

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 mai 1945 – Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité :

SCIENCES PHYSIQUES

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$

Par

M^{me} Hakima YAHY

Devant le jury :

Présidente:	Sabah CHETTIBI	Pr.	Université 8 mai 1945 – Guelma
Rapporteur :	Athmane MEDDOUR	Pr.	Université 8 mai 1945 – Guelma
Examineurs:	Sacia DJEROUD	Pr.	Université 8 mai 1945 – Guelma
	Noureddine BENSLIM	Pr.	Université Badji Mokhtar–Annaba
	Hakim BAAZIZ	Pr.	Université M ^{ed} Boudiaf – M'sila
	Zoulaikha CHARIFI	Pr.	Université M ^{ed} Boudiaf – M'sila

Remerciements

Remerciements

*Un grand merci au bon Dieu qui est toujours présent
avec nous dans le meilleur et dans le pire*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), de l'université 08 mai 1945 de Guelma.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, monsieur Athmane MEDDOUR, Professeur à l'université 08 mai 1945 de Guelma, pour la confiance qu'il m'a accordée et ses encouragements et multiples conseils qui m'ont donnés envie de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je souhaiterai exprimer ma gratitude à madame Sabañ CHETTIBI, Professeur à l'université de Guelma, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à madame Sacía DJEROUD, Professeur à l'université de Guelma, à monsieur Noureddine BENSLIM, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, à madame Zoulaïkha CHARIFI, Professeur à l'université de M'sila, et à monsieur Hakim BAAZIZ, Professeur à l'université de M'sila, pour avoir accepté d'être des examinateurs de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement madame Chafrazed BOUROUIS, Maître de conférences B à l'université de Guelma, de m'avoir apprise à utiliser le code LM suite. Je la remercie aussi pour ses qualités humaines et pour le temps qu'on a passé ensemble.

Enfin, un grand merci va à ma famille : mon mari, mes parents, mon fils Anes, mon frère et mes sœurs.

Résumés

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ à $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , dans la phase zinc blende (B3), ont été étudiées en utilisant 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) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés électroniques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) présentent un comportement semi-métallique, tandis que le composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$ est presque semi-métallique. Le moment magnétique, calculé par atome Co/V substitué, est égal à $3 \mu_B$ pour les composés semi-métalliques, alors qu'il est égal à $2.293 \mu_B$ pour le cas de $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$. L'analyse de la structure de bandes d'énergie et des courbes de densité d'états électroniques (DOS) montre que les états Co/V-3d jouent un rôle prépondérant dans l'apparition du moment magnétique dans ces composés. En plus, il a été constaté que l'hybridation $p-d$ réduit le moment magnétique local de Co et renforce celui de V, comparé à la valeur de leurs moments magnétiques ($3 \mu_B$) à l'état libre, et crée des moments magnétiques locaux de faibles valeurs sur les sites non magnétiques Cd et S. Les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ ont été calculées pour valider les effets résultant du processus d'échange de splitting.

Mots clés :

Semi-conducteurs magnétiques dilués, semi-métallique ferromagnétique, Calculs ab-initio, DFT, Structure électronique, Propriétés magnétiques.

Abstract

In this work, the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , in zinc blende (B3) phase, have been investigated using all-electron full-potential linearized muffin-tin orbitals (FP-LMTO) calculations within the framework of the density functional theory (DFT) and the generalized gradient approximation (GGA).

The electronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ and 0.50) and $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) compounds exhibit half-metallic behavior, while $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$ compound is nearly half-metallic. The calculated magnetic moment per substituted Co/V atom for half-metallic compounds is found to be $3 \mu_B$, whereas that of a nearly half-metallic compound is $2.29 \mu_B$. The analysis of band structure and density of states (DOS) shows that the Co/V- $3d$ states play a key role in generating magnetic moment in these compounds. Furthermore, we establish that the $p-d$ hybridization reduces the local magnetic moment of Co and enhances that of V from their free space charge value of $3 \mu_B$ and creates small local magnetic moments on non-magnetic Cd and S sites. The exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ have been calculated to validate the effects resulting from exchange splitting process.

Keywords:

Diluted magnetic semiconductor, Half-metallic ferromagnetism, Ab-initio calculations, DFT, Electronic structure, Magnetic properties.

ملخص

تمت في هذا العمل، دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية $Cd_{1-x}Co_xS$ و $Cd_{1-x}V_xS$ من أجل النسب $x=0.25, 0.50, 0.75$ من الطور البنيوي Zinc blende (B3) باستعمال طريقة الكمون الكلي لكل الإلكترونات و مدارات Muffin-tin الخطية (FP-LMTO) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) و تقريب التدرج العام (GGA). بينت الخصائص الإلكترونية للمركبات $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25, 0.50$), $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) أنها تتميز بخصائص نصف معدنية، في حين، أظهر المركب $Cd_{0.25}Co_{0.75}S$ أنه بالتقريب نصف معدن. قيمة العزم المغناطيسي التي تم حسابها من أجل ذرة Co/V للمركبات نصف المعدنية مساوية ل $3\mu_B$ في حين تلك التي تم حسابها للمركب القريب من نصف المعدن فأنها مساوية ل $2.29\mu_B$. بالإضافة الى ذلك، بينت عملية فحص أشرطة الطاقة و منحنيات كثافة الحالات أن الحالات Co/V-3d تلعب دور فعال في خلق العزوم المغناطيسية لهذه المركبات. علاوة على ذلك، لاحظنا أن التهجين $p-d$ مسؤول عن أنقاص العزم المغناطيسي لذرة Co و زيادته لذرة V بالنسبة لقيمتة في الحالة الحرة، و خلق عزوم مغناطيسية موضعية صغيرة في الأماكن غير المغناطيسية للذرات Cd و S. قمنا في الأخير بحساب ثوابت التبادل $No\alpha$ و $No\beta$ للتحقق من صحة الآثار الناتجة عن عملية تبادل التقسيم.

كلمات البحث:

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

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie.....	5
Chapitre I : Etat de l'art et contexte de la spintronique	6
I.1 La Spintronique	8
I.1.1 Introduction	8
I.1.2 La Magnétorésistance géante	9
I.1.3 La Magnétorésistance tunnel	11
I.1.4 Les semi-métaux	13
I.2 Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique	14
I.2.1 Spin FET	15
I.2.2 Spin LED	16
I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)	16
I.3.1 Introduction	16
I.3.2 Interactions magnétiques dans les DMSs	20
I.3.2.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés	20
I.3.2.2 Interactions entre ions magnétiques	21
I.4 Etat de l'art sur les DMSs II-VI et motivation de la thèse	23
I.5 Caractéristiques du CdS	26
I.5.1 Structure cristalline	26
I.5.2 Structure de bandes	27
Bibliographie.....	31
Chapitre II : Cadre théorique de la DFT	35
II.1 Introduction	37
II.2 Equation de Schrödinger	37
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	38
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	39
II.3.2 Equations de Kohn-Sham	40
II.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	42
II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)	43
II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	44
II.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	45
II.4.1 Choix d'une base	45
II.4.2 Cycle auto-cohérent	45
II.5 Implémentations pratiques de la DFT	47
II.5.1 Théorème de Bloch	47
II.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin	47
II.5.3 Supercellule	48

Bibliographie.....	49
Chapitre III : Méthode de calcul FP-LMTO	50
III.1 Introduction.....	52
III.2 Méthode LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals).....	52
III.2.1 Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's.....	53
III.2.1.1 Calcul sur une seule sphère.....	55
III.2.1.2 Calcul sur plusieurs sphères.....	58
III.2.1.3 Condition d'annulation des terminaisons (queues).....	62
III.2.1.4 Linéarisation des orbitales MTO's.....	63
III.3 Méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linearized Muffin-Tin Orbitals).....	66
III.3.1 Fonctions de base.....	66
III.3.1.1 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	68
III.3.2 Matrice de chevauchement.....	70
III.3.3 Densité électronique et potentiel effectif.....	71
III.3.4 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO.....	71
Bibliographie.....	73
Chapitre IV : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$	
IV.1 Etude de la matrice semi-conductrice hôte (CdS).....	76
IV.1.1 Détails de calcul.....	76
IV.1.2 Tests de convergence.....	79
IV.1.3 Propriétés structurales.....	80
IV.1.4 Propriétés électroniques.....	83
IV.1.4.1 Structure de bandes d'énergie.....	83
IV.1.4.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	84
IV.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$	87
IV.2.1 Détails de calcul.....	87
IV.2.2 Propriétés structurales.....	88
IV.2.3 Structures de bandes d'énergie.....	92
IV.2.4 Densités d'états électroniques (DOS).....	97
IV.2.5 Propriétés magnétiques.....	107
IV.2.6 Constantes d'échange.....	109
IV.2.6 Robustesse.....	110
IV.3 Conclusion.....	112
Bibliographie.....	113
Conclusion générale	115

Introduction

Générale

Introduction générale

Les débuts de l'électronique ont été marqués par la séparation entre les deux domaines du stockage et du traitement de l'information. Cette dissociation s'est imposée inévitablement pour des raisons technologiques. En effet, la fonction de traitement des données est véhiculée par des courants de charges dans des canaux de conduction. La seconde fonction, qui consiste à stocker l'information, est en revanche réalisée sur des médias magnétiques où l'information est codée dans l'aimantation des matériaux magnétiques, c'est-à-dire dans le spin des électrons de la couche d des atomes magnétiques qui les constituent.

L'un des challenges actuels en électronique et dans les technologies de l'information (communication, stockage et traitement des données), est de réaliser des dispositifs capables de stocker et de traiter l'information sans la nécessité du passage de courant électrique. Ce nouveau champ de recherche utilise le spin électronique pour traiter et enregistrer l'information [1]. La possibilité d'utiliser le spin de l'électron, en plus de sa charge dans la technologie de l'information, a créé beaucoup d'enthousiasme pour un nouveau domaine de la physique baptisé "spintronique" [2]. Les avantages espérés, pour augmenter la vitesse de traitement de données et pour diminuer la consommation énergétique des futurs dispositifs spintroniques, attirent l'attention des principaux laboratoires de recherche ainsi que celle des industriels. Comme le spin est beaucoup moins sensible à son environnement que la charge électrique, le temps de cohérence du spin est relativement long ce qui est particulièrement intéressant pour réaliser des dispositifs exploitant à la fois la charge et le spin de l'électron pour le traitement de l'information.

Le capteur magnéto-résistif géant est un exemple de tels dispositifs spintroniques. Il se compose de deux couches métalliques ferromagnétiques séparées par une couche métallique non magnétique [3]. Il a été montré que la résistance électrique de la structure multicouche est fonction des directions de la magnétisation dans les couches ferromagnétiques : si les aimantations des couches sont parallèles, la résistance est faible, mais elle augmente lorsque les aimantations des couches ferromagnétiques deviennent

antiparallèles. Aujourd'hui, le capteur magnéto-résistif est utilisé dans la tête de lecture dans les disques durs et il permet l'enregistrement des informations avec une densité aussi grande que 19 Gbit/cm^2 [4]. Beaucoup d'autres composants spintroniques possibles ont été proposés au cours des dernières années [3, 5], mais l'absence de matériaux appropriés empêche la réalisation pratique de ces derniers.

Les semi-conducteurs habituels qui sont utilisés en micro-électronique (Si, GaAs) ne sont pas ferromagnétiques. D'autre part, il est très difficile d'utiliser des métaux ferromagnétiques (Fe, Ni) avec des semi-conducteurs classiques, en raison de la complexité des propriétés de l'interface métal-semi-conducteur. Les semi-conducteurs magnétiques (CuCr_2S_4 , $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$) sont ferromagnétiques à haute température. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux ne permet pas de les incorporer dans des dispositifs micro-électroniques modernes [5].

Actuellement, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de ces dispositifs, font partie les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor). Il s'agit de semi-conducteurs dans lesquels des atomes magnétiques (métaux de transition ou terres rares) sont introduits en concentrations suffisantes (quelques % ou plus). En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui conférer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semi-conducteur. Le gain des propriétés magnétiques permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité des porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques [6].

Les DMSs jouent un rôle très important dans l'injection des électrons polarisés en spin dans les semi-conducteurs, parce qu'il a été démontré que cette fonction ne peut pas être accomplie par un métal [7]. Ces propos justifient une recherche très active dans ce domaine depuis des dizaines d'années pour trouver une classe de DMSs avec une température de transition ferromagnétique (température de Curie, T_C) qui dépasse la température ambiante.

Les travaux de recherches effectués sur les DMSs se sont focalisés sur le dopage des semi-conducteurs II-VI par des éléments magnétiques [8]. En effet, dans ces matériaux, les atomes magnétiques (métaux de transition) présentent la même valence que les cations de la matrice (Cd ou Zn en général), ce qui permet de les incorporer facilement par substitution de

ces cations, sans modification des propriétés électriques. Ainsi, des calculs ont annoncé des solubilités de 86% et 77% du Mn dans les composés $Zn_{1-x}Mn_xTe$ et $Cd_{1-x}Mn_xTe$, respectivement [9]. De plus, l'intérêt des métaux de transitions dans les II-VI réside aussi dans le fait qu'ils introduisent des spins, sans introduire de charges libres dans le matériau. Le dopage des II-VI au Mn, par exemple, introduit aléatoirement des spins localisés $S = 5/2$ dans la matrice sans modifier la densité des porteurs.

