dédicace

A mon père ... MON HERO !

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués.

Pour mener à bien ce travail et réaliser cette étude, nous avons utilisé la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées avec un potentiel complet (FP-LMTO), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, a_0 , le module de compressibilité, B_0 et sa dérivée, B'_0 , restent cohérents avec les résultats théoriques disponibles.

L'étude des propriétés électroniques montre que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ est un semi-conducteur magnétique dégénéré, tandis que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ sont des semi-métaux.

L'analyse de la structure de bandes d'énergie et des courbes de densité d'états électroniques (DOS) montrent que les composées $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc) présentent un gap direct au point de haute symétrie Γ , et prouvent que les états MT-3d jouent un rôle très important dans l'apparition du moment magnétique dans ces composés.

Mots clés : Semi-conducteurs magnétiques dilués, Calculs ab-initio, DFT, Structure électronique, Propriétés magnétiques.

Abstract

The present work is a contribution to the study of the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors.

To carry out this work and make this study, we used the linearized Muffin-Tin orbitals with full potential (FP-LMTO) method, within the framework of density functional theory (DFT), based on the generalized gradient approximation (GGA).

The results obtained from the study of structural properties such as lattice parameter, a_0 , compressibility module, B_0 and its derivative, B'_0 , remain consistent with other available theoretical results.

The study of the electronic properties shows that the compound $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ is a degenerate magnetic semiconductor, while the two compounds $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ are half-metals.

The analysis of the energy band structure and electronic density of states (DOS) curves show that the $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ compounds (MT=Cr, Ni, Sc) exhibit a direct gap at the high symmetry point Γ , and prove that the MT-3d states play a very important role in the appearance of magnetic moment in these compounds.

Keywords: Dilute magnetic semiconductors, Ab-initio calculations, DFT, Electronic structure, Magnetic properties

ملخص

العمل الحالي هو مساهمة في دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لأشباه النواقل المغناطيسية المنحلة.

لتنفيذ هذا العمل وإجراء هذه الدراسة، استخدمنا طريقة مدارات Muffin-Tin الخطية ذات الكمونات الكاملة (FP-LMTO)، في إطار نظرية كثافة الطاقة (DFT)، بناءً على تقريب التدرج المعمم (GGA).

النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص البنيوية مثل معامل الشبكة، a_0 ، معامل الانضغاط، B_0 ومشتقته، B'_0 ، تظل متسقة مع النتائج النظرية الأخرى المتاحة.

أظهرت دراسة الخصائص الإلكترونية أن المركب $Cd_{0.75}Sc_{0.25}S$ عبارة عن شبه ناقل مغناطيسي متحلل، في حين أن المركبين $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ و $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ عبارة عن أنصاف معادن.

يُظهر تحليل حسابات اشروطة الطاقة ومنحنيات الكثافة الإلكترونية للحالات (DOS) أن كل المركبات $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ المدروسة لها شريط طاقة مباشر عند نقطة التناظر العالي Γ ، وتثبت أن للحالات MT- d3 دورًا مهمًا جدًا في ظهور العزم المغناطيسي في هذه المركبات.

كلمات البحث:

أنصاف النواقل المغناطيسية المنحلة، حسابات المبادئ الأساسية، DFT، البنية الإلكترونية، الخصائص المغناطيسية.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
--------	-------	------

I.1	Représentation schématique des densités d'états en spin polarisé d'un métal paramagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau semi-métallique (C). On observe que pour un matériau semi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.	7
I.2	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes.	8
I.3	Classification des semi-conducteurs magnétiques. (a) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (b) Semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (c) Semi-conducteur non magnétique d'après H. Ohno.	9
I.4	Représentation schématique des structures cristallographiques des semi-conducteurs de type II-VI. a) Zinc blende et b) Wurtzite.	10
I.5	Représentation schématique des deux empilements compacts. a) Empilement compact ABA et b) Empilement compact ABC.	10
I.6	Représentation schématique des gaps direct et indirect.	11
I.7	Représentation schématique des sites tétraédriques dans les phases a) Zinc blende, b) Wurtzite.	13
I.8	Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs de type II-VI de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin. (J est le moment cinétique, Δ_{SO} est le gap énergétique dû au couplage spin-orbite).	14
II.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	25
II.2	Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.	26
III.1	Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des lignes et des points de haute symétrie.	31
III.2	Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de G_{MAX} .	33
III.3	Evolution de l'énergie totale en fonction G_{MAX} pour une valeur fixe	33

	de nk.	
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.	35
III.5	Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.	36
III.6	Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.	38
III.7	Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).	40
III.8	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).	43
III.9	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$.	46
III.10	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$.	47
III.11	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$.	49

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa	35

	dérivée B'_0 du CdS à l'équilibre.	
III.2	Gap énergétique E_g du CdS.	36
III.3	Paramètres de réseaux $a_0(\text{Å})$, modules de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et leurs dérivées B'_0 des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc), calculés à l'équilibre.	41
III.4	Energies de formation E_f (eV) des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc) calculées à l'équilibre.	42
III.5	Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ et des gaps semi-métalliques G^{HM} des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).	44
III.6	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{tot} (μB), moments magnétiques atomiques des éléments Cr, Ni, Sc, Cd et S (μB) des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).	50

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Références	3
Chapitre I: Généralités	4
I.1. Introduction.....	5
I.2. La spintronique.....	5
I.3. Les semi-métaux	6
I.4. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs).....	7
I.4.1. Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI.....	9
I.4.1.1. Structure cristalline.....	10
I.4.1.2. Structure de bandes d'énergie.....	11
I.5. Caractéristiques du CdS.....	12
I.5.1. Structure cristalline.....	12
I.5.2. Structure de bandes d'énergie	13
Références	15
Chapitre II : Approche ab-initio	17
II.1. Introduction.....	18
II.2. Equation de Schrödinger.....	18
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	19
II.3.2. Equations de Kohn -Sham.....	20
II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	22
II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	23
II.4.1. Choix d'une base.....	23
II.4.2. Cycle auto-cohérent	24
II.5. Méthode des orbitales Muffin -Tin linéarisées (LMTO)	25
II.5.1. Méthode des Orbitales Muffin -Tin : MTO's.....	26
II.5.2. Linéarisation des orbitales MTO's.....	27
II.5.3. Densité électronique et potentiel effectif.....	28
Références	29
Chapitre III : Résultats et discussion	30

III.1. Introduction.....	31
III.2. Détails de calculs.....	31
III.2.1. Tests de convergence.....	32
III.3. Etude du semi-conductrice hôte (CdS).....	34
III.3.1. Propriétés structurales.....	34
III.3.2. Structure de bandes d'énergie.....	35
III.3.3. Densités d'états électroniques (DOS).....	36
III.4. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni,Sc).....	39
III.4.1. Propriétés structurales.....	39
III.4.2. Structures de bandes d'énergie.....	42
III.4.3. Densités d'états électroniques (DOS).....	45
III.4.4. Propriétés magnétiques.....	50
Références	52
Conclusion générale	53

Introduction générale

Introduction générale

La microélectronique a connu un bouleversement technologique majeur depuis l'apparition du premier transistor en 1954 et à la fin du vingtième siècle. La diminution accrue des tailles de composants a permis d'améliorer les performances des puces des ordinateurs qui sont devenus de l'ordre de quelques distances atomiques. Cependant, des obstacles physiques importants sont apparus d'où la nécessité de prendre en compte la nature quantique des électrons.

La spintronique est parmi les alternatives intéressantes pour résoudre de tels problèmes, car elle utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons fait appel à des matériaux innovateurs en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation [1].

Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) [2] qui sont des semi-conducteurs ordinaires dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits en substitution pour leur conférer, en plus de leurs propriétés semi-conductrices, des propriétés magnétiques qui leur seront utiles pour le stockage de l'information [1].

Les DMSs jouent un rôle principal et très important, car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique. En outre, les DMSs présentent des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optique, électronique et magnétique [3].

La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, et électroniques. Les méthodes de calculs mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes complexes. Dans certains cas, les techniques de simulations ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse ou même inaccessible au laboratoire.

Ces méthodes (dites méthodes de premier principe) utilisent seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation. Elle est dite de premier principe car elle ne fait intervenir qu'un nombre très limité de données d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger, sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [4].

Le présent travail présente une contribution de recherche sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur CdS, dopé avec des métaux de transition Cr, Sc et Ni, par un calcul ab-initio, en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce mémoire comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation du principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) qui est la spintronique ainsi que la description des propriétés physiques de CdS.

- Le second chapitre est consacré à la présentation des bases théoriques sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec une description de la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO).

- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).

- En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants.

Références

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* **294** (5546), (2001) 1488.
- [2] J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64** (4), (1988) R29.
- [3] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Physical Review* **B62**, (2000) R4790.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley- VCH, 2000, Weinheim, Germany.

Chapitre I

Généralités

I.1. Introduction

On commence ce premier chapitre par la présentation du principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) qui est la spintronique. Ensuite, on donne un état de l'art sur les DMSs à base de semi-conducteurs II-VI où nous commencerons par la description de la matrice semi-conductrice hôte, puis nous exposerons ses différentes propriétés structurales et électroniques et l'intérêt de son utilisation dans le domaine de la spintronique.

I.2. La spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin, aussi connue sous le nom de magnéto électronique [1, 2], est une nouvelle technologie émergente qui utilise non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron complètement ignoré dans les applications de la microélectronique classique et ceci dans le but de coder l'information. Le spin de l'électron soulève de nouveaux phénomènes physiques offrant des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation de l'énergie et de non-volatilité de l'information [3].

Si l'on veut déterminer schématiquement la spintronique par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la discrimination n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs mais entre électrons de spin up et électrons de spin down [4].

la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par les équipes d'Albert Fert en France [5] et de Peter Grünberg en Allemagne [6] a conduit à la naissance de la spintronique parce que ces deux équipes de recherche ont mis en évidence l'effet spintronique dans des multicouches composées d'une alternance de couches d'un métal ferromagnétique et d'oxyde isolant dans lesquelles, ils ont observé que la résistance dépende de l'état magnétique des couches, c'est-à-dire lorsque les moments des couches sont antiparallèles, la résistance des multicouches est importante et elle devient faible si les moments basculent vers l'état parallèle. Ceci signifie que le phénomène de transport des électrons est étroitement lié à l'orientation de leurs spins.

La spintronique a plusieurs applications, parmi lesquelles on trouve la magnétorésistance tunnel (TMR) qui ressemble à la magnétorésistance géante, elle a

été observée dans les jonctions tunnels [7, 8] puis développée par IBM-Almaden [9, 10] afin d'augmenter la sensibilité de l'élément magnéto résistif, pour pouvoir l'utiliser pour le stockage magnétique dans les disques durs d'ordinateurs.

D'autres applications ont également vu le jour surtout au domaine industriel comme :

- ✓ Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- ✓ Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- ✓ Mémoires magnétiques à accès aléatoire (RAM) : c'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elles apportent [11, 12].
- ✓ Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

I.3. Les semi-métaux

Un matériau semi-métallique est un matériau qui est métallique pour l'une des directions de spin et qui a un gap au niveau de Fermi pour l'autre direction. Autrement dit ; c'est un matériau qui est caractérisé par un décalage de bandes d'énergie des électrons des deux directions de spins (spins majoritaires et spins minoritaires).

De ce fait, il est caractérisé par une asymétrie de la structure de la densité d'états énergétiques entre les spins majoritaires (spin up) et les spins minoritaires (spin down) avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi (Figure I.1). Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100% [4]. Cette polarisation est exprimée par la relation [6] :

$$p = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (\text{I.1})$$

$N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont respectivement les densités d'états de spin up et de spin down autour du niveau de Fermi.