La mise au point de nouvelles techniques de calcul dite « ab-initio » permet de faire des prédictions et d'expliquer la structure électronique et la nature des interactions magnétiques dans les matériaux. C'est pourquoi, ce type de calcul est devenu aujourd'hui très populaire dans le monde scientifique. Ceci a aidé à créer un nombre innombrable de matériaux actuellement synthétisés et utilisés dans l'industrie. Les méthodes de calcul ab-initio, basées sur la simulation numérique, sont très efficaces et permettent désormais de comprendre des systèmes proches du réel afin de les exploiter par les expérimentateurs.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [10], sur laquelle repose les méthodes de calcul ab-initio, est une des méthodes quantiques les plus employées dans le domaine de la physique du solide pour la détermination des grandeurs physiques d'un système. C'est une méthode dite de premier principe car elle repose sur des fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre très limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur la prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques pour l'électronique de spin. Au cours de celui-ci, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ par la méthode de simulation numérique ab-initio FP-LMTO (FP-LMTO : Full Potential Linear Muffin Tin Orbital).

La présentation du manuscrit va s'articuler autour de quatre chapitres détaillés comme suit :

Le premier chapitre est consacré à la présentation du contexte scientifique où un aperçu des aspects fondamentaux de la spintronique avec les semi-conducteurs est fourni avec une attention particulière au ferromagnétisme dans les matériaux DMSs. Puis, un état de l'art

sur les DMSs, à base de semi-conducteurs II-VI, est proposé pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de notre travail de recherche.

Le second chapitre est consacré à la présentation des bases théoriques, sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité, accompagnée d'une description de différentes approximations faites pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons en détail la méthode de calcul FP-LMTO puis, nous détaillons les différentes approximations adoptées qui interviennent dans sa mise en œuvre.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ pour différentes concentrations x .

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe l'essentiel de nos résultats.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2) (2004) 323.
- [3] G.A. Prinz, “Spin-Polarized Transport”, *Physics Today*, April, (1995) 58.
- [4] S.A. Solin, “Magnetic field nanosensors”, *Scientific American*, July, (2004) 71.
- [5] V.A. Ivanov, T.G. Aminov, V.M. Novotortsev, and V.T. Kalinnikov, *Russ. Chem. Bellutin* **53** (2004) 2357.
- [6] D. Chiba *et al.*, *Nature* **455**, (2008) 515.
- [7] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R4790.
- [8] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) R29.
- [9] J.K. Furdyna, X. Liu, Y. Sasaki, S.J. Potashnik, P. Schiffer, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 7490.
- [10] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist’s Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.

Premier

Chapitre

Chapitre I

Etat de l'art et contexte de la spintronique

Ce premier chapitre est consacré à la présentation du contexte scientifique où un aperçu des aspects fondamentaux de la spintronique avec les semi-conducteurs est fourni avec une attention particulière au ferromagnétisme dans les matériaux DMSs. Après la définition du domaine et la présentation des principaux enjeux physiques que pose la manipulation des spins dans les matériaux, on donnera un aperçu des applications possibles des DMSs qui sont le Spin LED et le Spin FET. Puis, nous terminerons par un état de l'art sur les DMSs à base de semi-conducteurs II-VI où nous exposons l'intérêt et la motivation de la thèse.

Sommaire

Chapitre I : Etat de l'art et contexte de la spintronique	6
I.1 La Spintronique	8
I.1.1 Introduction	8
I.1.2 La Magnétorésistance géante	9
I.1.3 La Magnétorésistance tunnel	11
I.1.4 Les semi-métaux	13
I.2 Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique	14
I.2.1 Spin FET	15
I.2.2 Spin LED	16
I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)	16
I.3.1 Introduction	16
I.3.2 Interactions magnétiques dans les DMSs	20
I.3.2.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés	20
I.3.2.2 Interactions entre ions magnétiques	21
I.4 Etat de l'art sur les DMSs II-VI et motivation de la thèse	23
I.5 Caractéristiques du CdS	26
I.5.1 Structure cristalline	26
I.5.2 Structure de bandes	27
Bibliographie	31

I.1 La Spintronique

I.1.1 Introduction

Depuis la découverte du premier transistor en 1947 jusque-là, l'électronique classique est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants les plus simples (amplificateurs, filtres) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement à base de silicium [1]. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues, mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Or, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur elles-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, \uparrow) et $-1/2$ (down, \downarrow). De ce fait, la combinaison de la charge électrique et du spin de l'électron donne un nouveau degré de liberté qui est à la base de la spintronique [2] qui se propose de guider les électrons en agissant sur leur spin, contrairement à l'électronique classique qui les guide en exerçant une force sur leur charge.

L'expression « spintronique » désigne à la fois un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin des électrons de conduction dans les métaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. Un métal ferromagnétique comme le fer ou le cobalt, par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin (figure I.1). Il en résulte que les électrons de spin majoritaire (spin \uparrow) et ceux de spin minoritaire (spin \downarrow) conduisent le courant en parallèle avec des conductivités différentes ; c'est la base générale des effets de la spintronique. Si l'on veut situer schématiquement la spintronique par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la distinction n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs mais entre électrons de spin \uparrow et électrons de spin \downarrow .

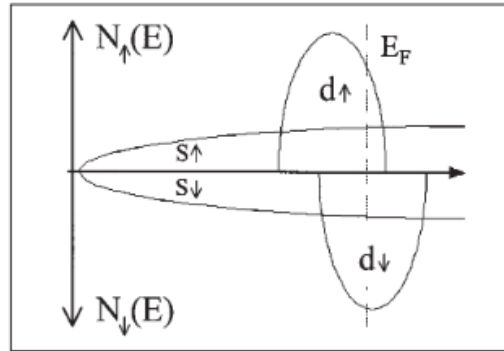


Figure I.1 : Représentation de la densité d'états d'un ferromagnétique.

I.1.2 La magnétorésistance géante

La magnétorésistance géante est un premier exemple de l'effet spintronique. En effet, la découverte en 1988 de la magnétorésistance géante (GMR : Geant Magnetic Resistance) par les équipes d'Albert Fert en France [3] et de Peter Grünberg en Allemagne [4] a conduit à un bouleversement technologique important dans le domaine de la microélectronique. Ces auteurs ont mis en évidence l'effet caractéristique du degré de liberté de spin observé dans des multicouches composées d'une alternance de couches ultrafines de fer et de chrome dans lesquelles, ils ont observé un changement de résistance bien plus important que dans les conducteurs classiques (figure I.2.b). Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007 [5, 6, 7].

En absence du champ magnétique, les couches de fer et de chrome sont en état antiparallèle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Ainsi, la résistance de multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. De ce fait, une meilleure conduction, à travers les couches ferromagnétiques, est obtenue par les électrons d'une direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire (figure I.2.c). Quand le moment magnétique de toutes les couches est parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. Inversement, dans la configuration antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante. Suite à ces circuits de résistances équivalentes, on peut obtenir

la résistance totale du système dans des orientations parallèles et antiparallèles ainsi que le rapport GMR :

$$R_P = \frac{2R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}}{r_{\uparrow\uparrow} + R_{\downarrow\uparrow}}; \quad R_{AP} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} + r_{\uparrow\uparrow}}{2} \quad (I.1)$$

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} = \frac{(R_{\uparrow\downarrow} - r_{\uparrow\uparrow})^2}{4R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}} \quad (I.2)$$

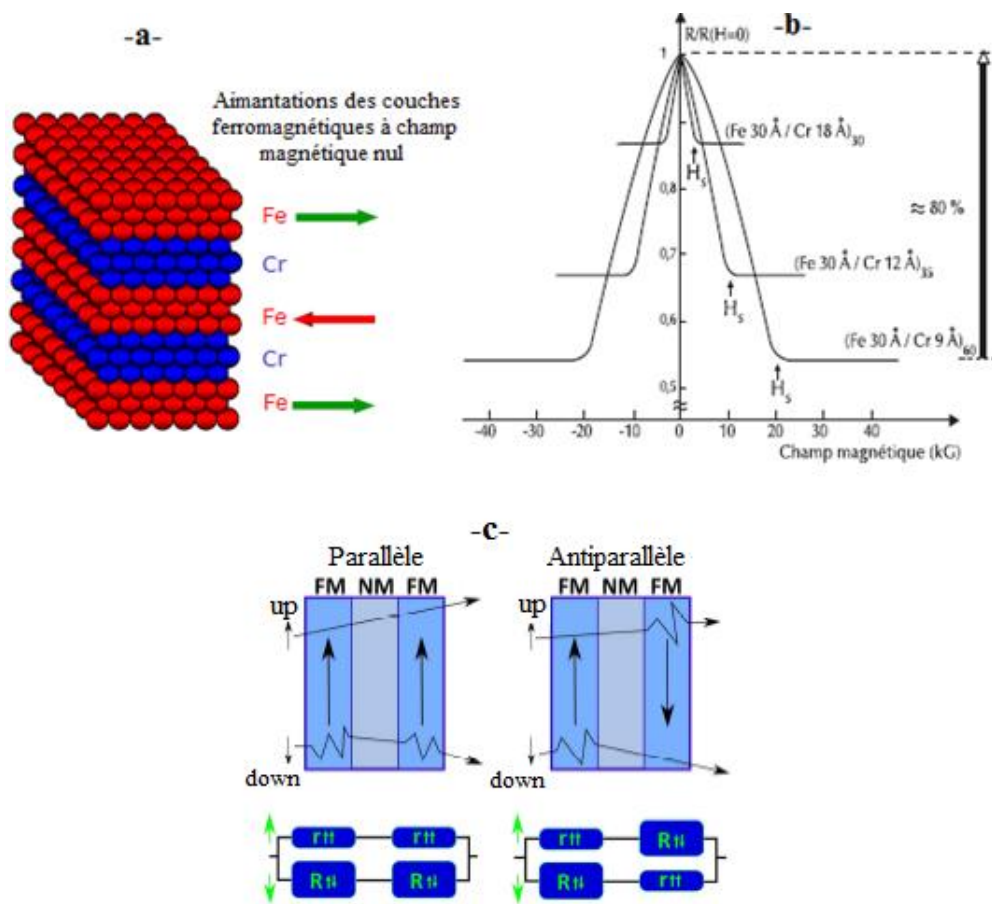


Figure I.2 : a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vanes de spin par IBM en 1998 [8].

Les vanes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.

I.1.3 La magnétorésistance tunnel

La magnétorésistance tunnel (TMR : Tunneling Magnetoresistance) est un phénomène semblable à la magnétorésistance géante, observé dans les jonctions tunnels [9, 10, 11] puis développé par IBM-Almaden [12, 13, 14] afin d'augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, pour pouvoir l'utiliser dans les disques durs d'ordinateurs.

La forme la plus simple d'une jonction tunnel est constituée de deux couches ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes, séparées par une fine couche isolante (figure I.3). Ainsi, des électrons injectés perpendiculairement au plan de la jonction tunnel magnétique (MTJ : Magnetic Tunnel Junction), se polarisent au passage des couches magnétiques et peuvent traverser la barrière isolante par effet tunnel. Cette transmission tunnel n'est possible que pour certaines orientations des aimantations des deux électrodes et de spins des électrons.

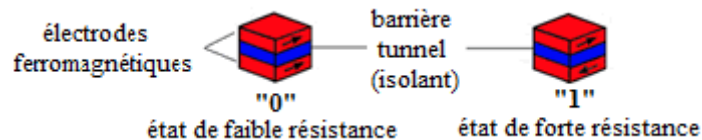


Figure I.3 : Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (MTJ).

Ces composés ont la particularité de présenter une magnétorésistance, à température ambiante, trois fois supérieure à la GMR de l'ordre de 70% [11] pour les ferromagnétiques conventionnels et une impédance élevée, proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels.

Le stockage magnétique est l'une des applications de la magnétorésistance tunnel, ainsi la mise au point des jonctions tunnel magnétiques, présentant des effets importants de magnétorésistance à température ambiante, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications très importantes dans divers composants intégrant technologies CMOS (CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor) et magnétisme. Les jonctions tunnel de taille submicronique utilisent, pour coder l'information, une série de « 0 » et de « 1 » correspondant à la configuration parallèle et antiparallèle, respectivement. La rapidité de la lecture, la non volatilité et l'économie d'énergie de ces MTJ les a rendues d'une grande fiabilité dans le domaine des mémoires magnétiques non volatiles des dispositifs MRAM (MRAM : Magnetic Random Access Memories) [15, 16, 17].

La figure I.4 représente l'architecture d'une MRAM où chaque point mémoire, constitué d'une MTJ, se trouve à l'intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». L'écriture est effectuée en faisant passer un courant à travers ces lignes afin de créer deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction qui vont changer à leurs tours l'orientation de l'aimantation.

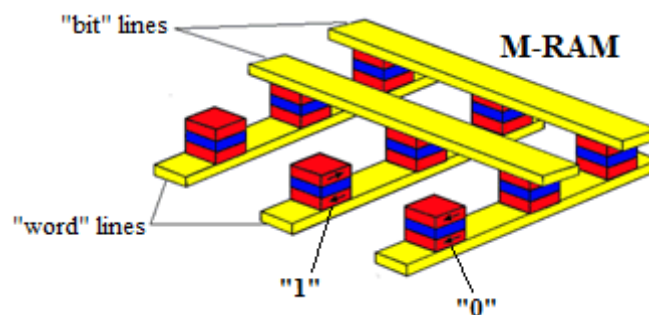


Figure I.4 : Schéma d'une MRAM construite à partir des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.