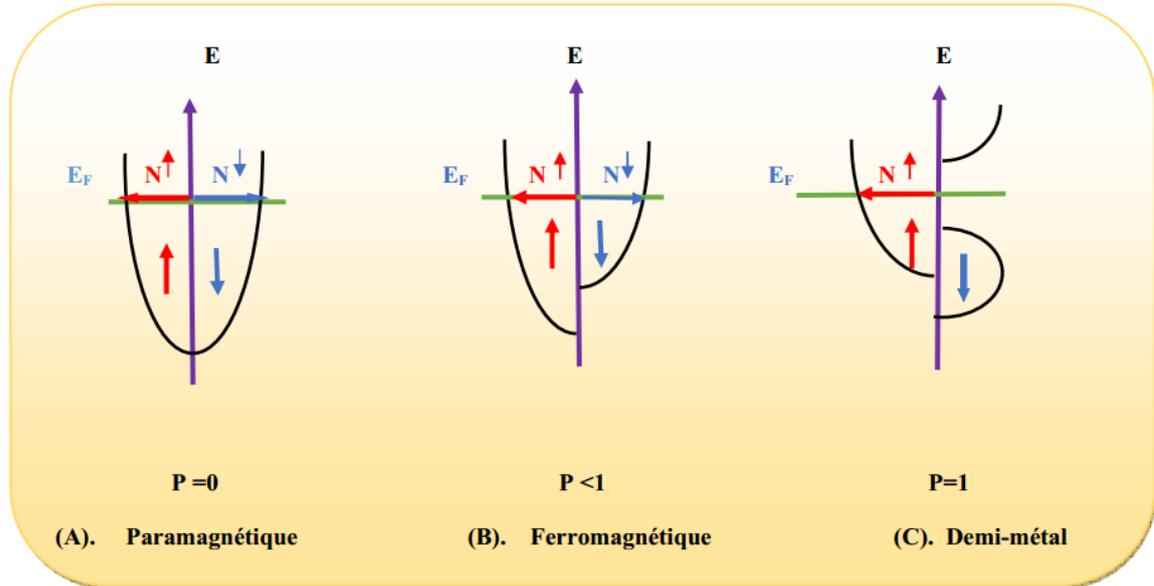


Figure I.1 : Représentation schématique des densités d'états en spin polarisé d'un métal paramagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau semi-métallique (C). On observe que pour un matériau semi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Ainsi, un semi-métal peut être décrit comme un métal pour une direction de spin (absence du gap énergétique) et un semi-conducteur pour l'autre direction de spin (existence du gap énergétique).

La semi-métallité ferromagnétique a été observée dans des matériaux semi-conducteurs dopés avec des impuretés magnétiques. Parmi ces matériaux, on cite à titre d'exemple : $Zn_{1-x}Cr_xTe$ [13], $Zn_{1-x}Cr_xSe$ [14], $Cd_{1-x}TM_xSe$ (TM = Cr, V and Mn) [15], $Cd_{1-x}Fe_xS$ [16], $Cd_{1-x}Mn_xS$ [17], $Cd_{1-x}Mn_xS$ [18], $Cd_{1-x}Cr_xS$ [19], $Cd_{1-x}Co_xS$ [20], $Cd_{1-x}TM_xS$ (TM = Co et V) [21], $Cd_{1-x}TM_xS$ (TM = Ni, Co et Fe) [22] et CdS dopé aux Cr, V, Mn, Cu et Sc [23].

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

La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons nécessite des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation. Parmi ces matériaux on peut citer les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) [24], ces derniers peuvent

jouer un rôle important parce qu'ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique.

Les DMSs, appelés aussi semi-conducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semi-conducteurs classiques de type IV, IV-IV, III-V, II-VI...(Figure I.2), dans lesquels, une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution, c'est-à-dire une fraction X des cations est substituée aléatoirement par des ions magnétiques à couches $3d$ ou $4f$ partiellement remplies. Le nom dilué provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux DMS de la famille II-VI qui font l'objet de notre étude.

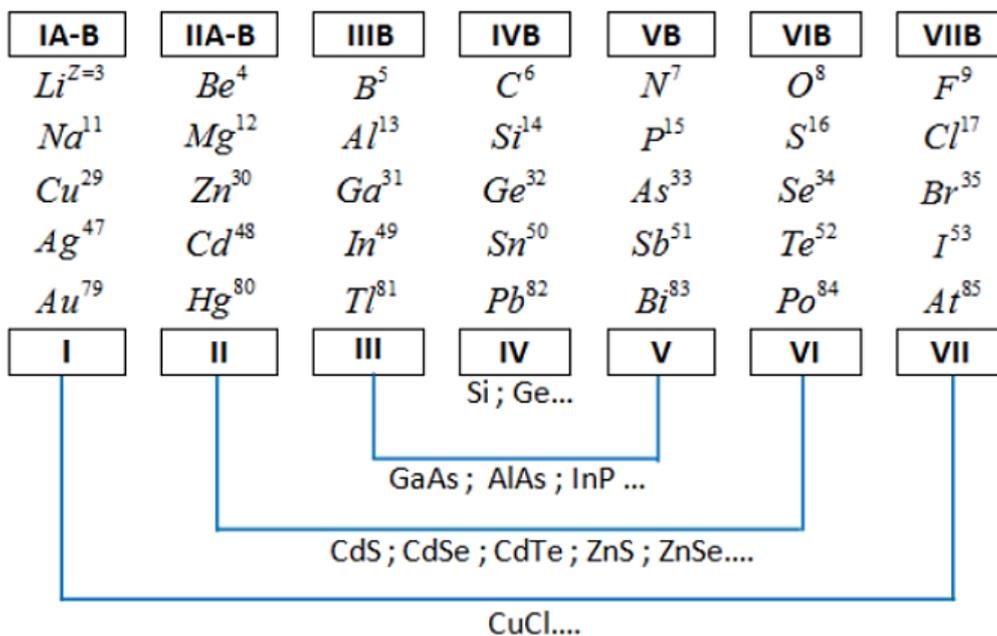


Figure I.2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes [25]

La figure I.3 représente la classification des semi-conducteurs magnétiques, faite par H. Ohno [26].

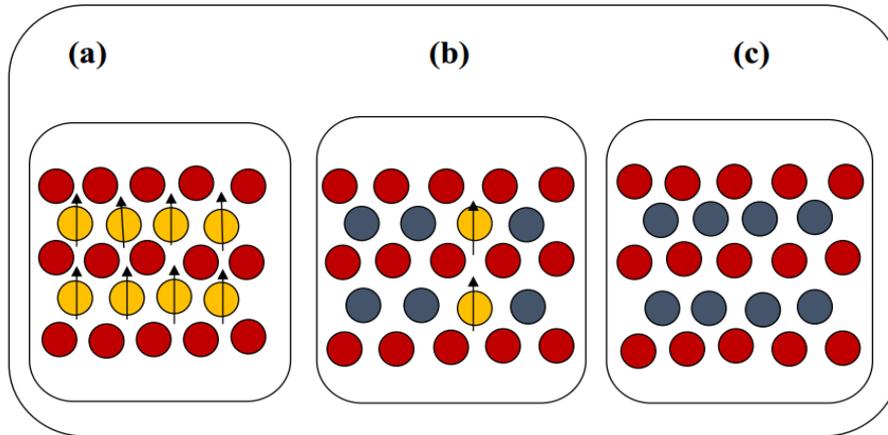


Figure I.3 : Classification des semi-conducteurs magnétiques. (a) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (b) Semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (c) Semi-conducteur non magnétique d'après H. Ohno [26].

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

Les matériaux semi-conducteurs de type II-VI présentent généralement un gap direct supérieur à 2 eV, qui leur donnent l'avantage d'être de meilleurs candidats dans la mise en œuvre de dispositifs optoélectroniques dans les régions proches-ultraviolets et visibles du spectre de la lumière. Certains d'entre eux, sont dotés d'une structure cristallographique compatible avec celles des dispositifs électroniques existants. Par ailleurs, la grande durée de vie des porteurs, atteignant 100 ns, a permis le transport sur plusieurs centaines de nanomètres. De ce fait, ils sont très efficaces dans la polarisation et l'injection de spin et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques [27].

En effet, la présence de moments magnétiques localisés sur les couches incomplètes $3d$ des éléments de transitions, incorporés dans la matrice hôte, est susceptible de créer des couplages entre les électrons $3d$ des ions magnétiques et les électrons des bandes. Par conséquent, ce couplage est responsable du comportement semi-métallique et de la polarisation complète au niveau de Fermi. Cette propriété confère à cette famille de DMS un atout particulièrement appréciable dans l'étude des propriétés électroniques et optiques des hétérostructures semi-conductrices.

Les DMSs à base des semi-conducteurs II-VI permettent également de contrôler indépendamment les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices, car les impuretés magnétiques n'apportent pas de porteurs libres [28].

I.4.1.1. Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI ont généralement une structure zinc blende (cubique à faces centrées) (Figure I.4.a) ou wurtzite (hexagonale) (Figure I.4.b). Ces deux types de structure sont formés d'empilements successifs de plans d'anions et de cations. Ils permettent ainsi d'avoir de liaisons covalentes de type sp^3 de symétrie tétraédrique. Ils sont ainsi constitués de cations A^{2+} ($A=Zn, Cd, Hg$) qui appartiennent à la colonne II du tableau périodique et d'anions B^{2-} ($B=O, S, Se, Te$) qui appartiennent à la colonne VI du tableau périodique.

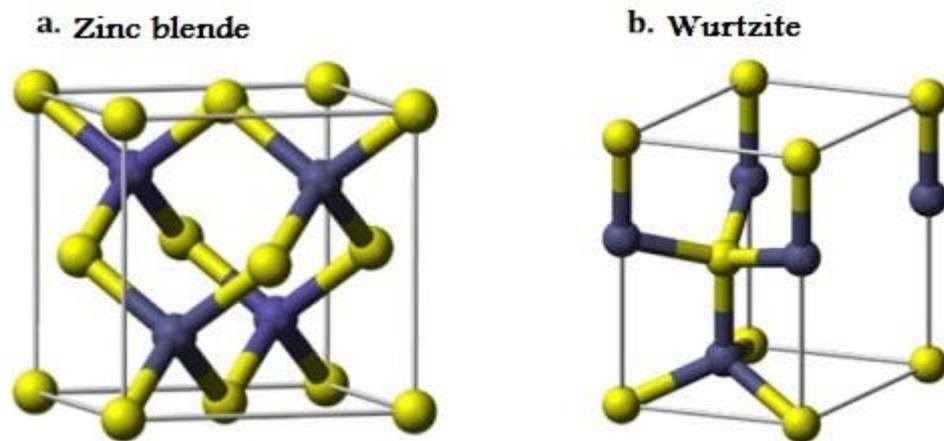


Figure I.4 : Représentation schématique des structures cristallographiques des semi-conducteurs de type II-VI. a) Zinc blende et b) Wurtzite.

La structure zinc blende est formée d'un empilement compact de plans de type ABCABCA..., (Figure I.5.a), tandis que la structure wurtzite est formée d'un empilement compact de plans de type ABABAB...(Figure I.5.b).

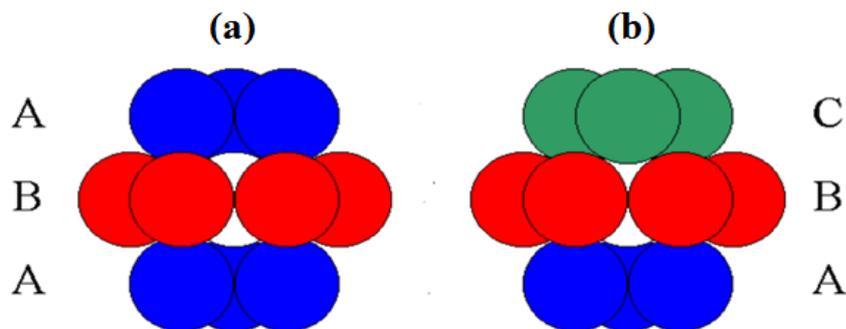


Figure I.5 : Représentation schématique des deux empilements compacts. a)Empilement compact ABA et b) Empilement compact ABC.

I.4.1.2. Structure de bandes d'énergie

Dans l'atome, un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui dépendent de la configuration électronique. On parle de « couches énergétiques » d'un atome ou de niveaux d'énergies autorisés pour les électrons. Si le système est composé d'un nombre important d'atomes, les niveaux individuels se transforment en zones énergétiques avec un très grand nombre d'états très rapprochés. On parle alors de « bandes d'énergie ». Les bandes d'énergies permises pour un électron sont séparées par des bandes interdites qui représentent le domaine des énergies que les électrons ne peuvent pas avoir (gap énergétique).