I.1.4 Les semi-métaux

Malgré l'apparition imminente sur le marché de produits commerciaux basés sur les MTJ, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. En effet, les MTJ présentent le même comportement macroscopique que la magnétorésistance géante, mais le mécanisme physique à l'origine de la magnétorésistance tunnel est différent. Lors des recherches préliminaires sur les MTJ, la première explication était que la polarisation en spin des électrons tunnels et la TMR reflétaient simplement la polarisation en spin de la densité d'état électronique au niveau de Fermi dans les électrodes ferromagnétiques. Il apparaît maintenant que le phénomène ne soit pas si simple et que la TMR dépend également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface électrode / isolant. Les théories actuelles ne sont pas réellement quantitatives et de plus amples développements théoriques doivent être élaborés pour obtenir des prédictions plus fiables. Un autre enjeu important du domaine est la recherche de matériaux ferromagnétiques avec une importante polarisation en spin comparés aux métaux conventionnels comme le cobalt ou le fer.

Certains ferromagnétiques sont semi-métalliques, c'est-à-dire, l'asymétrie de spin est de 100% à leur niveau de Fermi [18]. Il s'agit plus exactement, d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence ; les électrons de spin majoritaire. Autrement dit, la structure de la densité d'états énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin \uparrow et de spin \downarrow avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi (figure I.5). La polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi est exprimée par la relation :

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (I.3)$$

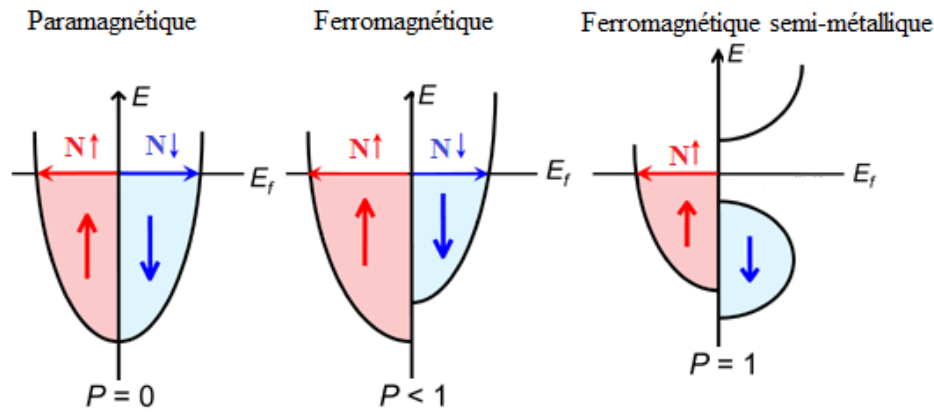


Figure I.5 : Représentation schématique de la densité d'états et de la polarisation en spin d'un semi-métal à l'égard d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique.

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).

Parmi les matériaux semi-métalliques, les manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [19] ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel, correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant la température maximale utile de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est trop basse (250 K) pour des applications dans l'électronique grand public. De meilleurs candidats pour des applications à température ambiante pourraient être la magnétite (Fe_3O_4) et d'autres oxydes à structure double pérovskite tel que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [20].

La semi-métallicité ferromagnétique a été aussi observée dans des matériaux semi-conducteurs dopés avec des impuretés magnétiques. Parmi ces matériaux on trouve : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ [21], $\text{Al}_{1-x}\text{X}_x\text{N}$ ($\text{X}=\text{Cr}, \text{Mn}$) [22], $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x\text{Te}$ ($\text{X}=\text{V}, \text{Cr}$) [23] et $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. [24].

I.2 Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique

Les applications utilisées jusqu'ici sont basées sur l'utilisation des métaux. L'utilisation des semi-conducteurs dans des dispositifs spintroniques est également de plus en plus étudiée [25, 26]. L'ingénierie des matériaux semi-conducteurs permet un contrôle du gap entre la bande de valence et la bande de conduction et un contrôle de dopage. Ces matériaux étant à la base de toute la chaîne de technologie de l'électronique actuelle, leur utilisation dans des dispositifs spintroniques permettrait d'intégrer le contrôle du spin de manière plus

générale en microélectronique. C'est ainsi que sont apparus de nouveaux composants dont le spin FET en 1990 [27] et le spin LED en 1999 [28, 29].

I.2.1 Spin FET

Le spin FET (FET : Field Effect Transistor) est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique, les deux sont séparés par un canal formé d'une hétérostructure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres (figure I.6). La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons de spin-polarisé dans le canal vers le drain (détecteur de spin). L'application d'une tension à la grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba [30]. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est en état « On » ; dans le cas contraire, le courant ne passe pas (la résistance à l'interface augmente) et le transistor est en état « Off ». Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche dans le domaine de la spintronique.

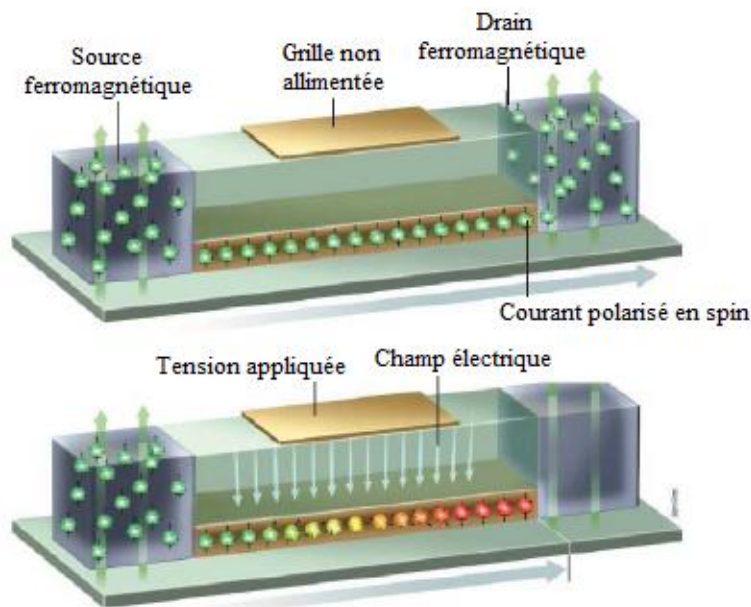


Figure I.6 : Représentation schématique d'un spin FET [27]

I.2.2 Spin LED

Le spin LED (LED : Light Emitting Diode) est constitué d'un injecteur de porteurs polarisés en spin dans un semi-conducteur (figure I.7). Cet injecteur peut être réalisé d'un matériau ferromagnétique ou un semi-conducteur magnétique dilué. La mesure du degré de polarisation circulaire contenue dans l'électroluminescence produite par les recombinaisons radiatives entre électrons et trous permet de déduire la polarisation de spin injecté dans le semi-conducteur.

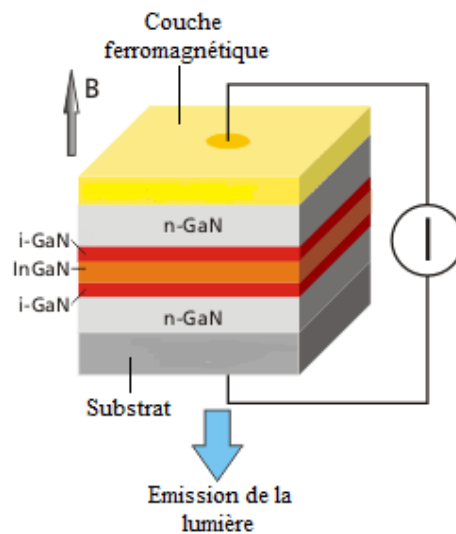


Figure I.7 : Représentation schématique d'un spin LED [29]

I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)

I.3.1 Introduction

Pendant longtemps [31], seuls quelques semi-conducteurs magnétiques, tels que les chalcogénures à base d'euporium EuO [32] ou de chrome CdCr_2Se_4 [33], sont connus. Ces matériaux sont constitués d'atomes magnétiques intégrés dans un réseau périodique et formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin bien défini (figure I.8.a). Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différentes des semi-conducteurs usuels (Si , GaAs) d'où la difficulté de leur intégration dans le domaine de la microélectronique.

Avec la découverte des semi-conducteurs magnétiques dilués, vers les années 80, l'intérêt envers ces matériaux a connu un grand essor. La définition donnée, par Furdyna

[34], aux semi-conducteurs magnétiques dilués est qu'ils sont des alliages semi-conducteurs dans lesquels, une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution. En effet, les semi-conducteurs magnétiques dilués DMSs (DMSs : Diluted Magnetic Semiconductors) sont des matériaux de type II-VI, IV-VI, III-V ou IV, distingués par leur matrice semi-conductrice hôte où une fraction x des cations (quelques %) est substituée aléatoirement par des ions magnétiques à couche $3d$ (Co, Fe, V, Mn.....) et $4f$ (Gd, Eu, Er.....) partiellement remplies (figure I.8.c).

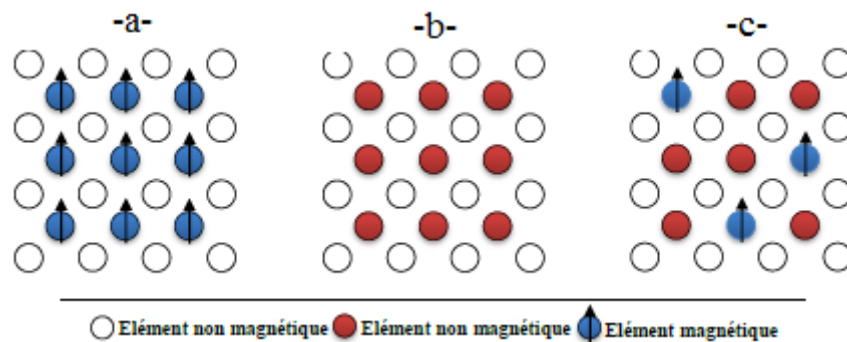


Figure I.8 : Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [35].

Dans un premier temps, Les DMSs les plus étudiés au cours des années 70 et 80 [36] furent à base de semi-conducteurs II-VI, formés essentiellement de tellurure et de séléniure dopés au manganèse ($A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ où $A^{II} = \text{Zn, Cd, Hg}$ et $B^{VI} = \text{Se, Te}$). L'intérêt particulier porté au manganèse vient de sa solubilité exceptionnelle, qui peut atteindre les 90%, dans la matrice semi-conductrice. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins localisés, ce qui induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les positions des niveaux d'atomes donneurs sont associées aux transitions $2+ \rightarrow 3+$, tandis que celles des atomes accepteurs elles correspondent aux transitions $2+ \rightarrow 1+$. D'après la figure I.9, les positions des niveaux accepteurs sont situées au-dessus du sommet E_v de la bande de valence. Ainsi, pour obtenir des phases ferromagnétiques, il est nécessaire d'apporter des porteurs de charge afin de changer le signe des couplages magnétiques.

Toutefois, les progrès dans les techniques de croissance ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [37, 38]. Cette découverte vient pour confirmer l'étude faite par T. Dietl et *al.* sur des semi-conducteurs de type *p* dopés au manganèse, présentant une phase ferromagnétique. Ces auteurs ont montré, en se basant sur le modèle de Zener [39], que l'ordre magnétique est à l'origine de l'interaction d'échange *p-d* entre les ions magnétiques et les porteurs itinérants. Il est effectivement possible d'atteindre de très forts taux de dopage en trous dans les semi-conducteurs du groupe II-VI [35], malheureusement les températures de Curie des échantillons ferromagnétiques obtenus n'excédait pas quelques Kelvin.

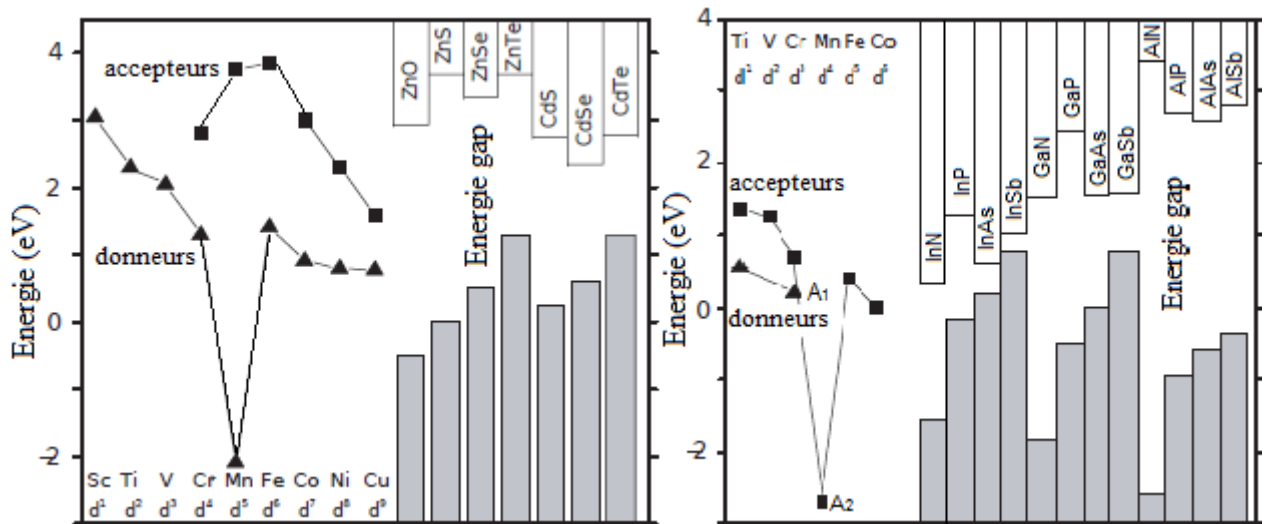


Figure I.9 : Positions approximatives des niveaux d'énergie des atomes magnétiques donneurs et accepteurs par rapport aux sommets des bandes de conduction et de valence. À gauche semi-conducteurs du groupe II-VI, à droite semi-conducteurs du groupe III-V (D'après Dietl et *al.* [40, 41]).

Les DMSs III-V, essentiellement dopés au manganèse, avaient déjà été largement étudiés pour l'optoélectronique ainsi que pour des dispositifs électroniques à grande vitesse. Les procédés de fabrication étaient ainsi déjà établis. La découverte d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [42] et du ferromagnétisme dans des échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ dopés à 5% de Mn [43, 44] ont donné des espoirs pour l'intégration des phénomènes magnétiques basés sur le spin. Les états donneurs des semi-conducteurs III-V correspondent aux transitions $3+ \rightarrow 4+$, tandis que celles des états accepteurs

elles sont associées aux transitions $3+ \rightarrow 2+$. Les états accepteurs A_1 et A_2 , obtenus à partir des mesures expérimentales pour les composés (Ga,Mn)P [44] et (Ga,Mn)As respectivement, sont illustrés sur la figure I.9. Si le niveau accepteur de Mn était situé en A_2 , tous les semi-conducteurs du groupe III-V auraient été de type p et les conditions requises pour l'apparition d'une phase ferromagnétique selon le modèle de Zener seraient alors satisfaites. Cependant, la faible solubilité du manganèse dans la matrice semi-conductrice, empêchant la réalisation d'une aimantation importante dans les DMSs et leur faible température de Curie ($T_C = 110$ K) restant inférieure à la température ambiante, limitaient leur utilisation.

Dietl *et al.* [39] ont prédit, à partir de calculs basés sur le modèle de champ moyen que les semi-conducteurs à grand gap tels que GaN et ZnO de type p ($p = 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dopés avec 5% de Mn dans la configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) auraient des propriétés ferromagnétiques induites par les trous au-delà de 300 K (figure I.10). Ces prédictions ont motivé de nombreux travaux expérimentaux sur le GaN et le ZnO qui sont désormais vus comme des meilleurs candidats pour des applications en spintronique.

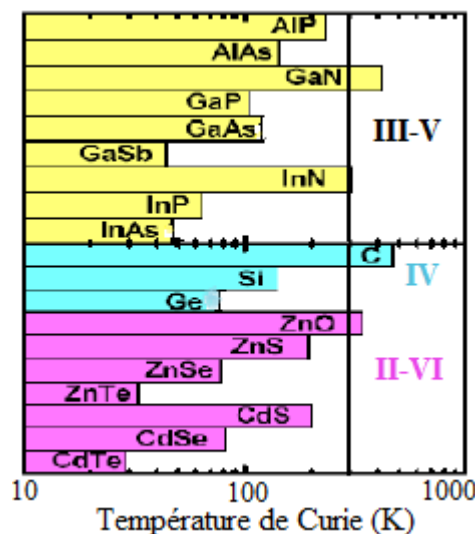


Figure I.10 : Températures de Curie estimées à partir du modèle de champ moyen par Dietl *et al.* [39] pour divers semi-conducteurs de type p contenant 5% de Mn et 3.5×10^{20} trous par cm^3 .

I.3.2 Interactions magnétiques dans les DMSs

L'origine du ferromagnétisme dans les DMSs n'est pas encore tout à fait expliquée ni comprise. Cependant, les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions existantes. Deux types d'interactions sont à évoquer : interactions magnétiques $sp-d$ entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques et interactions $d-d$ entre les électrons des ions magnétiques.

I.3.2.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés sont situés soit dans la bande de conduction, composée principalement des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence, composée essentiellement des orbitales p des anions, tandis que les porteurs localisés sont des électrons d des métaux de transitions. Les interactions d'échange $sp-d$ entre ces deux types de porteurs sont exprimées par l'hamiltonien d'échange de type Heisenberg :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) s \cdot S_i \quad (I.4)$$

où $J_{sp-d}(r - R_i)$ est l'interaction d'échange $sp-d$ entre les électrons localisés en R_i , de spin S_i , et les porteurs délocalisés en r de spin s .

En utilisant l'approximation du champ moyen, on peut remplacer l'opérateur de spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions magnétiques étant répartis aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé. Pour franchir cette situation, il est alors nécessaire d'utiliser une autre approximation qui est celle du cristal virtuel. Ceci consiste à remplacer la somme sur les sites magnétiques par une moyenne sur tous les sites des cations, multipliée par la concentration x des impuretés magnétiques. On peut alors exprimer l'interaction entre les porteurs de la bande de valence ou les porteurs de la bande de conduction et les électrons d localisés par l'hamiltonien d'échange :

$$\begin{cases} H_{p-d} = -xN_0\beta\langle S \rangle \cdot s \\ H_{s-d} = -xN_0 \alpha \langle S \rangle \cdot s \end{cases} \quad (I.5)$$

où $N_0\beta$ et $N_0\alpha$ sont les constantes d'échange ($p-d$) et ($s-d$), respectivement.

I.3.2.2 Interactions entre ions magnétiques

Les principales interactions qui peuvent exister sont : l'échange direct, le super-échange, le double échange et l'interaction de type RKKY (RKKY : Ruderman, Kittel, Kasura et Yoshida).

a. L'échange direct

Les interactions d'échange direct couplent les spins S d'électrons localisés d'atomes plus proches voisins à travers la relation :

$$H_{ech} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (I.6)$$

où J est la constante de couplage ; elle est négative si le couplage est antiferromagnétique et positive s'il est ferromagnétique.

b. Le super-échange

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT) ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des MT sont régulées par un anion intermédiaire. Ainsi, l'interaction d'échange de l'hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison métal-oxyde-métal ainsi que la configuration de l'électron d du MT. Ces dépendances sont résumées dans les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [45, 46, 47].

c. Le double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [48] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme observé expérimentalement dans les manganites de structure pérovskite comme $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\alpha}$ [49]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents Mn^{3+} (avec quatre électrons $3d$) et Mn^{4+} (avec trois électrons $3d$), séparés par une distance trop grande pour laquelle l'échange direct (cation-cation) est nul. Les ions magnétiques, dans différents

états de charge, se couplent entre eux par le saut virtuel d'un électron de l'un à l'autre si les moments magnétiques sont alignés parallèlement (figure I.11).

Dans les DMSs, le même phénomène peut se produire par le saut des électrons $3d$ entre les orbitales $3d$ voisins, partiellement occupées, si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles. Le couplage indirect est régulé par les atomes d'oxygène entre voisins ionique Mn^{3+} et Mn^{4+} , mais se distingue du super-échange par l'implication de porteurs de charge libres.

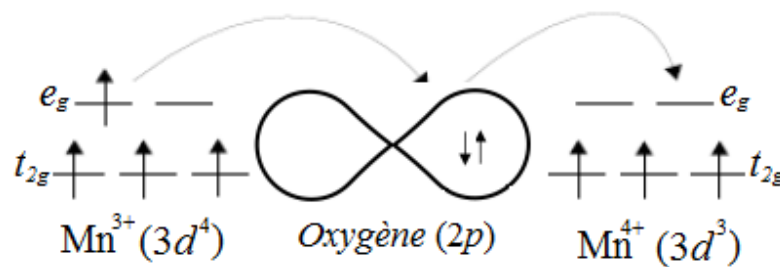


Figure I.11 : Représentation schématique du double échange de Zener. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+} .

d. Les interactions RKKY

L'interaction de type RKKY a été introduite pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. C'est une interaction d'échange indirecte entre les électrons de conduction et les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares [50]. Dans ce modèle, le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante. La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique/antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [51].

L'interaction RKKY appliquée au DMS, a permis d'expliquer le ferromagnétisme induit dans les semi-conducteurs de type III-V [52]. L'incorporation du manganèse dans les semi-conducteurs III-V crée un dopage de type p conduisant ainsi à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction

d'échange va coupler antiferromagnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{2+} (figure I.12) et induire, en conséquence, une phase ferromagnétique.

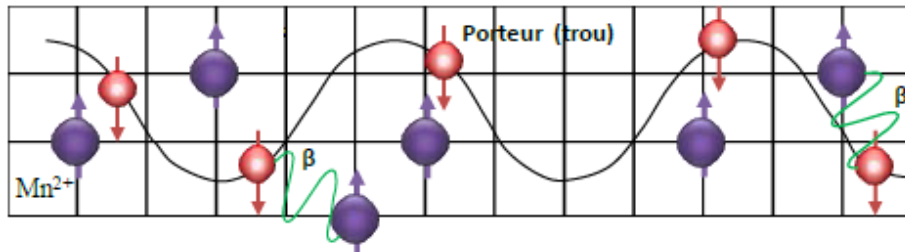


Figure I.12 : Illustration des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés Mn^{2+} , couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants.

I.4 Etat de l'art sur les DMSs II-VI et motivation de la thèse

Actuellement, les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI connaissent un grand essor et ouvrent de perspectives pour être exploités en tant que matériaux pour la spintronique. Ceci est dû à leur comportement semi-métallique ferromagnétique, résultant du dopage avec des impuretés magnétiques dans une configuration DMS.

Les semi-conducteurs II-VI ont généralement un gap direct caractérisé par une bande interdite assez large, supérieure à 2 eV, ce qui fait d'eux de bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Certains d'entre eux, sont dotés d'une structure cristallographique compatible avec des dispositifs électroniques existants. Ils peuvent ainsi être intégrés en tant que couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. En plus, le grand temps de vie des porteurs polarisés, atteignant les 100 ns, permettait leur 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. Joignons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux comme l'ajustement de gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins technologiques.

Parmi les avantages qui ont rendus les DMSs à base des semi-conducteurs II-VI très présents dans les recherches sur la spintronique, les propriétés magnétiques intéressantes dont ils disposent. 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 d'un effet Zeeman géant des bandes de valence et de conduction, auquel sont associés des effets magnéto-optiques singuliers (rotation Kerr et Faraday, effet Zeeman géant de la transition excitonique). 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. Ils disposent aussi d'un facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, capable d'assurer un splitting Zeeman conséquent. Ainsi, un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi d'où leur regain d'intérêt dans le développement de nouveaux dispositifs spintroniques.

Quoique les températures de Curie des DMSs, à base des semi-conducteurs II-VI, sont réellement basses, la grande solubilité des éléments $3d$ dans la matrice hôte et la possibilité de contrôler indépendamment les spins localisés les a rendues particulièrement attirants pour des études fondamentales et également comme matériaux magnéto-optiques.

Aujourd'hui, la recherche est en plein essor pour trouver des DMSs avec des températures de Curie de plus en plus élevée et d'énormes progrès se perpétrent pour réaliser des dispositifs ayant une utilisation optimale. Parmi les travaux de recherches réalisés dans ce domaine, on cite celui de l'équipe de Saito qui a pu élaborer, en 2003, un échantillon $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x \approx 20\%$) ferromagnétique à la température ambiante [53]. Saito et son équipe ont également confirmé, par des mesures magnéto-optiques, l'existence d'une forte interaction $p-d$ dans le matériau élaboré. Il avait déjà été rapporté, dans des études antérieures, que ce composé est un semi-conducteur magnétique dilué présentant une interaction $sp-d$ à la fois pour des échantillons massifs [54] et pour des couches minces [55]. La forte hybridation $p-d$ entre les états $3d$ du chrome et $5p$ du tellure, confirmée par des calculs *ab-initio*, est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés des impuretés magnétiques [56].

Cette découverte a été soutenue par des calculs de premier principe qui ont confirmé à leur tour que les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont des matériaux

ferromagnétiques et semi-métalliques [57]. D'autres calculs ab-initio se sont enchaînés pour mettre en évidence le ferromagnétisme et la semi-métallicité dans les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ [58] et $Zn_{1-x}Cr_xSe$ [59].

Par la suite, de nombreuses études ab-initio ont investigué la structure électronique et les propriétés magnétiques des DMSs à base des semi-conducteurs II-VI, parmi lesquelles on peut citer celles qui ont étudié les composés $Cd_{1-x}TM_xSe$ (TM = Cr et V) [60], $Cd_{1-x}Fe_xS$ [24], $Cd_{1-x}Mn_xS$ [61], $Cd_{1-x}Mn_xS$ [62], $Cd_{1-x}Cr_xS$ [63], $Cd_{1-x}Co_xS$ [64]. Toutes ces études ont confirmé que ces matériaux sont ferromagnétiques et semi-métalliques. Récemment, une étude expérimentale effectuée sur des nanoparticules de $Cd_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.03$) vient d'annoncer que le matériau synthétisé est ferromagnétique à température ambiante [65], ouvrant ainsi les horizons à l'espoir d'intégrer les DMSs à base du CdS en tant que composants spintroniques.

Compte tenu de ce qui a été dit ci-dessus, nous avons choisi de mener notre étude sur le sulfure de cadmium (CdS), choisi comme matrice hôte. Pour rappel, le CdS est un semi-conducteur du groupe II-VI et de type n à température ambiante. C'est un matériau relativement facile à déposer en couches minces [66]. En fait, la poudre CdS est souvent utilisée dans la production de sources lumineuses, émettant dans la région verte, et de couches minces, utilisées comme fenêtre dans diverses configurations de cellules solaires et cellules photoélectriques [67]. En plus, il est utilisé dans la production des matériaux d'écran laser, des téléviseurs de projection en couleur, des détecteurs de radiations nucléaires [68], des transistors à couches minces, des détecteurs optiques, des photo-catalyseurs [69], des matériaux optiques non linéaires [70], et des mémoires magnéto-optique et non-volatile [71].