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

❖ Gap direct et Gap indirect

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même vecteur d'onde k . Dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions étant directes, ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Du coup les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques (exemple silicium) (voir Figure. I.6)

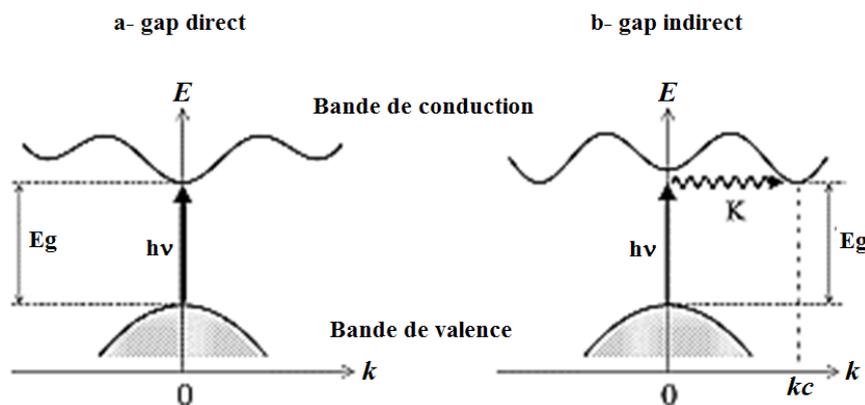


Figure. I.6 : Représentation schématique des gaps direct et indirect.

I.5. Caractéristiques du CdS

I.5.1. Structure cristalline

Le sulfure de cadmium (CdS) se cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite). Cependant, il peut être synthétisé dans la phase cubique à faces centrées B3 (zinc blende), lorsqu'il est élaboré à hautes températures ou déposé sur certains substrats de symétrie cubique [29, 30]. Le CdS peut également être obtenu, suivant les conditions de préparation, en phases poly-types regroupant à la fois les structures wurtzite et zinc blende [31]. L'application d'une grande pression hydrostatique au CdS de structure wurtzite, le transforme en phase NaCl B1 (rocksalt) qui est métastable [32].

La structure zinc blende, de maille $a = 5.83 \text{ \AA}$, appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N° 216) et correspond à deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), décalés l'un par rapport à l'autre du quart ($1/4$) de la diagonale du cube. Le taux de compacité de la structure zinc blende est de l'ordre de 0.34 ; ce qui fait d'elle une structure ouverte, d'où la possibilité d'introduire d'atomes légers.

La structure wurtzite, de paramètres de maille $a = 4.135 \text{ \AA}$ et $c = 6.74 \text{ \AA}$, appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (N° 186) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts, décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{3}{4}c$.

Dans les deux phases zinc blende (ZB) et wurtzite (WZ), chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique (T_d), par quatre atomes de l'espèce opposée (Figure I.7). Cependant, elles se distinguent seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes et diffèrent très peu énergétiquement, car pour chaque atome le voisinage est identique jusqu'aux deuxièmes voisins.

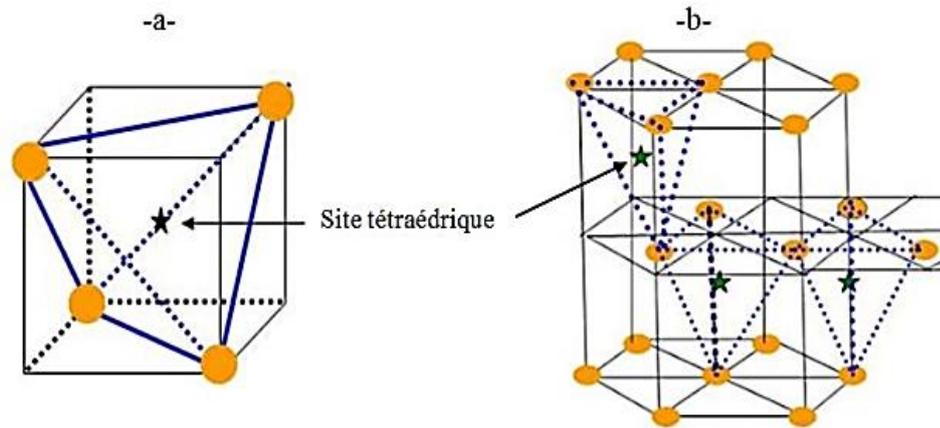


Figure I.7 : Représentation schématique des sites tétraédriques dans les phases
a) Zinc blende, b) Wurtzite.

I.5.2. Structure de bandes d'énergie

Le CdS est un composé polaire, appartenant à la famille II-VI des semi-conducteurs. Sa maille élémentaire est constituée de deux éléments ; un de la colonne II (Cd) et l'autre de la colonne VI (S) du tableau périodique. Le cadmium (Cd) fournit 2 électrons de valence, provenant de l'orbital $5s$, et le sulfure (S) en fournit 6 (2 de l'orbital $3s$ et 4 de l'orbitale $3p$) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément. Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons interatomiques de type sp^3 où chaque cation (Cd^{2+}) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anions (S^{2-}) et réciproquement. Ces liaisons ont ainsi un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [33].

De ce fait, la bande de conduction du CdS est composée de l'orbitale $5s$ du cadmium vidée de ses électrons, alors que la bande de valence est essentiellement composée de la couche $3p$ du sulfure, que complètent les deux électrons de la couche du cadmium. Généralement, les semi-conducteurs à gap direct, de structure zinc blende, détiennent la même allure de structure de bandes d'énergie représentée sur la figure I.8.

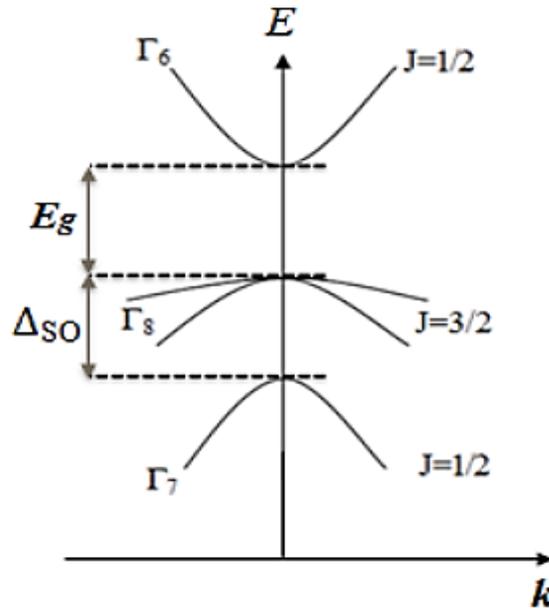


Figure I.8: Structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs de type II-VI de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin. (J est le moment cinétique, Δ_{SO} est le gap énergétique dû au couplage spin-orbite) [27].

Rappelons que le CdS est un semi-conducteur à gap direct, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde \vec{k} , au centre de la zone de Brillouin. Donc, la transition énergétique entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde et permet ainsi l'absorption et la transmission de la lumière de manière beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium. Ceci constitue un point primordial pour les propriétés optiques.

Des calculs basés sur des expériences de réflexion et de transmission optiques, effectuées sur le CdS, ont permis d'exprimer la valeur de la bande interdite en fonction de la température :

$$E_g = 2.58 - (5.2 \times 10^{-4})T \quad (I.2)$$

Où T est la température absolue. A la température ambiante, le gap énergétique E_g du CdS vaut 2.42 eV et la densité de porteurs intrinsèques est très faible, de ce fait la conductivité est contrôlée par la présence de défauts et des impuretés [31].

Références

- [1] G. A. Prinz, *Science*, **282**, (1998) 1660.
- [2] G. A. Prinz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, (1999) 57.
- [3] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys***76**, (2004) 323.
- [4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. V. Molnar, M.L. Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, (2001) 1488.
- [5] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** (21), (1988) 2472.
- [6] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Physical Review* **B39**, (1989) 4828.
- [7] M. Jullière, *Physics Letters*. **A54**, (1975) 225.
- [8] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Physical Review Letters* **74** (16), (1995) 3273.
- [9] W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, Y. Lu. et al., *Journal of Applied Physics*. **81**, (1997) 3741.
- [10] S.A. Rishton, R.A. Altman, Y. Lu et al., *Microelectronic Engineering* **35**, (1997) 249.
- [11] S. Parkin, K. Roche, M. G. Samant et al., *Journal of Applied Physics***85**, (1999) 5828.
- [12] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, *Semiconductor science and technology* **17**(4), (2002) 342.
- [13] W.-H. Xie, B.-G. Liu, *Journal of Applied Physics* **96**, (2004) 3559.
- [14] X.-F. Ge, Y.-M. Zhang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, (2009) 198.
- [15] C.-W. Zhang, S.-S. Yan, P.-J. Wang, Z. Zhang, *Computational Materials Science* **43**, (2008) 710.
- [16] Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, (2012) 1040.
- [17] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, A.H. Reshak, *Journal of Physical Chemistry A* **113**, (2009) 6022.
- [18] A. Nabi, *Computational Materials Science* **112**, (2016) 210.
- [19] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **14**, (2010) 1.
- [20] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, (2010) 3214.

- [21] H. Yahi, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **401**, (2016) 116.
- [22] H. Yahi, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **432**, (2017) 591.
- [23] H. Yahi, Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **33**, (2020) 1917.
- [24] J. Kossut and W. Dobrowolski, "Handbook of Magnetic Materials," K. H. J. Buschow, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1993, Vol. 7, p. 231.
- [25] F. Benhaddou, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdillah, Fès, (2018).
- [26] H. Ohno, *Science* **281**, (1998) 951.
- [27] H. Yahi, Thèse de Doctorat, Université 8 mai 1945, Guelma, (2016).
- [28] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *Journal of Applied Physics* **97**, (2005) 43904.
- [29] D. Lincot, M. Froment, H. Cachet, in : R. C. Alkine, D. M. Kolb, (Eds). *Advanced in Electrochemical Science and Engineering*, vol. **6**, Wiley-VCH, Weinheim, (1999) 165.
- [30] O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, *Physical Review* **B62**, (2000) 13064.
- [31] B.O. seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, Eds. Springer-Verlag, New York, **31**, (1979) 220.
- [32] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi, *Journal of Solid State Chemistry* **33**, (1980) 197.
- [33] A. Arnould, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1998).

Chapitre **II**

Approche ab-initio

II.1. Introduction

Pour modéliser un système quantique formé de N particules en interaction coulombienne, on utilise des méthodes et des approches théoriques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Parmi les méthodes qui existent : les méthodes ab-initio qui permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système tels que, ses paramètres de réseau, sa structure électronique et son énergie d'ionisation. Ces méthodes reposent sur les fondements de la mécanique quantique et ne font intervenir qu'un nombre limité de données d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Dans ce chapitre, nous exposons les bases sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger avec une description de la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO) [2].

II.2. Equation de Schrödinger

C'est l'équation fondamentale établie par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925 pour résoudre un système à plusieurs noyaux et électrons, elle est donnée par la relation suivante [3] :

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.1})$$

où T_n : L'énergie cinétique de M noyaux de masse M_n ,

T_e : L'énergie cinétique de N électrons de masse m_e ,

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

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

V_{n-n} : L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

Pratiquement, il est impossible de résoudre le problème quantique du solide sans faire des approximations basées sur les considérations physiques.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N+3M$), et d'interactions mises en jeu dans ce type de problème, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est

une tâche impossible à réaliser d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), comme son nom l'indique, est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab-initio. Elle a été développée par Hohenberg-Kohn en 1964 [4] puis Kohn-Sham en 1965 [5]. Elle consiste à reformuler le problème quantique à N corps, en un problème mono corps avec comme seule variable la densité électronique $\rho(r)$, définie comme suit :

$$\rho(r) \geq 0, \rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{R^3} \rho(r) dr = N \quad (\text{II.2})$$

De ce fait, la DFT détermine à l'aide de la connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système ou un problème constitué d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Premièrement, Hohenberg et Kohn [4] ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.3})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde [6].

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.4})$$

Ce second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit [5] :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.5})$$

où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, existant pour tout type de système et exprimée par :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{II.6})$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique et $V[\rho(r)]$ et l'interaction électron-électron.

La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations.

II.3.2. Equation de Kohn-Sham

L'approche proposée par Kohn-Sham [7] en 1965 a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Premièrement, ils supposent qu'il existe un système imaginaire de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental ρ_0 . L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour un système fictif sont connues. Ensuite, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif donné par la relation :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.7})$$

Où $V_{hartree}(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree qui est définie par :

$$V_{hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') dr'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.8})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est le potentiel d'échange et corrélation, tel que :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie d'échange-corrélation est une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu dans le système de manière exacte.

De ce fait, l'équation représentant le système de N équations mono-électroniques de Schrödinger et débouchant sur les N états $\varphi_i(r)$ de Kohn-Sham, peut s'écrire sous la forme :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Le terme ε_i représente les énergies de Kohn-Sham.

Cela nous amène à réécrire le problème sous forme de trois équations indépendantes :

- ✓ La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') dr'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.11})$$

- ✓ La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dont le but d'obtenir les fonctions d'ondes φ_i :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.12})$$

- ✓ La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonction d'onde mono électronique :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

Ces trois équations, du fait de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto-cohérente.

II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La mise en place des équations de Kohn-Sham a permis de regrouper tous les effets quantiques du système de N électrons dans une seule fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$. Ainsi, pour résoudre ces équations, diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous nous contentons de présenter par la suite, celles les plus utilisées qui sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace [8, 9] et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

Avec $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [10].

Pour l'approximation locale de la densité de spin (LSDA) on prend en considération la polarisation de spin (spin haut et spin bas)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.16})$$

II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [11, 12] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité $\rho(r)$ alors que dans l'approximation GGA le gaz électronique est considéré inhomogène et par conséquent, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla \rho(r)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II.17})$$

où $f_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Plusieurs paramétrisations, sous forme analytique, sont faites pour cette fonction, parmi lesquelles on trouve celles de Langreth et Mehl [13], Lee, Yang et Par (LYP) [14], Becke (B88) [15], Perdew et Wang (PW91) [16] et Perdew, Burke et Ernzerhof [17].

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement.

II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

II.4.1 Choix d'une base

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde mono-électronique, pour cela, il est nécessaire de les exprimer comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions d'onde de la base. Les orbitales de Kohn-Sham sont alors décrites par :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Où χ_i sont les fonctions de base et C_i sont les coefficients d'expansion. La résolution des équations de Kohn-Sham revient alors à déterminer ces coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

II.4.2. Cycle auto-cohérent

Les équations de Kohn-Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (II.1).

Tout commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques (R_{at}) et les numéros atomiques (Z_{at}) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale ρ^{in} , correspondant à la superposition des densités atomiques ρ^{at} du système, est injectée. La densité initiale ρ^{in} permettra alors de construire le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\rho^{\text{in}})$ et de résoudre par la suite, l'équation de Schrödinger pour trouver les états propres ε_i et ϕ_i de Kohn-Sham. Ainsi, une nouvelle valeur de la densité électronique ρ^{out} , construite à partir des fonctions d'ondes ϕ_i , sera utilisée pour calculer l'énergie totale $E[\rho]$. Si le critère de convergence de cette énergie est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité ρ^{out} sera mélangée à ρ^{in} , selon l'expression $\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^1$ (α est un paramètre de mixage), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique ρ^{out} auto-cohérente.

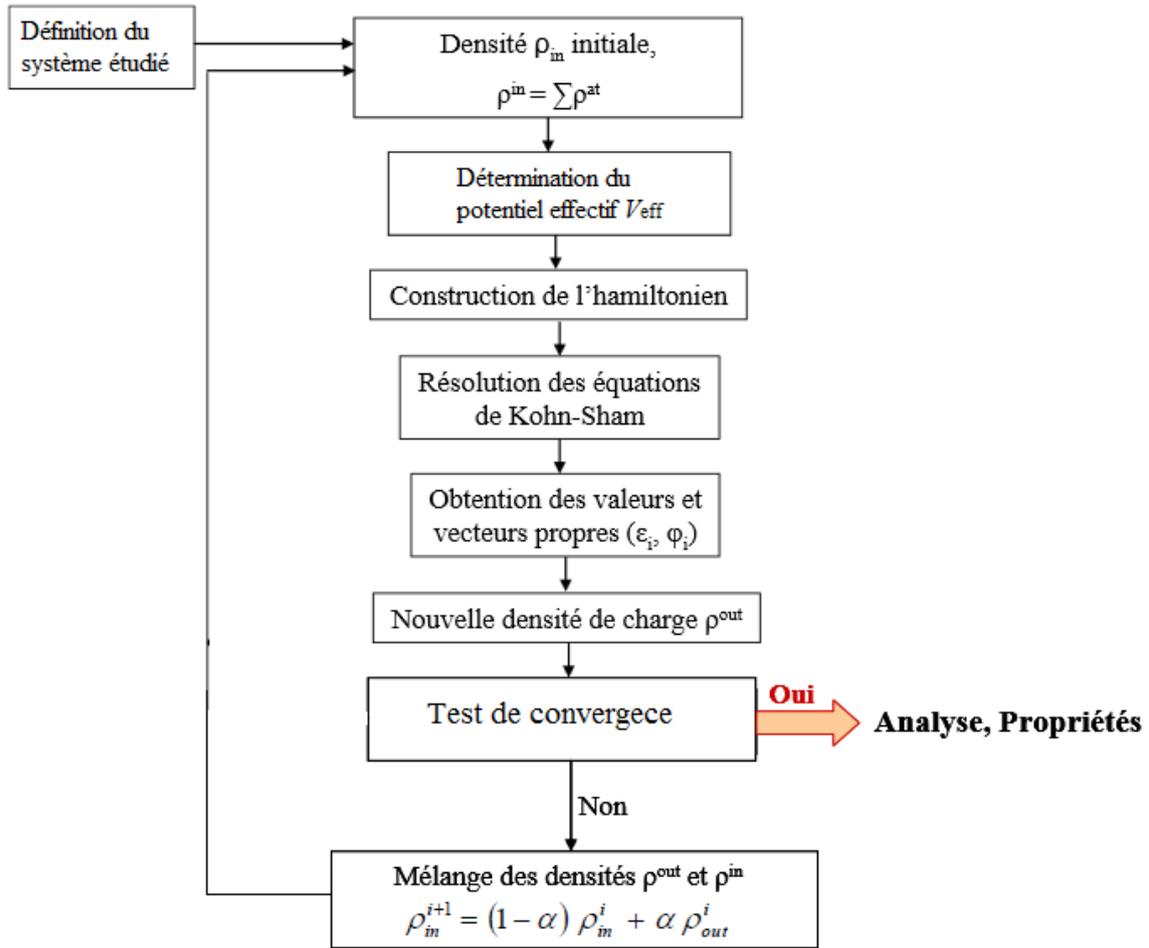


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5. Méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO)

La méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées [2] est basée sur le découpage virtuel de l'espace en deux régions (Figure II.2) :

- Des zones sphériques centrées sur chaque site atomique où le potentiel est intense et presque sphérique,
- Des zones interstitielles, entre les sphères, où le potentiel est constant (lisse) et les électrons ont un comportement proche des électrons libres.

Le potentiel total de Muffin-Tin est alors exprimé par :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq R_{MT} \\ V_{MTZ} & \text{si } r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 19})$$

Où R_{MT} est le rayon de la sphère Muffin-Tin, $V(r)$ est le potentiel sphérique à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et V_{MTZ} est la valeur du potentiel constant dans la région interstitielle.

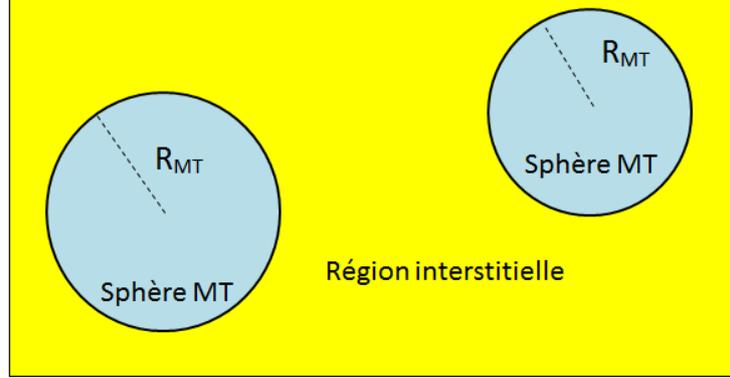


Figure II.2 : Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

Les fonctions d'onde dans les deux régions seront obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la région sphérique, elles sont représentées par le produit des fonctions radiales et harmoniques sphériques, et dans la région interstitielle elles sont tout simplement des ondes planes.

II.5.1. Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's

La méthode des orbitales Muffin-Tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en calculant les solutions propres variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ et les énergies E_{jk} correspondantes aux états électroniques $\{|jk\rangle\}$. Les fonctions d'ondes variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$, représentées dans la base MTO's, sont construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ qui sont des fonctions indépendantes de l'énergie de symétrie $L \equiv (l, m)$ et centrées sur des sites atomiques \vec{R} en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin [18] :

$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{II.20})$$

Où \vec{k} désigne le vecteur d'onde électronique, j l'indice de la bande, L l'abréviation du moment angulaire (l, m) et $A_{jk,RL}$ désigne les coefficients d'expansion. L'utilisation

de la forme de l'Eq. (II.19) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{ H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL} \} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (II.21)$$

$H_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | H_{jk} | \chi_{RL} \rangle$ Représente les éléments des matrices hamiltoniennes dans la base des MTO's et $O_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle$ sont les éléments de matrices de recouvrement, calculés de manière self-consistante sur un nombre limité de points \vec{k} appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin pour chacune des bandes électroniques j.

Les coefficients $A_{jk,RL}$ étant trouvés, ils seront utilisés pour construire les solutions variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ puis les densités électroniques ρ des états occupés, soit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(\vec{r})| \quad (II.22)$$

La base MTO's, construite à partir de la combinaison des solutions des équations de Schrödinger, constitue une base convenable pour calculer les solutions propres $|\Psi_{jk}\rangle$ et les énergies correspondantes E_{jk} .

II.5.1.1. Linéarisation des orbitales MTO's

La procédure de linéarisation a pour but de construire une base d'orbitales Muffin-Tin linéarisées LMTO's $|\chi_{RLv}\rangle$ entièrement indépendante de l'énergie. Ainsi, l'application du principe variationnel à la solution propre $|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL}$ construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, donne lieu à un problème de valeurs propres.

La linéarisation de l'orbitale MTO, à l'intérieur de la sphère \vec{R} , est introduite en termes d'un développement de son onde partielle radiale sous la forme :

$$\begin{aligned} |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} \underbrace{(E_{jk} - E_{RLv}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} h_{k,R'L'RL} |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Avec $|\dot{\varphi}_{RL}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}_{RLv}\rangle + o_{RL}^\alpha |\varphi_{RLv}\rangle$.

Le coefficient o_{RL}^α décrit le paramètre de recouvrement de l'onde partielle avec sa dérivée par rapport à l'énergie, et la grandeur matricielle $h_{k,R'L'RL}$ est choisie de manière à assurer les conditions de continuité et de dérivabilité des orbitales sur la sphère.

De ce fait, l'orbitale LMTO résultante du développement de l'Eq. (II.23) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle = |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle h_{k,R'L'RL} + \frac{1}{N_{RLv}} |K_{RLv}\rangle^i \quad (\text{II.24})$$

Le dernier terme additionné $\frac{1}{N_{RLv}} |K_{RLv}\rangle^i$ représente la partie de l'orbitale LMTO dans la région interstitielle.

II.5.2. Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{n}_R(\vec{r}) - n_R(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Le premier terme désigne la fonction lisse dans la zone interstitielle tandis que le second et le troisième terme correspondent à la partie de la densité électronique à l'intérieur de la sphère MT.