Le CdS est un matériau diamagnétique ; cependant, son dopage par des métaux de transition le rend multifonctionnel pour obtenir des propriétés désirées. Sato et *al.* ont étudié les effets de dopants (Fe, Co, Ni, Cr et V) dans des structures semi-conductrices hôte du groupe II-VI (ZnS, ZnSe, ZnTe et ZnO) et ont confirmé que l'état ferromagnétique est plus favorable en énergie que l'état antiferromagnétique [72]. En plus, Xiao et Wang ont étudié l'effet des dopants non magnétiques (B, C, N et O) dans des monocouches de CdS et ont affirmé la présence du ferromagnétisme dans ce système [73]. Yang et *al.* ont également étudié le couplage d'échange $p-d$ à longue portée d'interactions dans le CdS dopé avec du Pd [74]. Shi et *al.* ont inspecté le couplage magnétique entre les atomes magnétiques Mn-Mn dans le ZnO et ont étudié la façon dont les états antiferromagnétiques deviennent plus faibles avec l'augmentation de la distance Mn-Mn [75].

Une étude expérimentale effectuée sur le CdS, dopé avec du manganèse (Mn), montre qu'il se distingue des autres DMSs en raison de sa valeur significativement grande de l'intégrale d'échange $p-d$ qui provoque divers phénomènes anormaux observés expérimentalement [76]. De plus, les films minces Mn:CdS ont des propriétés magnétiques et magnéto-optiques nouvelles dues à l'hybridation entre les états Mn-3d et les états CdS- sp [77]. En outre, le CdS dopé au Mn constitue un très bon matériau photo-luminescent en raison de la présence des états d au sommet de la bande de valence et des inter-transitions entre les couches d [78].

Récemment, des recherches théoriques intensives ont été menées sur une grande variété de semi-conducteurs magnétiques dilués de structure zinc blende, dopés avec des concentrations élevées de vanadium (V), comme celles effectuées sur les composés $Cd_{1-x}V_xTe$ [79], $Cd_{1-x}V_xSe$ [80], $Mg_{1-x}V_x(Se \text{ et } Te)$ [81], $Al_{1-x}V_xN$ [82] et $Be_{0.875}V_{0.125}(S, Se \text{ et } Te)$ [83]. Toutes ces études ont prédit que le vanadium (V) est capable d'induire un comportement semi-métallique ferromagnétique dans ses composés, raison pour laquelle il a été sélectionné dans notre étude sur le CdS. On a également choisi le cobalt (Co) parce qu'il ne cesse de motiver les expérimentateurs dans leurs études sur les DMSs [84, 85].

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 B3 (zinc blende), lorsqu'il est élaboré à hautes températures ou déposé sur certains substrats de symétrie cubique [86, 87]. 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 [88]. L'application d'une grande pression hydrostatique au CdS de structure wurtzite, le transforme en phase B1 (rocksalt) qui est métastable [89].

La structure zinc blende (figure I.13.a), de paramètre de maille $a = 5.83 \text{ \AA}$, appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N^0 216) et correspond à deux sous-réseaux cubiques cfc, décalés l'un par rapport à l'autre du quart 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 (figure I.13.b), de paramètres de maille $a = 4.135 \text{ \AA}$ et $c = 6.74 \text{ \AA}$, appartient au groupe d'espace $P63mc$ (N^0 186) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts, décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{3}{8}c$. 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. 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. Ainsi, la différence d'énergie ΔE_{WZ-ZB} entre les deux phases WZ et ZB est de -1.1 meV/atome [86].

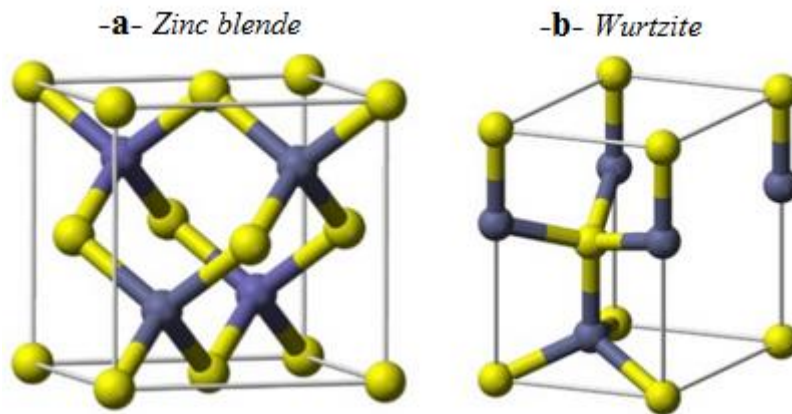


Figure I.13 : Représentation schématique de la structure cristallographique du CdS, montrant l'environnement tétraédrique (T_d) dans les deux phases. a) Zinc blende et b) Wurtzite.

I.5.2 Structure de bandes

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 soufre (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 [90].

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 5s 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.14.

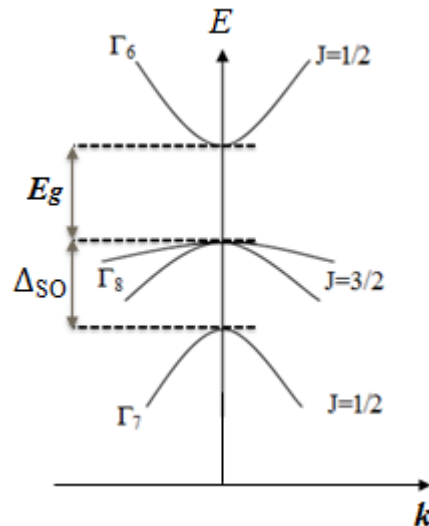


Figure I.14 : Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin.

Compte tenu du couplage spin-orbite (SO), la bande d'énergie au centre de la zone de Brillouin ($k \approx 0$) se décompose en trois niveaux distincts de symétries ; Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 . Au point Γ_6 , la bande de conduction est vide et deux fois dégénérée. Elle est formée de fonctions d'onde de symétrie sphérique et possède un moment cinétique total $J = 1/2$. Au point Γ_8 , la bande de valence est quatre fois dégénérée et possède un moment cinétique total $J = 3/2$. Le quadruplet situé au point Γ_8 est composé de deux bandes de courbures différentes ; la bande de grande courbure est appelée bande de trous légers (lh : light hole), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, tandis que celle de moindre courbure est appelée bande de trous lourds (hh : heavy hole). La levée de dégénérescence de ces deux bandes, en $k = 0$, se fasse en exerçant une contrainte sur le matériau. Enfin, le niveau d'énergie situé au point Γ_7 le plus bas, de moment cinétique total $J = 1/2$, vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite, qui est d'environ 1 eV dans les semi-conducteurs II-VI.

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 :

$$E_g = 2.58 - (5.2 \times 10^{-4})T \quad (I.7)$$

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 [88].

Bref, la structure cristalline et la structure électronique du CdS lui fournissent des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Quelques grandeurs physiques du CdS à 300 K [88].

Propriétés	CdS
Paramètre du réseau (Å)	5.832
Gap d'énergie E_g (eV)	2.42
Point de fusion (°C)	1750
Chaleur d'atomisation (kcal/g.atom)	57.0
Différence des électronégativités	0.8
Polarité	0.77
Metallicité	0.48
Densité (g/cm ⁻³)	4.87
Constante diélectrique statique ϵ_0	9.3
Constante diélectrique optique ϵ_∞	6.3
Masse effective de l'électron m_e^*	0.19 m_0
Masse effective du trou m_h^*	0.8 m_0
Rayon de Bohr (nm)	3

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61** (21) (1988) 2472.
- [4] G. Binasch, P.A. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev.* **B 39** (1989) 4828.
- [5] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* **80** (2008) 1517.
- [6] P.A. Grünberg, *Rev. Mod. Phys.* **80** (2008) 1531.
- [7] P.A. Grünberg, *Phys. Today* **54** (2001) 31.
- [8] B. Dieny et al., *Phys. Rev.* **B 43** (1991) 1297.
- [9] M. Jullière, *Phys. Lett.* **A 54** (1975) 225.
- [10] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **151** (1995) 403.
- [11] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74** (16) (1995) 3273.
- [12] W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, Y. Lu. et al., *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3741.
- [13] Y. Lu, R.A. Altman, A. Marley, et al., *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2610.
- [14] S.A. Rishton, R.A. Altman, Y. Lu et al., *Microelectronic Engineering* **35** (1997) 249.
- [15] S. Parkin et al. (invited), *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 5828.
- [16] J. Anesky, J. Calder, *IEEE Transactions on Magnetics* **36** (2000) 2752.
- [17] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessenin, G. Borghs, *Semicond. Sci. Tech.* **17** (2002) 342.
- [18] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- [19] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 233.
- [20] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* **395** (6703) (1998) 677.
- [21] M.B. Kanoun, S. Goumri, A.E. Merad, J. Cibert, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** (2005) 1853.
- [22] L.-J. Shi, B.-G. Liu, *Phys. Rev.* **B 76** (2007) 115201.
- [23] Y.-H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, B.-G. Liu, *J. Phys. Cond. Matt.* **18** (2006) 10259.

- [24] Ch. Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Mater. **324** (2012) 1040.
- [25] R. Jansen, Nature Materials **11** (2012) 400.
- [26] T. Taniyama, E. Wada, M. Itoh, M. Yamaguchi, NPG Asia Materials **3** (2011) 65.
- [27] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 665.
- [28] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, Nature **402** (1999) 787.
- [29] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Nature **402** (1999) 790.
- [30] E.I. Rashba, Phys. Rev. **B 62** (2000) R16267.
- [31] J. Fabian, A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano, I. Zutic, Acta Physica Slovaca **57** (4-5) (2007) 565.
- [32] T. Kasuya and A. Yanase, Rev. of Mod. Phys. **40** (4) (1968) 684.
- [33] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, Phys. Rev. Lett. **15** (11) (1965) 493.
- [34] J.K. Furdyna, J. App. Phys. **64** (4) (1988) R29.
- [35] H. Ohno, Science **281** (1998) 951.
- [36] J. Kossut, W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials **7** (1993) 231.
- [37] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne, S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 511.
- [38] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. **B 63** (2001) 085201.
- [39] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science **287** (2000) 1019.
- [40] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, Cond.-Mat./0201012 (Proc. Mat. Resea. Soc.) (2002).
- [41] T. Dietl, Semicond. Sci. Tech. **17** (2002) 377.
- [42] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. **B 57** (1998) 2037.
- [43] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. **B 63** (2001) 195205.
- [44] J. Kreissl, W. Ulrici, M. El-Metoui, A. Vasson, G. Gavaix, Phys. Rev. **B 54** (1996) 10508.
- [45] J.B. Goodnough, Phys. Rev. **100** (1955) 564.
- [46] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- [47] P.W. Anderson, F. Seitz, D. Turnbull, In Solid State Physics; Eds.; Academic Press: New York, **14** (1963) 99.
- [48] C. Zener, Phys. Rev. **81** (3) (1951) 440.

- [49] G. Jonker and J. Van Santen, *Physica* **16** (3) (1950) 337.
- [50] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99.
- [51] P. Bruno and C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1602.
- [52] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [53] K. Sato, P.H. Dederichs, H.K. Yoshida, *Europhys. Lett.* **61** (2003) 403.
- [54] W. Mac, A. Twardowski, M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 5528.
- [55] K. Ando, A. Twardowski, in *Proceedings of the 23rd International Conference Physics of Semiconductors, Berlin* (World Scientific, Singapore), (1996) 285.
- [56] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 43904.
- [57] W.-H. Xie, B.-G. Liu, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3559.
- [58] Y. Liu and B.-G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 6791.
- [59] X.-F. Ge, Y.-M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009) 198.
- [60] C.-W. Zhang et al., *Comp. Mater. Sci.* **43** (2008) 710.
- [61] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 6022.
- [62] A. Nabi, *Comp. Mater. Sci.* **112** (2016) 210.
- [63] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, Ali Hussain Reshak, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **14** (2010) 1.
- [64] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3214.
- [65] P. Elavarthi, A.A. Kumar, G. Murali, D.A. Reddy, K.R. Gunasekhar, *J. Alloy. Comp.* **656** (2016) 510.
- [66] H.M.D. Smith, *High Performance Pigments*, Eds; Wiley-VCH. ISBN 3527302043, (2002).
- [67] V. Ruxandra, S. Antohe, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 727.
- [68] B. Su, K.L. Choy, *Thin Solid Films* **361** (2000) 102.
- [69] S. Aksua, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yilmaz, I. Polat, M. Altunbas, M. Turksoy, R. Topkaya, K. Ozdoğan, *Mater. Chem. Phys.* **130** (2011) 340.
- [70] S. Chandramohan, A. Kanjilal, T. Strache, J.K. Tripathi, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 465.
- [71] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [72] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 367.
- [73] W. Xiao, L.L. Wang, *Phys. Status Solidi B* **251** (2014) 1257.