Dans la région interstitielle, le potentiel peut simplement être obtenu par la résolution de l'équation de Poisson. A l'intérieur des sphères, il est développé en harmoniques sphériques.

Références

- [1] R. G. Parr and W. Yang., “Density-Functional Theory Of Atoms And Molecules”, Oxford University Press, (1989).
- [2] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgubta, R.W. Tabk, C. Arcngeli, O. Jepsen, G. Krier, “Electronic Structure and Physical Properties of Solids” The use of the LMTOMethod, Eds. H. Dreysse, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) 3 (2000).
- [3] E. Schrödinger, Annals of Physics **79**, (1926) 489.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review **B136**, (1964) 864.
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review **137**, (1965) A1697..
- [6] D. R. Hartree, Philosophical *Society* **24**, (1928) 89.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review 140, (1965) A1133
- [8] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Physical Review. **B16**, (1977) 5212.
- [9] G. Kresse, J. Hafner, R.J. Needs, Journal of Physics: Condensed Matter **4**, (1992) 7451.
- [10] P.M.A. Dirac, Proceedings of the Royal Society (Londres) **123**, (1929) 714.
- [11] J.P. Perdew, P. John, Physical Review Letters. **55**, (1985) 1665.
- [12] J.P. Perdew, Physica. **B172**, (991) 1.
- [13] D.C. Langreth, M.J. Meht, Physical Review. **B28**, (1983) 1809.
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Physical Review. **B37**, (1988) 785.
- [15] A.D. Becke, Physical Review. **A38**, (1988) 3098.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Physical Review. **B45**, (1992) 13244.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters. **77**, (1996) 3865
- [18] O.K. Andersen, PhysicalReview. **B12**, (1975) 3060.

Chapitre **III**

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ ($\text{MT}=\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Sc}$), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), traitée par la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées, implémentée dans le code « LM suite 7 », en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les différents résultats obtenus des calculs seront exposés et interprétés.

III.2. Détails de calculs

L'étude des propriétés des composés est faite dans la première zone de Brillouin qui est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine Γ . Elle constitue l'une des bases essentielles de l'analyse des structures de bandes, elle permet aussi de représenter les points de haute symétrie.

Pour une structure zinc blende, cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Figure III.1). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie et des lignes.

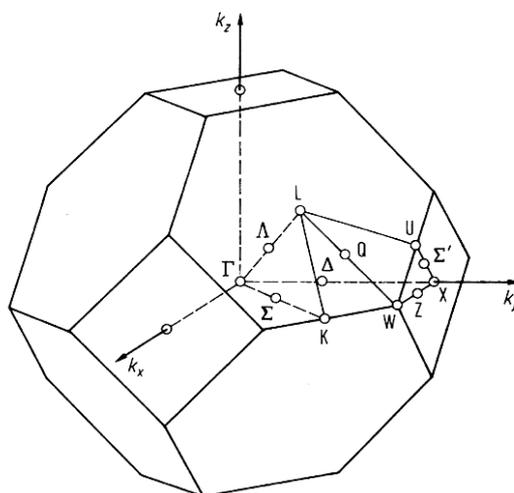
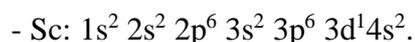
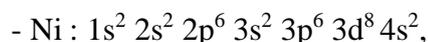
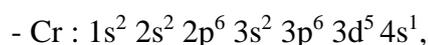
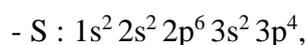
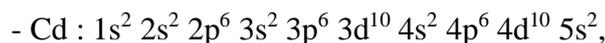


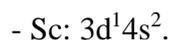
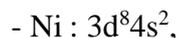
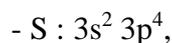
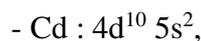
Figure III.1: Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des lignes et des points de haute symétrie.

Les calculs effectués sont basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Langreth-Mehl [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code «LM suite7» [3].

Les configurations électroniques du cadmium (Cd), du soufre (S), du chrome (Cr), du nickel (Ni) et du scandium (Sc) sont les suivantes :



Les états de valence sont considérés comme suit :



Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères Muffin-Tin. La valeur R_{MT} choisie pour les atomes Cd, Cr, Ni et Sc est 2.43 a.u, tandis que celle choisie pour l'atome S est 2.33 a.u. Le calcul auto cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry.

III.2.1. Tests de convergence

Dans la méthode FP-LMTO, deux paramètres essentiels sont à raffiner pour décrire de manière efficace le système étudié. Le premier étant l'énergie GMAX de coupure (cutoff), est utilisé pour créer le maillage (mesh) de la densité interstitielle et le second est le nombre de divisions nk, qu'on doit choisir selon les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Ainsi, le nombre de points k, dans la première

zone de Brillouin, est le produit de ces trois nombres et constitue les points irréductibles qui peuvent être réduits par des opérations de symétrie.

La figure III.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de $GMAX$ et la figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction de $GMAX$ pour une valeur fixe de nk . Ainsi, les valeurs choisies dans notre étude sont : $GMAX = 10$ et $nk = 8$.

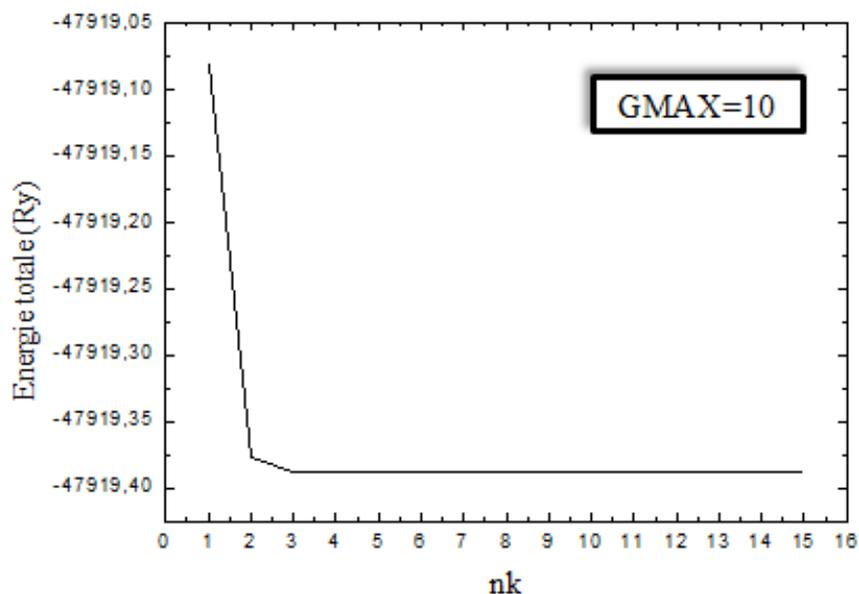


Figure III.2 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de $GMAX$.

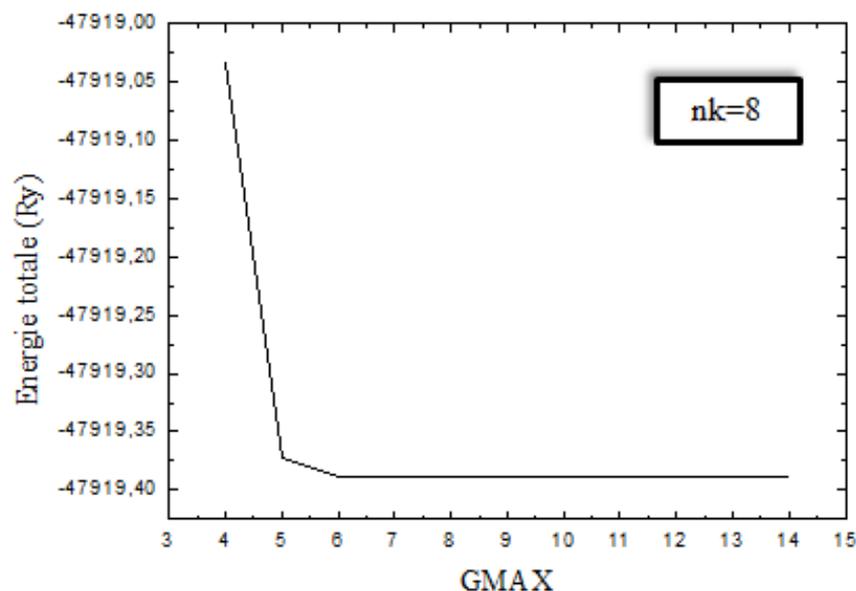


Figure III.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction $GMAX$ pour une valeur fixe de nk .

III.3. Etude du semi-conductrice hôte (CdS)

III.3.1. Propriétés structurales

Afin de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, tels que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , nous avons calculé l'énergie totale du système, d'une façon auto-cohérente, pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 prises au voisinage de la valeur expérimentale a_{exp} (5.83 Å) [4]. Ensuite, nous avons ajusté la courbe de l'énergie totale en fonction de a_0 à l'aide de l'équation de Murnaghan [5] :

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité, qui mesure la résistance du matériau envers un changement de son volume, est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

et sa dérivée B'_0 est évaluée à partir de la relation :

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.4 représente la variation de l'énergie totale du CdS, en fonction de la constante de réseau a_0 dans la phase zinc blende. Les résultats obtenus pour le paramètre de maille a_0 à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont reportés dans le tableau III.12. Ils sont comparés à d'autres résultats théoriques [6, 7] et expérimentaux [4, 8] relatifs au CdS. Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

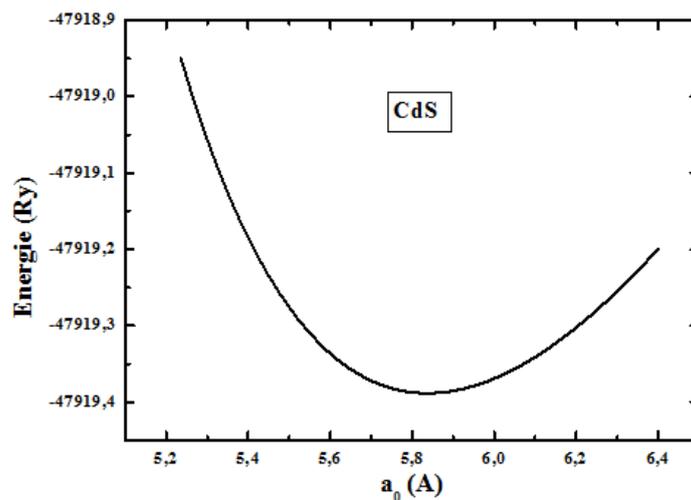


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.

Tableau III.1 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 du CdS à l'équilibre.

CdS	a_0 (Å)		B_0 (GPa)	B'_0
Nos calculs	5.8373		65.89	4.444
Résultats théoriques	5.836 ^a	5.85 ^b	65.71 ^a	4.494 ^a
Résultats expérimentaux	5.83 ^c	5.833 ^d	64.3 ^c	-

^a Ref. [6]

^b Ref. [7]

^c Ref. [4]

^d Ref. [8]

III.3.2. Structure de bandes d'énergie

La figure III.5 montre la structure de bandes d'énergie du CdS, dans la phase zinc blende, où on peut clairement voir que le CdS possède un gap direct, car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . La valeur du gap d'énergie que nous avons calculée est reportée dans le tableau III.2, et comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. Elle est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est largement sous-estimée comparée avec la valeur expérimentale. Ce désaccord peut

être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [2].

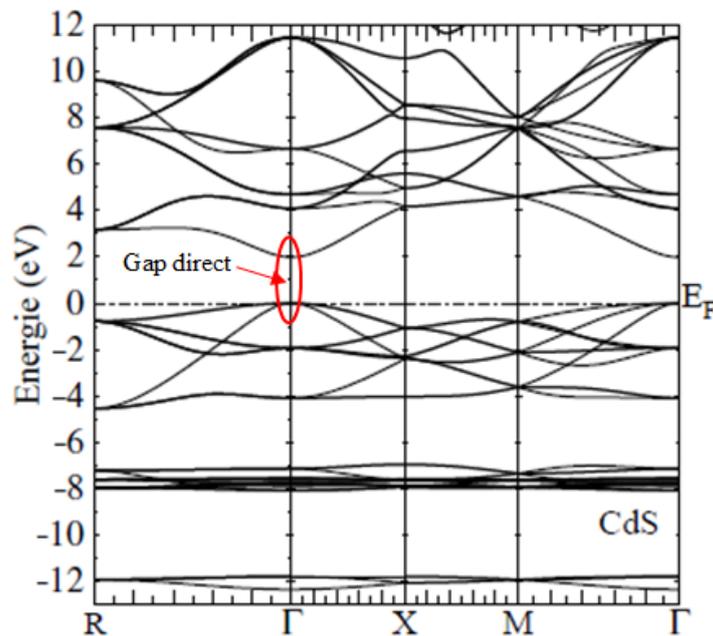


Figure III.5 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Tableau III.2 : Gap énergétique E_g du CdS.