- [74] Z. Yang, D. Gao, Z. Zhu, J. Zhang, Z. Shi, Z. Zhang, D. Xue, *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) 1.
- [75] H. Shi, Y. Duan, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 073903-1-5.
- [76] C. Chen, M. Qu, W. Hu, X. Zhang, F. Lin, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6114.
- [77] Y. Ma, Y. Dai, B. Huang, *Comput. Mater. Sci.* **50** (2011) 1661.
- [78] S. Delikanli, S. He, Y. Qin, P. Zhang, H. Zeng, H. Zhang, M. Swihart, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008). 132501-1-3.
- [79] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, J. *Magn. Magn. Mater.* **343** (2013) 177.
- [80] F. Ahmadian, N. Makaremi, *Solid State Commun.* **152** (2012) 1660.
- [81] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, A. Shaukat, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 2327.
- [82] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, H. Aourag, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 2647.
- [83] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 293.
- [84] K. Kaur, G.S. Lotey, N.K. Verma, *Mater. Chem. Phys.* **143** (2013) 41.
- [85] G. Giribabu, G. Murali, D.A. Reddy, C. Liu, R.P. Vijayalakshmi, *J. Alloy. Compd.* **581** (2013) 363.
- [86] 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.
- [87] O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, *Phys. Rev.* **B 62** (2000) 13064.
- [88] B.O. seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, Eds. Springer-Verlag, New York **31** (1979) 220.
- [89] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi, *J. Sol. Stat. Chem.* **33** (1980) 197.
- [90] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).

Deuxième

Chapitre

Chapitre II

Cadre théorique de la DFT

Au cours de ce chapitre, nous donnons les bases théoriques sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité, en discutant les différentes approximations généralement adoptées dans la résolution de l'équation de Schrödinger et en décrivant les différentes implémentations possibles.

Sommaire

Chapitre II : Cadre théorique de la DFT	35
II.1 Introduction.....	37
II.2 Equation de Schrödinger.....	37
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	38
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	39
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	39
II.3.2 Equations de Kohn-Sham.....	40
II.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	42
II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	43
II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	44
II.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	45
II.4.1 Choix d'une base.....	45
II.4.2 Cycle auto-cohérent.....	45
II.5 Implémentations pratiques de la DFT.....	47
II.5.1 Théorème de Bloch.....	47
II.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	47
II.5.3 Supercellule.....	48
Bibliographie.....	49

II.1 Introduction

Le développement des modèles de calcul, traitant les problèmes atomiques et moléculaires, a permis la compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux. Ces modèles de calcul sont basés sur l'introduction d'un nombre limité d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions d'électrons entre eux et avec les ions. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calcul sont en général réparties en deux catégories : catégorie des méthodes empiriques et catégorie des méthodes dites de premier-principe ou ab-initio.

La catégorie des méthodes de calcul ab-initio, initiée dans le contexte du présent travail, ne nécessite aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique....). En revanche, seul le nombre d'atomes et leurs numéros atomiques sont nécessaires pour effectuer le calcul et permettre d'exploiter les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes étudiés en proposant de résoudre l'équation de Schrödinger. Etant donné que l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules, l'équation de Schrödinger devient mathématiquement impossible à résoudre. Par conséquent, plusieurs approximations ont été proposées pour surmonter cette situation difficile.

II.2 Equation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale des solides est délicat principalement à cause de la forte interaction entre les électrons. En effet, le traitement quantique non-relativiste d'un solide cristallin constitué de M noyaux et de N électrons, gravitant autour de ces derniers, fait appel à l'équation de Schrödinger [1]. L'hamiltonien total correspondant à un tel système est exprimé sous sa forme exacte suivante :

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

où T_n est l'énergie cinétique de M noyaux de masse M_n , T_e est l'énergie cinétique de N électrons de masse m_e , V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} est

l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et V_{n-n} est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.

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.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est considérée comme une première approche à des problèmes à plusieurs corps. Elle est basée sur l'idée que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie d'interaction noyau-noyau devient une constante ($= 0$). A ce stade, le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) est ramené à un problème à électrons seuls, ressentant le potentiel des noyaux.

L'hamiltonien de ce nouveau système peut alors s'écrire sous une forme plus réduite avec comme seuls termes, ceux de l'énergie cinétique des électrons T_e et de l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons V_{e-e} et de l'énergie potentielle d'interaction externe entre les électrons et les noyaux V_{n-e} :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II.2)$$

Malgré les simplifications faites dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de cette équation reste encore extrêmement pénible en raison de la nouvelle fonction d'onde totale qui dépend des coordonnées de tous les électrons, en interaction mutuelle, du système. C'est pourquoi, elle est souvent couplée à d'autres approximations comme celles de Hartree [3] et de Hartree-Fock [4, 5]. Ces méthodes, basées sur l'hypothèse des électrons libres, offrent la possibilité d'une bonne description des cas atomiques et moléculaires et sont plus utilisées en chimie quantique, mais elles sont inappropriées à l'étude des solides parce qu'elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques.

Une méthode plus moderne et certainement plus puissante, qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), existe pour surmonter ce problème.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité, appropriée au traitement des solides, 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 [6] puis Kohn-Sham en 1965 [7]. 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 :

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

La densité électronique $\rho(r)$ est une quantité positive, elle représente la probabilité de présence d'un électron dans un volume R^3 . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons demeurent le plus souvent.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui sont les suivants [6] : Ils ont prouvé dans un premier temps que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (II.4)$$

En conséquence, la densité électronique permet de déterminer de façon unique l'hamiltonien du système et de calculer les différentes propriétés du matériau étudié.

Dans un second temps, Hohenberg-Kohn ont également montré qu'il existe une fonctionnelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique ρ et que cette dernière n'est d'autre que la densité électronique exacte de l'état fondamental ρ_{fond} . On a donc :

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

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

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

$T[\rho(r)]$ 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 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont pu montrer dans leur approche comment il était possible, formellement, de remplacer un système à plusieurs électrons interagissant par un système fictif d'électrons sans interaction, manifestant une même densité électronique $\rho(r)$, en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation [7]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (II.7)$$

$$V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.8)$$

avec $T_{ind}[\rho(r)]$ l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, $V_{ind}[\rho(r)]$ l'énergie potentielle classique représentant le terme de Hartree et $E_{XC}[\rho(r)]$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, regroupant les effets de corrélations dus à la nature quantique des électrons, soit :

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)] + V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)] \quad (II.9)$$

La définition de cette nouvelle fonctionnelle permettra donc de regrouper tous les termes inconnus dans une seule contribution et de minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

Le potentiel effectif de Kohn-Sham, dans lequel baignent les électrons, est issu d'une minimisation de l'équation (II.7). En tenant compte du nombre constant de particules, on peut alors définir l'équation :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (II.10)$$

avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.11)$$

et le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.12)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (II.13)$$

Le terme ε_i représente les énergies de Kohn-Sham.

En définissant la densité électronique du système, on peut alors aboutir à l'équation suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (II.14)$$

La densité de l'état fondamental est obtenue à partir de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham (Eq II.13) sur lesquelles sont basés tous les calculs de type DFT. Il faut noter que seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique sont des quantités physiques. Par ailleurs, les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont d'autres que des moyens de calcul utilisés pour trouver certaines grandeurs physiques surtout pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés.

Jusqu'ici, la DFT s'avère une méthode exacte mais pour qu'elle devienne utilisable dans la pratique, il est nécessaire d'approximer l'énergie d'échange et de corrélation.

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 : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Le formalisme de la LDA [8, 9] est basé sur le traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes). Par conséquent, les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local et l'énergie d'échange et de corrélation n'est d'autre qu'une intégrale sur tout l'espace, exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] d^3r = \int \rho(r) \{ \varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(r)] \} d^3r \quad (II.15)$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$, $\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)]$ est la partie échange calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10]. La partie corrélation $\varepsilon_C^{hom}[\rho(r)]$, est quant à elle estimée à partir du calcul Monte Carlo quantique par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA) [11] et ensuite paramétrée en différentes formes.

Le potentiel d'échange et de corrélation proposé dans l'approche LDA est exprimé par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.16)$$

En tenant compte du spin électronique, il existe une version de la LDA connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (LSDA : Local Spin Density Approximation). De ce fait, la densité de charge et l'énergie d'échange et de corrélation dépendront du spin à travers les deux relations :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (II.17)$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (II.18)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation sera donc exprimé par la relation suivante :

$$V_{XC,\uparrow\downarrow}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(r)} \quad (II.19)$$

où les flèches \uparrow, \downarrow indiquent la direction du spin.

Par ailleurs, l'ajustement et la paramétrisation de l'énergie et du potentiel d'échange et de corrélation ne cessent de s'améliorer continuellement, donnant naissance à ceux de J.P. Perdew et A. Zunger [12], de J.P. Perdew et Y. Wang [13, 14], de S.H. Vosko, Wilk et Nusair [15] et de Hedin et Lundqvist [16] et son extension LSDA par Von Barth et Hedin [17]. Notons que toutes ces paramétrisations sont à la base de la phase aléatoire (RPA : Random Phase Approximation) et sont utilisées pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

L'approximation LDA a fait ses preuves notamment dans le traitement des systèmes homogènes. Cependant, les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique varie dans l'espace d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations qui prennent en compte cette variation.

II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle rend compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.20)$$

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 [18], Lee, Yang et Par (LYP) [19], Becke (B88) [20], Perdew et Wang (PW91) [21] et Perdew, Burke et Ernzerhof [22].

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 (II.13) 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 :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{r}) \quad (II.21)$$

où $\chi_i(\vec{r})$ 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 $\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i$ (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.

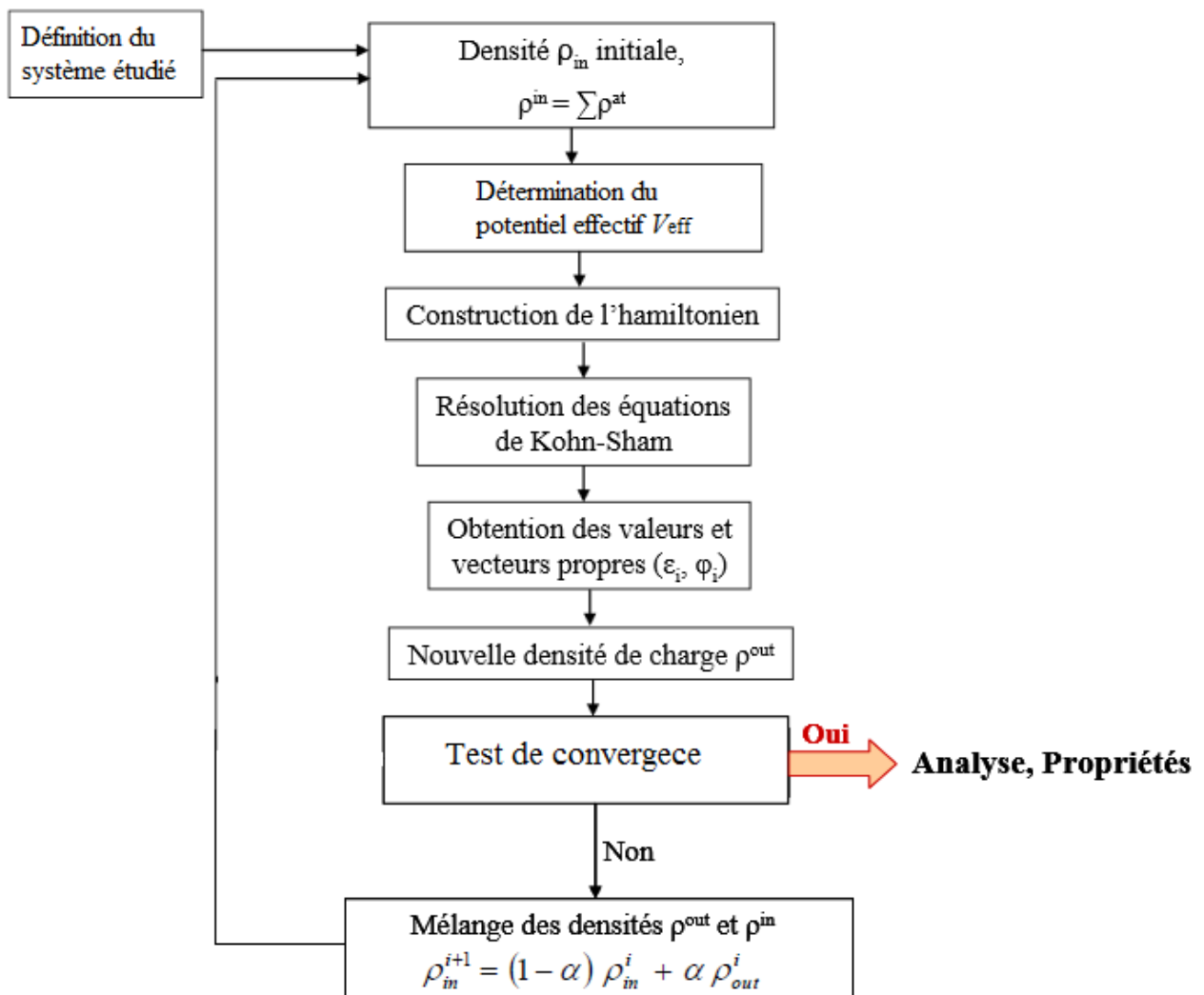


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5 Implémentations pratiques de la DFT

II.5.1 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est fondé sur la symétrie de translation qui est l'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal dans lequel, les atomes ou ions sont rangés de manière périodique. Le système étant de taille infinie, il pourra donc être décrit de manière finie grâce à la conception de périodicité. Si \vec{R} désigne le vecteur translation du réseau direct, alors le potentiel $V(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ obéissent à :

$$\begin{cases} V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \end{cases} \quad (II.22)$$

Ainsi, l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque et toute fonction propre peut de ce fait être exprimée sous forme de fonction de Bloch [23] :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (II.23)$$

où $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R})$ est une fonction ayant la même périodicité du potentiel, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ est une fonction d'onde plane, n est l'indice de la bande et \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin. Le théorème de Bloch permet de ce fait de transformer la résolution d'un nombre infini d'équations mono-électroniques en celle d'un nombre fini d'équations mono-électroniques. Néanmoins, cette base d'ondes planes reste continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée.

II.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points k [$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$] dans l'espace réciproque, donc l'énergie électronique du système résultera de la contribution des états occupés pour tous ces points. Pour des raisons numériques, un maillage

de la zone de Brillouin devrait être utilisé, ce qui revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points k . Ainsi, un nombre de points N_i est choisi dans chacune des directions de l'espace réciproque et $N_1 \times N_2 \times N_3$ points k sont générés. Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ points. Pour calculer cette énergie, la zone de Brillouin devrait être échantillonnée le plus finement possible.

On pratique, le choix du maillage en points k est un point déterminant étant donné que la taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k sera plus important pour une meilleure intégration de la zone de Brillouin.

Plusieurs méthodes d'échantillonnage existent. Parmi elles, les plus utilisées sont celles de Baldereschi [24], Chadi et Kohen [25] et Monkhost et Pack [26].

II.5.3 Supercellule

L'idée de la supercellule est de construire un système fictif périodique ayant la même structure électronique que le système réel. Cette idée permet de restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment.

Le traitement d'un défaut ponctuel de substitution consiste alors à construire une supercellule en reproduisant la cellule élémentaire du cristal parfait selon les trois directions de l'espace, puis en substituant un des atomes par le défaut. Il faut s'assurer que la supercellule soit suffisamment grande pour éviter les interactions entre les répliques du défaut de substitution. Ainsi, on pourra continuer à travailler en conditions périodiques et de traiter des systèmes de tailles macroscopiques.

D'autre part, plus la supercellule est grande plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi, la grille de points k de l'espace réciproque peut être réduite aussi bien que le temps de calcul.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79** (1926) 361.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87** (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24** (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61** (1930) 126.
- [5] V. Fock, Z. Phys. **62** (1930) 795.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B 136** (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **137** (6) (1965).
- [8] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. **B 16** (1977) 5212.
- [9] G. Kresse, J. Hafner, R.J. Needs, J. Phys. Condens. Matter **4** (1992) 7451.
- [10] P.M.A. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26** (1930) 376.
- [11] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. **B 23** (1981) 5048.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 45** (23) (1992).
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 34** (1992) 13244.
- [15] S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Canad. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [16] L. Hedin, B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid Stat. Phys. **4** (1971).
- [17] V. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. **C 5** (1972) 1629.
- [18] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B 28** (1983) 1809.
- [19] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. **B 37** (1988) 785.
- [20] A.D. Becke, Phys. Rev. **A 38** (1988) 3098.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 45** (1992) 13244.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [23] F. Bloch, Z. Phys. **52** (1928) 555.
- [24] A. Baldereschi, Phys. Rev. **B 7** (1972) 5212.
- [25] D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. **B 8** (1973) 5747.
- [26] H.J. Monkhost, J.D. Pack, Phys. Rev. **B 13** (1976) 5188.

Troisième

Chapitre

Chapitre III

Méthode de calcul FP-LMTO

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail la méthode de calcul FP-LMTO puis, nous détaillons les différentes approximations adoptées qui interviennent dans sa mise en œuvre.

Sommaire

Chapitre III : Méthode de calcul FP-LMTO	50
III.1 Introduction.....	52
III.2 Méthode LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals).....	52
III.2.1 Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's.....	53
III.2.1.1 Calcul sur une seule sphère.....	55
III.2.1.2 Calcul sur plusieurs sphères.....	58
III.2.1.3 Condition d'annulation des terminaisons (queues).....	62
III.2.1.4 Linéarisation des orbitales MTO's.....	63
III.3 Méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linearized Muffin-Tin Orbitals).....	66
III.3.1 Fonctions de base.....	66
III.3.1.1 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	68
III.3.2 Matrice de chevauchement.....	70
III.3.3 Densité électronique et potentiel effectif.....	71
III.3.4 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO.....	71
Bibliographie.....	73

III.1 Introduction

La détermination de la structure électronique d'un cristal, constitué d'un nombre infini d'électrons qui sont soumis à un potentiel effectif d'un nombre infini de noyaux, est un défi majeur du calcul ab-initio. Le calcul de l'énergie totale est conditionné, comme nous venons de le voir, par la connaissance de la densité électronique. Il est donc important de signaler que les propriétés des matériaux que nous désirons calculer sont gouvernées par la formation des orbitales et la distribution des électrons dans ces orbitales. Cette idée conduit à une grande simplification dans le calcul de l'énergie totale en faisant appel à des méthodes numériques au lieu de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui traite tous les électrons du cristal.

Les méthodes de calcul diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles, on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisées dans le traitement des métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [2, 3] sont applicables aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4]. Les méthodes mises au point par Andersen [5] : ondes planes augmentées (LAPW) et orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul. La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées est l'une des méthodes les plus précises, raison pour laquelle nous l'avons employée dans le cadre de la présente étude.

III.2 Méthode LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals)

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées [6] est basée sur le découpage virtuel de l'espace en deux régions (Figure III.1) : (i) des zones sphériques centrées sur chaque site atomique où le potentiel est intense et presque sphérique, et (ii) 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 :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq R_{MT} \\ V_{MTZ} & \text{si } r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (III.1)$$

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.

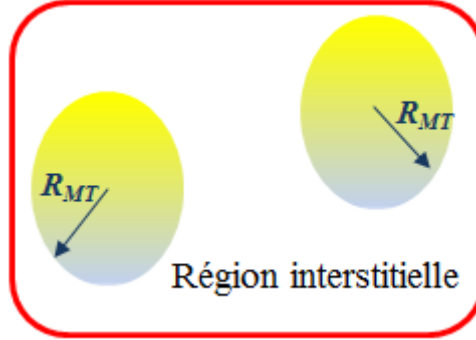


Figure III.1 : Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

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.

III.2.1 Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's

La méthode des orbitales muffin-tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en utilisant le principe variationnel linéaire de Rayleigh-Ritz. Ce principe repose sur le calcul des solutions propres variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ et des 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 [5] :

$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (III.2)$$

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. (III.2) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL}\} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (III.3)$$

$H_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | H_{jk} | \chi_{RL} \rangle$ 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 (overlap matrices), 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 .

De ce fait, l'Eq. (III.3) formée à partir d'un système d'équations linéaires, est résolue par diagonalisation de l'hamiltonien. Elle permet ainsi de trouver les valeurs propres des énergies E_{jk} et les valeurs propres des coefficients $A_{jk,RL}$ correspondantes.

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 :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(\vec{r})|^2 \quad (III.4)$$

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} , avec des erreurs estimées au troisième et au second ordre en $(E_{jk} - E_{Rlv})$ respectivement, à l'intérieur et en dehors de la sphère muffin-tin ; E_{Rlv} étant une énergie constante et arbitraire choisie au centre de la partie occupée d'une bande ($l = s, p, d, \dots$).

III.2.1.1 Calcul sur une seule sphère

Les solutions propres de l'équation de Schrödinger, à l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , tiennent en considération la symétrie sphérique de son potentiel $V_R(r_R)$ de façon à combiner les fonctions propres radiales [7, 8] et les fonctions angulaires (harmoniques sphériques) [5], soit :

$$|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle \equiv \varphi_{RL}(r_R, E_{jk}) = i^l Y_L(r_R) \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) \quad (III.5)$$

Les ondes partielles radiales $U_{Rl}(r_R, E_{jk})$ constituent à leur tour des solutions propres aux équations individuelles radiales suivantes :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_R^2} + \frac{l(l+1)}{2r_R^2} + V_R(r_R) - E_{jk} \right\} \cdot r_R \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) = 0 \quad (III.6)$$

l est le moment orbitale.

Les ondes partielles radiales $U_{Rl}(r_R, E_{jk})$ sont entièrement indépendantes de l'indice m , désignant le nombre quantique magnétique tel que $-l \leq m \leq l$. Elles sont normées à l'intérieur de leurs propres sphères et tronquées à l'extérieur. Cette normalisation est imposée par l'orthogonalité des fonctions de base avec la prise en compte de la normalisation des harmoniques sphériques :

$$\int_0^{S_R} U_{Rl}^2(r_R, E_{jk}) \cdot r_R^2 dr_R = 1 \quad (III.7)$$

Dans la région interstitielle, où le potentiel V_{MTZ} est essentiellement constant et les électrons ont une faible énergie cinétique ($\kappa^2 = E_{jk} - V_{MTZ}$), les fonctions de base sont des solutions de l'équation générale de Helmholtz, soit :

$$\{H_k - E_{jk}\}|\phi_{RL}(E_{jk})\rangle = \left\{-\frac{\Delta}{2} + V_{MTZ} - E_{jk}\right\}|\phi_{RL}(E_{jk})\rangle = 0 \quad (III.8)$$

La solution dans la région interstitielle est construite à partir de la combinaison linéaire des deux solutions sphériques de Bessel $j_l(kr_R)$ et de Neumann $n_l(kr_R)$, soit :

$$|\phi_{RL}(E_{jk})\rangle \equiv \phi_{RL}(r_R, E_{jk}) = i^l Y_L(r_R) \cdot \{n_l(kr_R) - P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\} \quad (III.9)$$

Ainsi, l'orbitale $|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle \equiv \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ résultante des Eqts. (III.5 et III.9) constitue une base MTO dépendante de l'énergie mono-électronique E_{jk} et exprimée sous la forme :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(r_R) \cdot \begin{cases} U_{RL}(r_R, E_{jk}) & r_R \leq S_R \\ n_l(kr_R) - P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) & r_R \geq S_R \end{cases} \quad (III.10)$$

La forme finale de l'orbitale MTO, développée par Anderson et al. en 1986 [9, 10], est obtenue en additionnant le terme $i^l Y_L(r_R) \cdot P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)$ à l'onde partielle $\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ ce qui donne lieu à l'orbitale :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(r_R) \cdot \begin{cases} U_{RL}(r_R, E_{jk}) + P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) & r_R \leq S_R \\ n_l(kr_R) & r_R \geq S_R \end{cases} \quad (III.11)$$

Ces orbitales MTO sont caractérisées par des terminaisons (queues : tails) $n_l(kr_R)$ entièrement indépendantes de l'emplacement de la sphère \vec{R} , de son rayon S_R et du potentiel sphérique $V_R(r_R)$. La fonction potentielle $P_{Rl}(E_{jk})$ est utilisée pour garantir les conditions de continuité et de dérivabilité des MTO's sur la surface de la sphère muffin-tin. Elle est développée sous la forme :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = \frac{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot n_l(kS_R) - kn!(kS_R)}{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kS_R) - kn!(kS_R)} \quad (III.12)$$

où la grandeur dérivée logarithmique $D_{Rl}(E_{jk})$, comprenant l'ensemble des informations sur le potentiel $V_R(r_R)$ de la sphère \vec{R} , est définie sur la surface de la sphère $r_R = S_R$ à partir de l'onde partielle radiale et de sa dérivée première :

$$D_{Rl}(E_{jk}) \equiv S_R \frac{U'_{Rl}(E_{jk})}{U_{Rl}(E_{jk})} \quad (III.13)$$

Les fonctions $P_{Rl}(E_{jk})$ sont, en termes de dérivées logarithmiques, des fonctions conventionnelles décroissantes avec l'énergie et sont explicitées sous la forme :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = 2(2l + 1) \left(\frac{S}{S_R}\right)^{2l+1} \frac{D_{Rl}(E_{jk}) + l + 1}{D_{Rl}(E_{jk}) - l} \quad (III.14)$$

S représente le rayon moyen d'une sphère atomique (le rayon de Wigner-Seitz).

Dans la méthode standard LMTO-ASA (ASA : Spheres Atomic Approximation), utilisant l'approximation des sphères atomiques, le terme de l'énergie cinétique est négligé ($\kappa^2 \rightarrow 0$). Par conséquent, l'Eq. (III.8) de Helmholtz est réduite en celle de Laplace :

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} + \underbrace{V_{MTZ} - E_{jk}}_{-K^2 \rightarrow 0} \right\} |\chi_{Rl}\rangle = 0 \Leftrightarrow \Delta |\chi_{Rl}\rangle = 0 \quad (III.15)$$

Ainsi, les solutions propres $|\chi_{Rl}\rangle \equiv \chi_{Rl}(\vec{r}_R)$ de l'Eq. (III.15) sont construites à partir d'une combinaison des solutions régulières (conventionnelles) constituées par les fonctions de base $|\mathfrak{S}_{Rl}\rangle \equiv \mathfrak{S}_{Rl}(\vec{r}_R)$ et des solutions irrégulières (enveloppes) constituées par les fonctions $|K_{Rl}\rangle \equiv K_{Rl}(\vec{r}_R)$:

$$\chi_{Rl}(\vec{r}_R) = i^l Y_L(r_R) \cdot \chi_{Rl}(r_R) \quad (III.16)$$

avec $|\chi_{Rl}\rangle = \{|\mathfrak{S}_{Rl}\rangle, |K_{Rl}\rangle\}$.