CdS	E_g (eV)
Notre calcul	1.98
Résultats théoriques	1.98 ^a , 0.917 ^e , 1.45 ^f
Résultat expérimental	2.42 ^g

^aRef. [6]

^e Ref. [9]

^fRef. [10]

^gRef.[11]

III.3.3. Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques (DOS) est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie. Elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du

système. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

La figure III.6 représente les densités d'états totales et partielles du composé CdS. D'après cette figure, on distingue quatre régions séparées par des bandes interdites, dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F . La région la plus profonde de la bande de valence est dominée par les états S-*s* avec une faible contribution des états Cd-*d*. La région intermédiaire de la bande de valence provient principalement des états Cd-*d* avec une légère contribution des états S-*p* et S-*s*. La région la plus haute de la bande de valence est constituée principalement des états S-*p* avec une faible contribution des états Cd-*s*. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F (0 eV), la figure III.6 montre qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques Cd-*s* et S-*p*. Enfin, on voit clairement, à partir des courbes de densités d'états, la forte hybridation entre les états *s* et *p* de Cd et les états *p* de S.

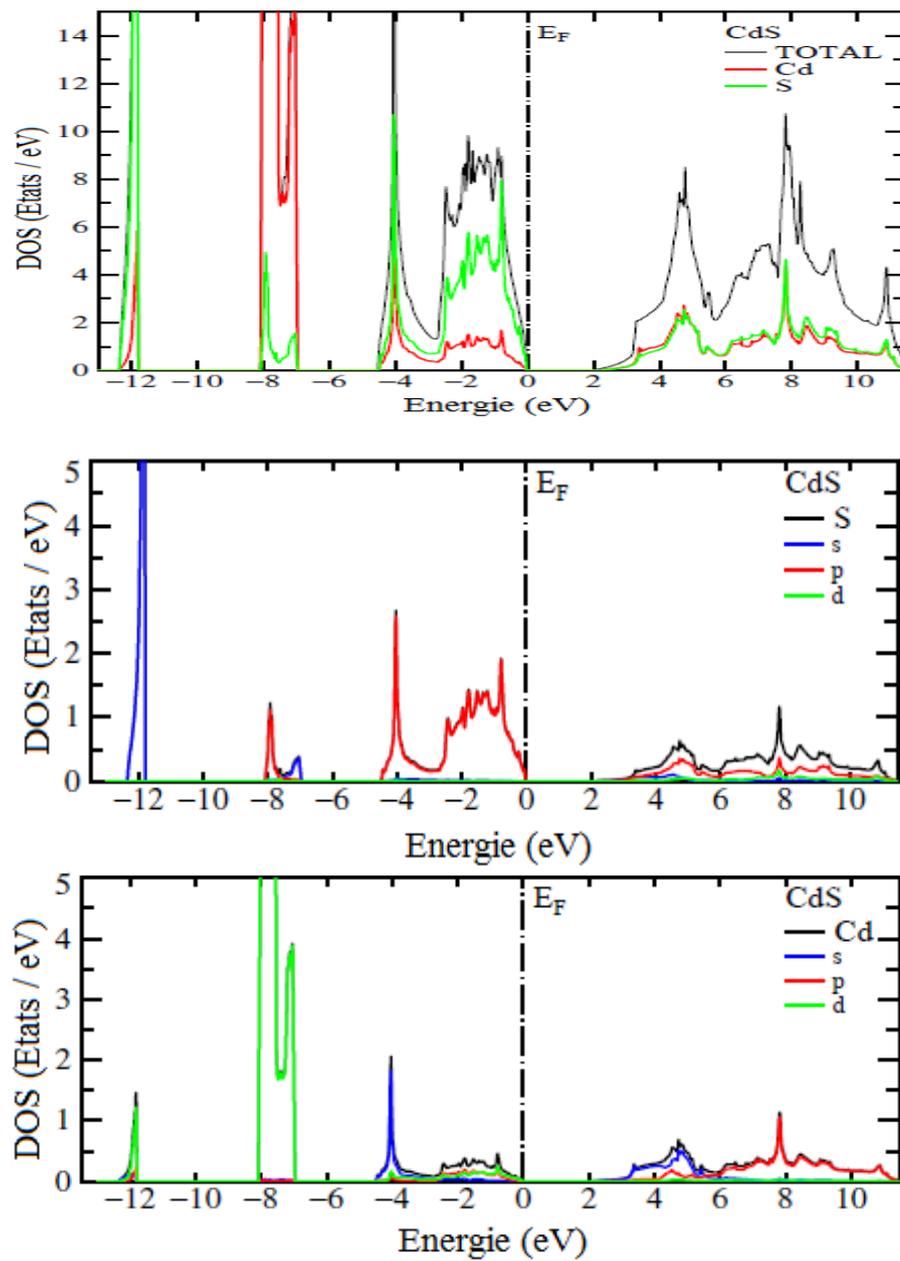


Figure III.6 : Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.

III.4. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc)

Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO en conjonction avec l'approche de la supercellule, où on a considéré une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de CdS dans la phase zinc blende, contenant huit atomes, afin de simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$. Ces composés sont obtenus en substituant un atome Cd (0, 0, 0) par un atome Cr/Ni/Sc.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin assurant la convergence est réalisé avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ points k.

III.4.1. Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamental des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT= Cr, Ni, Sc) sont déterminées en calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs de paramètres de réseaux et en ajustant les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Murnaghan [5].

La figure III.7 montre les variations de l'énergie totale de nos composés en fonction des paramètres de réseaux. L'ensemble des résultats obtenus pour les paramètres de réseaux a_0 , à l'équilibre, les modules de compressibilité B_0 et leurs dérivés B'_0 pour les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ sont reportés dans le tableau III.3 et comparés avec d'autres résultats théoriques issus de la littérature

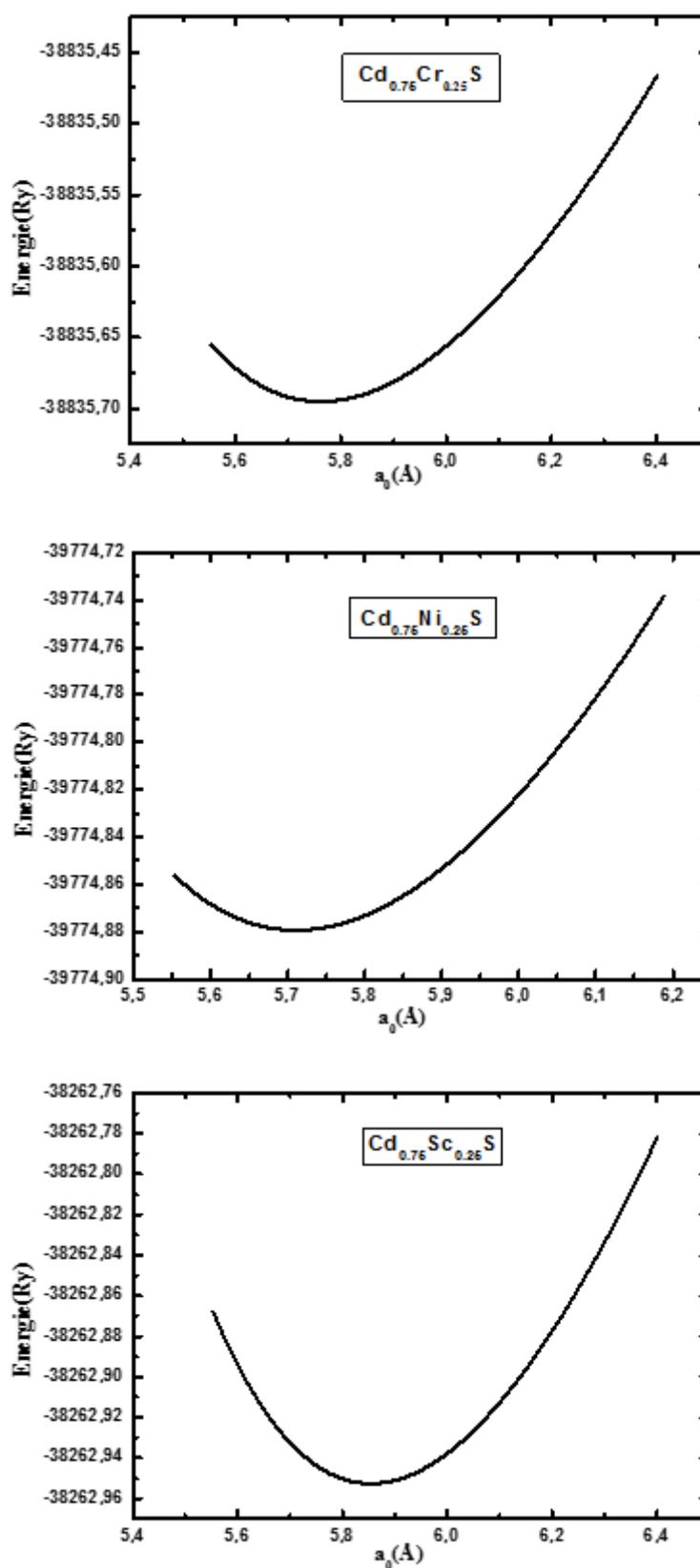


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).

Tableau III.3 : Paramètres de réseaux $a_0(\text{Å})$, modules de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et leurs dérivées B_0' des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc), calculés à l'équilibre.

Composé	a_0 (Å)		B_0 (GPa)		B_0'	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	5.7620	5.722 ^h	66.681	79.593 ^h	4.77	54.37 ^h
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$	5.7110	-	69.825	-	4.935	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$	5.8543	-	63.264	-	4.625	-

^hRef. [12].

Il est clair d'après les résultats reportés dans le tableau III.1 que les valeurs des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT= Cr, Ni, Sc) sont plus petites que celui du CdS pur. Ceci est certainement dû à la substitution des éléments magnétiques Cr, Ni et Sc de rayon ioniques 0.62 Å, 0.70 Å 0.73 Å, respectivement, à la place de l'atome Cd de rayon ionique 0.97 Å dans la maille du CdS. On remarque aussi que les valeurs des modules de compressibilité sont plus grandes que celui du CdS pur, de ce fait, l'introduction des impuretés magnétiques dans la maille CdS augmente sa dureté.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons globalement dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Pour avoir des informations sur la stabilité des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc), nous avons calculé leurs énergies de formation E_f , donnée par la relation suivante [13] :

$$E_f = E_{tot} - E_{pur} + n(E_{atom}^{Cd} - E_{atom}^{MT}) \quad (\text{III. 4})$$

Où E_{tot} est l'énergie totale de la supercellule contenant nCd atomes remplacés par nMT (MT=Cr, Ni, Sc) atomes et E_{pur} est l'énergie correspondante du CdS pur. E_{atom}^{Cd} et E_{atom}^{MT} sont les énergies respectives, des atomes Cd et Cr/Ni/Sc à l'état libre.

Le tableau III.4 représente les résultats obtenus des énergies de formation E_f des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc). Il montre que ces valeurs sont négatives ce qui indique que les différents composés peuvent être réalisés expérimentalement.

Tableau III.4 : Energies de formation E_f (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cr, Ni, Sc) calculées à l'équilibre.

Composé	E_f (eV)
$Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$	-0.33
$Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$	-0.24
$Cd_{0.75}Sc_{0.25}S$	-0.32

III.4.2. Structures de bandes d'énergie

La figure III.8 représente les structures de bandes d'énergie des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cr, Ni, Sc). Elle montre clairement, pour le composé $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$, que les états de spin minoritaire (spin down) sont caractérisés par l'existence d'un gap énergétique autour du niveau de Fermi, donc ils ont un comportement semi-conducteur, tandis que les états de spin majoritaire (spin up) coupent le niveau de Fermi, donc ils ont un comportement métallique. En conclusion, le composé $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ est un semi-métal.

De la même manière, la figure III.8 montre que le composé $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ est lui aussi un semi-métal parce qu'il est caractérisé par un spin minoritaire métallique et un spin majoritaire semi-conducteur.

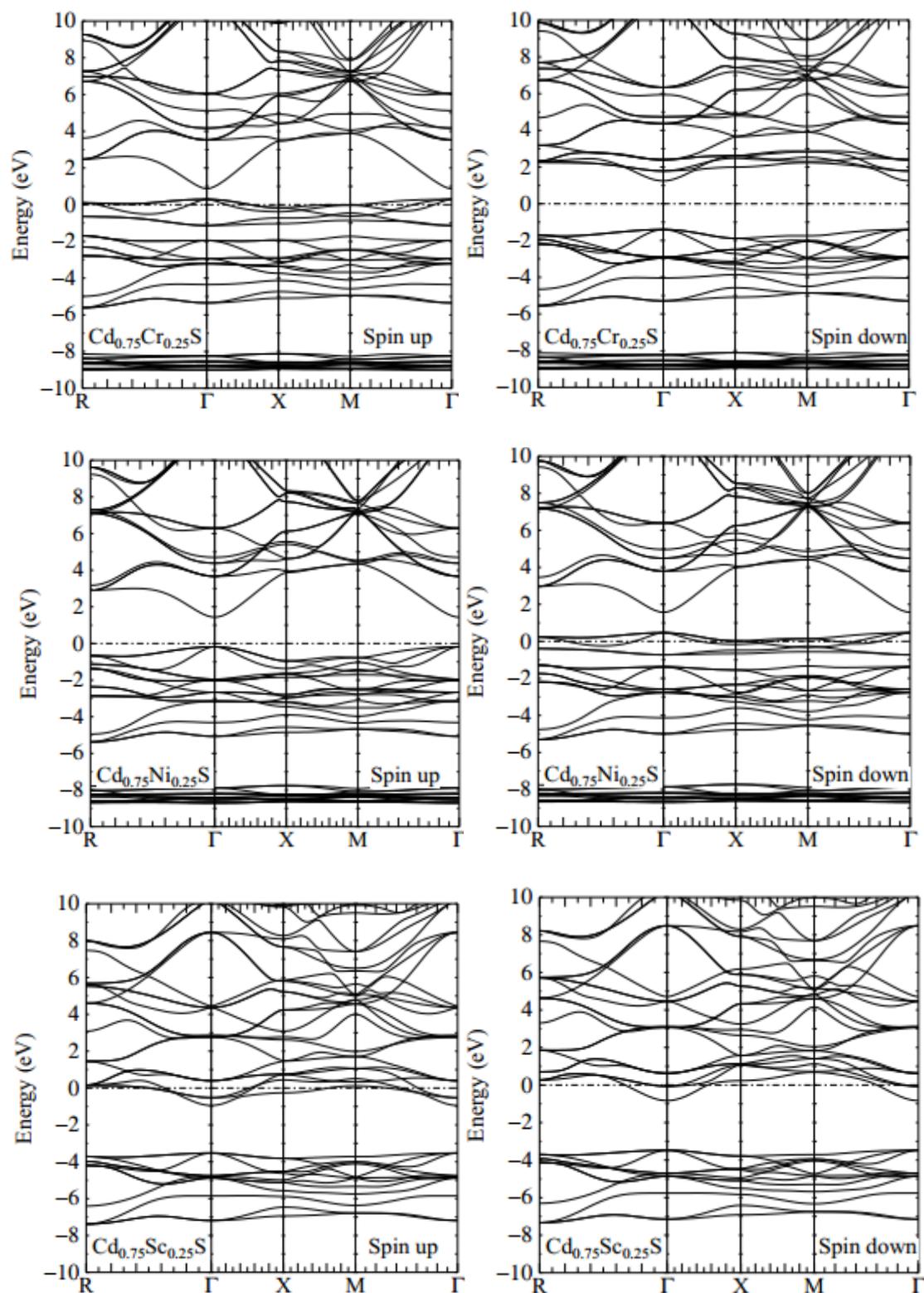


Figure III.8 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ ($\text{MT} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Sc}$).

En revanche, la figure III.8 montre pour le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ que chacun des états de spins majoritaire et minoritaire coupent légèrement le niveau de Fermi, tout en préservant l'existence d'un gap énergétique. De ce fait, on peut prédire que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ est un semi-conducteur dégénéré parce que le niveau de Fermi se trouve dans la bande conduction. Un tel résultat a été observé dans le composé $\text{Cd}_{0.9375}\text{Sc}_{0.0625}\text{S}$ [14]

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie de spin minoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et de spin majoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin, ce qui préserve la nature du gap direct du CdS pur. De même, les bandes d'énergie du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ montrent que lui aussi est un semi-conducteur dégénéré à gap direct.

Nous avons aussi calculé le gap semi-métallique G^{HM} qui est un paramètre important à considérer pour des applications potentielles dans les dispositifs spintroniques. Il est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie la plus haute de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de valence [15].

On constate, à partir des résultats reportés dans le tableau III.5, que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ est plus favorable d'être utilisé dans les dispositifs spintroniques parce qu'il a le gap semi-métallique le plus grand.

Enfin, les valeurs calculées des gaps énergétiques $E_g^{\Gamma-\Gamma}$, de spin majoritaire (spin minoritaire) de nos structures simulées, sont également reportées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ et des gaps semi-métalliques G^{HM} des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	G^{HM} (eV)
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	2.65	1.2488
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$	1.62	0.1831
$\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$	2.58 (up), 2.64 (down)	-

III.4.3. Densités d'états électroniques (DOS)

Pour une interprétation plus aisée des différents profils des bandes d'énergie de nos composés, et afin de décrire qualitativement les contributions atomiques aux différents états de bandes, nous avons calculé leurs courbes de densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS).

Les figures III.9, III.10 et III.11 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc). Il est clair d'après les figures III.9 et III.10 que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ sont semi-métalliques.

La figure III.9 montre que la partie inférieure de la bande de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, située dans l'intervalle d'énergie entre -9 eV et -8 eV, provient principalement des états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*s* et S-*p*. De plus, la partie supérieure de la bande de valence de spin minoritaire et intermédiaire de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.5 eV et -1.4 eV, est dominée par les états S-*p* avec une contribution des états Cd-*s*, Cd-*p* et Cr-*d*. Enfin, la partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -1.1 eV et 0.3 eV, est dominée par les états Cr-*d* avec une contribution des états S-*p*.

Nous pouvons également remarquer, à partir de la figure III.10, que la partie inférieure de la bande de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, située dans l'intervalle d'énergie entre -8.7 eV et -7.7 eV, est dominée par les états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*s* et S-*p*. De plus, la partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.4 eV et -0.2 eV, est dominée par les états S-*p* et les états Ni-*d* avec une faible contribution des états Cd-*s* et Cd-*d*. Encore, la partie intermédiaire de la bande de valence de spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.3 eV et -1.3 eV, est dominée par les états S-*p* avec une contribution des états Cd-*s*, Cd-*p* et Ni-*d*. Enfin, la partie supérieure de la bande de valence de spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -0.7 eV et 0.5 eV, est dominée par les états Ni-*d* avec une contribution des états S-*p*.

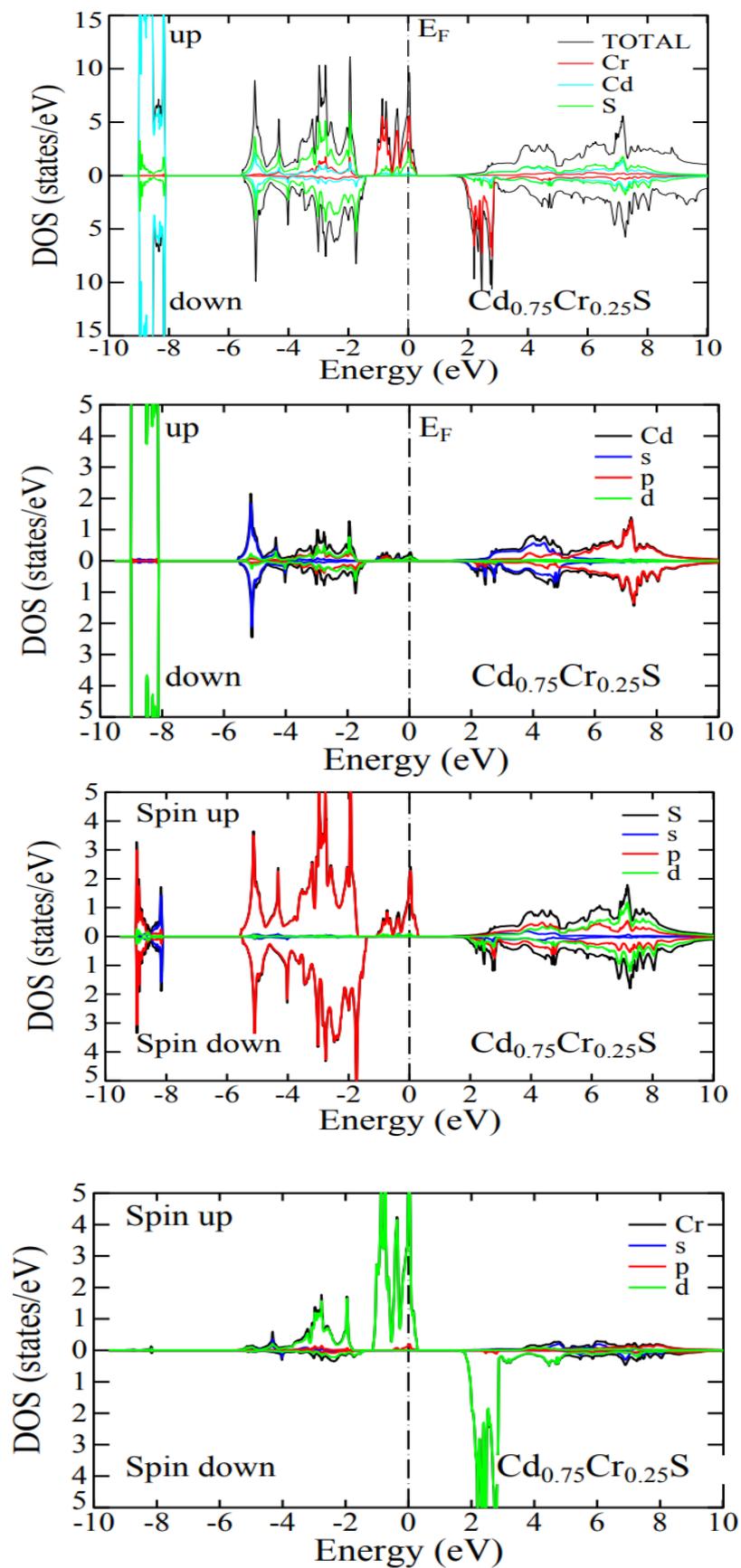


Figure III.9 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$.

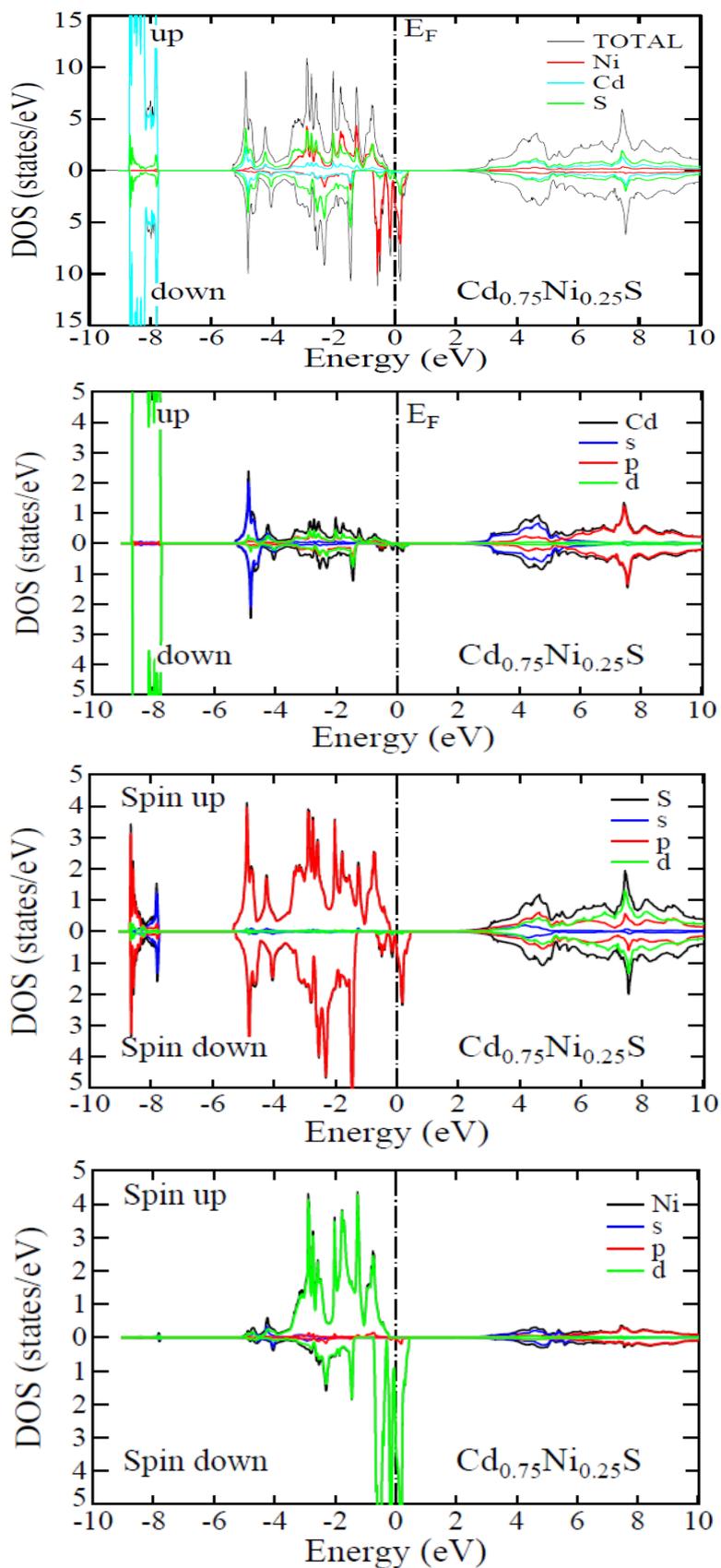


Figure III.10 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$.

D'après la figure III.11, on remarque que les états des spins majoritaire et minoritaire de $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ ne sont pas également symétriques et coupent le niveau de Fermi. Par conséquent, nous prédisons que le $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ est un Semi-conducteur magnétique dégénéré de type n, parce qu'il a un niveau de Fermi plus proche de bande de conduction que la bande de valence. Ce comportement a été aussi trouvé dans le CdS dopé au Sc [14].

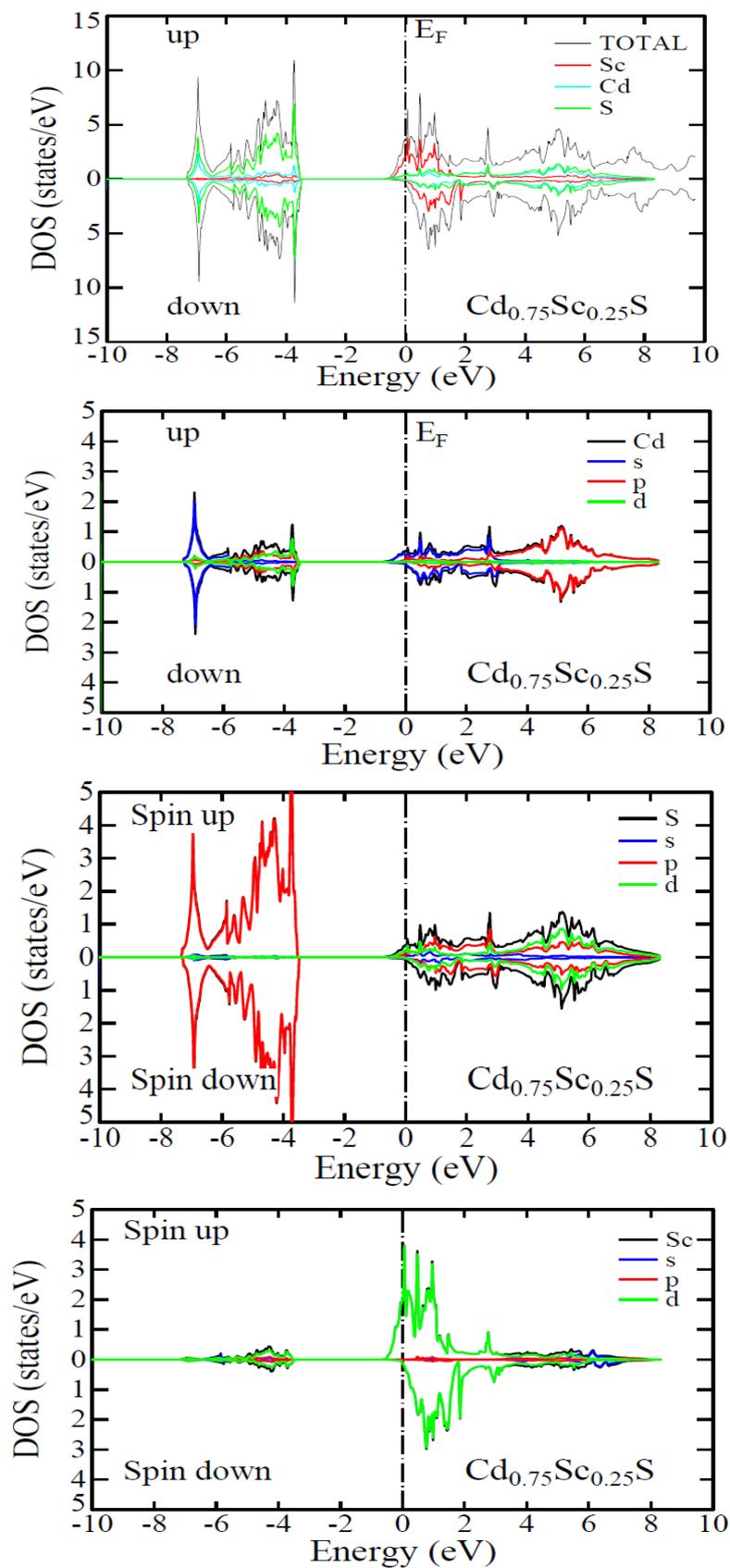


Figure III.11 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$.

III.4.4. Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux calculés pour les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc) sont reportés dans le tableau III.5. On peut voir que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ ont des moments totaux de valeurs entières 4 et 2 μ_{B} , respectivement, ce qui justifie leur comportement semi-métallique, tandis que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ a un moment magnétique total de valeur non entière 0.7936 μ_{B} , ce qui justifie son comportement de semi-conducteur magnétique. D'autre part, l'hybridation entre les états $S-p$ et les états Cr/Ni/Sc- d réduit les valeurs des moments magnétiques des atomes Cr, Ni et Sc et produit de petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques Cd et S. Cette hybridation joue un rôle déterminant dans la formation de moments magnétiques induits dans ces composés.

Tableau III.6 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{tot} (μ_{B}), moments magnétiques atomiques des éléments Cr, Ni, Sc, Cd et S $m(\mu_{\text{B}})$ des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cr, Ni, Sc).

Composé	M^{Tot} (μ_{B})		m^{MT} (μ_{B})		m^{Cd} (μ_{B})		m^{S} (μ_{B})	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	4.000	4.000 ^h 4.001 ⁱ	2.624	3.604 ^h 3.670 ⁱ	0.020	0.018 ^h 0.017 ⁱ	0.009	-0.027 ^h -0.034 ⁱ
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$	2.000	-	1.141	-	0.011	-	0.0146	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$	0.827	-	0.256	-	0.033	-	0.002	-

^hRef.[12]

ⁱRef.[16]

En effet, les ions Cr/Ni/Sc introduits par substitution dans le semi-conducteur hôte CdS provoquent des interactions magnétiques entre les ions des éléments Cd et S et modifient le nombre des états de spin majoritaire et de spin minoritaire dans la bande de valence. De ce fait, la figure III.9 montre que les états de spin majoritaire de Cr sont partiellement vides, cependant ceux du spin minoritaire sont totalement vides. De plus, la figure III.10 montre que les états de spin majoritaire de Ni sont occupés, tandis que ceux du spin minoritaire sont partiellement vides. Encore, la figure III.11 montre que les états de spin majoritaire de Sc sont partiellement occupés alors que ceux du spin minoritaire sont complètement vides.

En conclusion, le dopage du CdS avec des métaux de transition tels que le Cr, Ni et Sc nous a permis d'obtenir une variété de matériaux avec des propriétés différentes. En effet, le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ est devenu un semi-conducteur magnétique dégénéré, tandis que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ sont devenus de semi-métaux qui auront des applications en spintronique.

Références

- [1] D.C. Langreth, M.J. Meht, *Physical Review* **B28**, (1983) 1809.
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [3] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, R.A. Casali, "Electronic Structure and Physical Properties of Solids, The use of LMTO Method" Eds. HuguesDreyssé, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147.
- [4] O. Madelung, *LandoltBorenstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 7b, Springer, Berlin, (1982).
- [5] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, **30**, (1944) 244.
- [6] Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, (2012) 1040.
- [7] Ma Yandong, Y. Dai, B. Huang, *Computational Materials Science* **50**, (2011) 1661.
- [8] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. HergertMagerl, *Thin Solid Films* **517**, (2009) 2586.
- [9] F. Boutaina, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices and Microstructures* **46**, (2009) 823.
- [10] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftciet, *Physica* **B373**, (2006) 124.
- [11] B.O. Seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, Eds. Springer-Verlag, New York **31**, (1979) 220.
- [12] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **14**, (2010) 6.
- [13] J. Bai, J.-M. Raulot, Y.D., Zhang, C., Esling, X. Zhao, L. Zuo, *Journal of Applied Physics* **108**, (2010) 064904.
- [14] H. Yahy, Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **33**, (2020) 1917.
- [15] K.L. Yao, G.Y. GAO, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Communications* **133**, (2005) 301.
- [16] H.S. Saini et al, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **311**, (2013) 6.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ ($\text{MT}=\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Sc}$) dans la phase zinc blende, en employant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur hôte CdS à travers le calcul de son paramètre de réseau a_0 , son module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 . Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

L'étude des propriétés électroniques du composé binaire CdS montre qu'il possède un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ de la première zone de Brillouin. La valeur calculée du gap d'énergie reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités.

Par la suite, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$. Nous avons déterminé leurs paramètres de réseau a_0 , leurs modules de compressibilité B_0 et leurs premières dérivées B'_0 .

Tout comme nous nous y attendions, le dopage du CdS par différents atomes magnétiques Cr, Ni et Sc nous a permis d'obtenir une variété de matériaux. En effet, les courbes de structures de bandes d'énergie et des densités d'états montrent que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Sc}_{0.25}\text{S}$ est un semi-conducteur magnétique dégénéré, tandis que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ sont des semi-métaux.

Le calcul des propriétés magnétiques montre que les moments magnétiques induits dans ces composés sont dus à l'hybridation entre les orbitales Cr/Ni/Sc-3d et les états de l'hôte S-p. Cette hybridation a réduit les moments magnétiques locaux des atomes dopants et a produit des petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques S et Cd.

Conclusion générale

Enfin, les résultats obtenus nous permettent de dire que les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ sont des candidats potentiels pour des applications en spintronique.