Les solutions radiales régulières $j_l(r_R) \equiv |\mathfrak{S}_{Rl}\rangle$ et irrégulières $n_l(r_R) \equiv |K_{Rl}\rangle^\infty$ de l'Eq. (III.15) sont des fonctions entièrement indépendantes de l'énergie E_{jk} et constituent la fonction enveloppe de la MTO utilisée par l'approximation ASA, soit :

$$\begin{aligned} j_l(r_R) &= \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r_R}{S}\right)^l \\ |K_{Rl}\rangle^\infty \equiv n_l(r_R) &= \left(\frac{r_R}{S}\right)^{-l-1} \end{aligned} \quad (III.17)$$

De ce fait, l'application de l'ASA est liée directement à la nature des MTO's construites à partir des orbitales indépendantes de l'énergie, et le problème de divergence de la fonction enveloppe à l'origine est généralement traité par une procédure d'augmentation (modification) avec une fonction régulière.

III.2.1.2 Calcul sur plusieurs sphères

Le calcul pour plusieurs sphères est beaucoup plus compliqué que celui pour une seule sphère. A l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , l'orbitale MTO $\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ est combinée avec les

terminaisons (queues) des orbitales MTO des sphères voisines \vec{R}' ($\vec{R}' \neq \vec{R}$), de manière à construire une meilleure solution au problème traité :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \begin{cases} i^l Y_L(r_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot J_l(kr_R)\} & \vec{r}_R \in \vec{R} \\ i^l Y_L(r_R) \cdot n_l(kr_R) & \vec{r}_R \in int \\ - \sum_{R'L^4} i^l Y_{L^4}(r_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k,R'L'RL}(k) & \vec{r}_R \in \vec{R}' (\neq \vec{R}) \end{cases} \quad (III.18)$$

($\vec{r}_R \in \vec{R}$) est l'espace couvrant l'intérieur de la sphère de rayon \vec{R} , ($\vec{r}_R \in int$) est l'espace couvrant la région interstitielle et ($\vec{r}_R \in \vec{R}' (\neq \vec{R})$) est l'espace couvrant les sphères voisines de rayons $\vec{R}' \neq \vec{R}$. $N_{Rl}(E_{jk})$ et $P_{Rl}(E_{jk})$ sont respectivement, les fonctions de normalisation et du potentiel. Les coefficients $B_{k,R'L'RL}(k)$ représentent les éléments de matrice des constantes de structures propres à la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker), explicités sous la forme :

$$B_{k,R'L'RL}(k) = \sum_{l''} 4\pi i^{-l+l'-l''} C_{LL'L''} k n_{l''}(kd) Y_{L''}^*(d) \quad (III.19)$$

$C_{LL'L''}$ sont les coefficients de Gaunt, exprimés en fonction des harmoniques sphériques sous la forme intégrale suivante :

$$C_{LL'L''} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l''+1}} \int Y_L(r) \cdot Y_{L'}^* \cdot Y_{L''}(r) dr \quad (III.20)$$

Ces matrices sont reliées aux matrices conventionnelles $S_{K,RLR'L'}$ des constantes de structures appliquées, propre à la méthode standard LMTO-ASA ($\kappa^2 \rightarrow 0$) :

$$S_{K,RLR'L'} = \lim_{k \rightarrow 0} B_{k,RLR'L'}(k) \quad (III. 21)$$

Généralement, ces matrices sont des grandeurs canoniques (entièrement indépendantes de l'énergie, du potentiel des sphères et du volume atomique) qui dépendent de la structure du solide (positions atomiques). Elles comportent essentiellement l'ensemble des informations sur la structure du réseau, contrairement aux grandeurs dérivées logarithmiques $D_{Rl}(E_{jk})$ qui elles portent des renseignements sur les sphères \vec{R} . Elles sont calculées, en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin, une seule fois pour chaque type de structure.

Dans les différentes versions de la LMTO (ASA, FP : Full Potentiel et TB : Tight Binding), les éléments de matrices des constantes de structures $S_{K,RLR'L'}$ sont calculés sur un nombre limité de points \vec{k} de la partie irréductible de la zone de Brillouin. Par contre, la méthode de la fonction de Green est basée sur le calcul des éléments de matrices des constantes de structures $B_{k,RLR'L'}(k)$, à la fois sur les points \vec{k} et sur les énergies κ (où $E_{jk} \approx \kappa^2$), offrant ainsi une meilleure précision de calcul des propriétés électroniques et de structure de bandes. Néanmoins, cette méthode s'avère très couteuse en termes du temps de calcul.

L'expression de la MTO, développée dans l'Eq. (III.18), résulte de la décomposition de l'orbitale MTO $\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$, centrée sur la sphère \vec{R} et s'étendant dans tout l'espace du réseau, en deux contributions distinctes : la première étant la contribution propre de la sphère \vec{R} en question, à travers les deux premiers termes. La deuxième est celle des sphères voisines $\vec{R}' (\neq \vec{R})$ représentée par le dernier terme et constituée de la combinaison des fonctions queues et de leurs orbitales de mêmes symétries L , soit :

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = & \underbrace{i^l Y_L(r_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot J_l(kr_R)\}}_{\text{fonction tête}} \\ & + \underbrace{\sum_{R' \neq R} i^l Y_L(r_{R'}) \cdot n_l(kr_{R'})}_{\text{fonction queue}} \end{aligned} \quad (III. 22)$$

Un développement de la fonction enveloppe (centrée sur la sphère \vec{R}) en harmoniques sphériques centrées sur $\vec{R}' (\neq \vec{R})$ donne :

$$i^l Y_L(r_R).n_l(kr_R) = - \sum_{L'} i^{l'} Y_{L'}(r_{R^4}) j_{l'}(kr_{R'}) . B_{k,R'L'RL}(k) \quad (III.23)$$

La substitution de l'Eq. (III.23) dans l'Eq. (III.22) est à l'origine du résultat de l'Eq. (III.18), soit :

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = & i^l Y_L(r_R). \{N_{Rl}(E_{jk}).U_{Rl}(r_R, E) + P_{Rl}(E_{jk}).j_l(kr_R) + n_l(kr_R)\} \\ & - \sum_{R'L'} i^{l'} Y_{L'}(r_{R'}) . j_{l'}(kr_{R'}) . B_{k,RLR'L'}(k) \end{aligned} \quad (III.24)$$

Les calculs standards conventionnels LMTO-ASA sont essentiellement basés sur l'utilisation de la procédure de linéarisation et de l'approximation ASA, de manière à avoir des MTO's de l'Eq. (III.18) entièrement indépendantes de l'énergie $|\chi_{RL}(E)\rangle \equiv |\chi_{RL}\rangle$. En fait, la mise en œuvre de l'approximation ASA a pour conséquence l'élimination des enveloppes $n_l(kr_R)$ de façon à générer des MTO's de la forme :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \begin{cases} i^l Y_L(r_R). \{N_{Rl}(E_{jk}).U_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}).j_l(kr_R)\} & \vec{r}_R \in \vec{R} \\ 0 & \vec{r}_R \in int \\ - \sum_{R'L^4} i^{l'} Y_{L^4}(r_{R'}) . j_{l'}(kr_{R'}) . S_{k,R'L'RL}(k) & \vec{r}_R \in \vec{R}' (\neq \vec{R}) \end{cases} \quad (III.25)$$

Ainsi, pour la partie extérieur de la sphère \vec{R} , l'application de l'ASA qui néglige la région interstitielle est manifestée à travers une substitution de la matrice constantes de structures de la KKR par une matrice des constantes de structures conventionnelle

indépendante de κ , représentée par les solutions régulières (terminaisons) $|\mathfrak{T}_{RL}\rangle$ et irrégulières (enveloppes) $|K_{RL}\rangle$ de l'Eq. (III.15) de Laplace :

$$|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle = \{N_{RL}(E_{jk}) \cdot |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle + P_{RL}(E_{jk}) \cdot |\mathfrak{T}_{RL}\rangle\} + |K_{RL}\rangle \quad (III.26)$$

$$\text{avec } |K_{RL}\rangle = - \sum_{R'L'} |\mathfrak{T}_{R'L^4}\rangle \cdot S_{k,R'L'RL}$$

A l'intérieur de la sphère \vec{R} , la dépendance en énergie de l'orbitale MTO, à travers son premier terme, est éliminée par une procédure de linéarisation.

III.2.1.3 Condition d'annulation des terminaisons (queues)

Cette condition consiste à annuler, à l'intérieur de chaque sphère muffin-tin, la somme des queues des fonctions d'ondes provenant des autres sphères muffin-tin : c'est la condition de compensation des queues. Pour cela, les fonctions d'ondes partielles doivent être augmentées de manière adéquate.

La substitution de l'Eq. (III.26) dans l'Eq. (III.2) conduit à la condition d'annulation suivante :

$$T_{RL}(E_{jk}) = \sum_{R^4L'} |\mathfrak{T}_{R'L'}\rangle \cdot \{P_{R'L'}(E_{jk}) \delta_{R'R} \delta_{L'L} - S_{k,R'L'RL}\} A_{jk,R'L'} = 0 \quad (III.27)$$

Le terme $T_{RL}(E_{jk})$ contient les différentes contributions des queues des orbitales de symétrie $L \equiv (lm)$ qui se retrouvent à l'intérieur d'une sphère \vec{R} . L'annulation de l'Eq. (III.27) conduit à l'égalité des parties respectives $|\mathfrak{T}_{RL}\rangle \cdot P_{RL}(E_{jk})$ de la fonction tête (head) et $|\mathfrak{T}_{RL}\rangle \cdot S_{k,RLR'L'}$ des fonctions queues (tails), de manière à s'annuler mutuellement.

La condition d'annulation des queues est utilisée pour la construction des fonctions variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ qui vont servir de solutions propres aux équations de Kohn-Sham, à l'intérieur de la sphère \vec{R} , à partir des solutions propres partielles $|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle$.

Ainsi, le calcul des valeurs propres (énergies) et des vecteurs propres $A_{jk,R'L'}$ est basé sur la résolution de l'Eq. (III.27). Les solutions E_{jk} non triviales étant les racines de l'équation séculaire décrite par le polynôme en énergie :

$$P_{R'L'}(E_{jk})\delta_{R'R}\delta_{L'L} - S_{k,R'L'RL} = 0 \quad (III.28)$$

Cette équation séculaire est avantageuse car les constantes de structures sont complètement séparées de la fonction de potentiel ; cependant, son utilisation est difficile pour le calcul de structure de bandes. Ceci revient à la dépendance de la fonction de potentiel de l'énergie ce qui impose sa linéarisation.

III.2.1.4 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 $|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle \cdot A_{jk,RL}$, construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, donne lieu à un problème de valeurs propres à la place de l'équation séculaire issue de la condition d'annulation des queues.

En fait, la linéarisation de l'orbital MTO se traduit par augmentation (modification) de la queue de l'orbitale. Le choix de la fonction $\mathfrak{S}_{RL}(\vec{r}_R)$, exprimée en fonction de la dérivée première en énergie de l'onde partielle de l'orbitale en question, permet de construire une base indépendante de l'énergie, soit :

$$\mathfrak{S}_{RL}(\vec{r}_R) = -\frac{1}{\dot{P}_{RLV}} \{ \dot{N}_{RLV} \cdot |\varphi_{RLV}\rangle + N_{RLV} \cdot |\dot{\varphi}_{RLV}\rangle \} \quad (III.29)$$

où les fonctions dérivées premières en énergie sont désignées par un point ($\dot{N}, \dot{\phi}$). L'Eq. (III.29) est construite à travers une annulation de la dérivée en énergie de l'orbitale MTO (pour $E_{jk} = E_{RL\nu}$ qui sont des énergies de référence arbitraire, choisies le plus souvent au centre de la partie occupée des bandes pendant le calcul de la structure de bandes) :

$$\left. \frac{d|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle}{dE_{jk}} \right|_{E_{jk}=E_{RL\nu}} = 0 \quad (III.30)$$

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 :

$$\begin{aligned} |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{RL\nu}\rangle + \sum_{R'L'} \underbrace{(E_{jk} - E_{RL\nu}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\phi}_{R'L'\nu}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{RL\nu}\rangle + \sum_{R'L'} h_{k,R'L'RL} \cdot |\dot{\phi}_{R'L'\nu}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (III.31)$$

avec $|\dot{\phi}_{RL}^\alpha\rangle = |\dot{\phi}_{RL\nu}\rangle + o_{RL}^\alpha \cdot |\varphi_{RL\nu}\rangle$.

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 (pour $r_R = S_R$).

De ce fait, l'orbitale LMTO résultante du développement de l'Eq. (III.31) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{RL\nu}\rangle = \frac{1}{N_{RL\nu}} |\chi_{RL\nu}\rangle = |\varphi_{RL\nu}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\phi}_{R'L'\nu}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'L'RL} \quad (III.32)$$

Dans l'approximation ASA, l'Eq. (III.32) est adoptée de manière à substituer la cellule de Wigner-Seitz par une sphère d'égal volume et à négliger toute contribution de la région interstitielle.

D'une manière générale, un terme supplémentaire est ajouté à l'Eq. (III.32) pour constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{RLV}\rangle = |\varphi_{RLV}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'V}^{\alpha}\rangle \cdot h_{k,R'L'RL} + \frac{1}{N_{RLV}} |K_{RLV}\rangle^i \quad (III. 33)$$

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

La fonction enveloppe d'une orbitale MTO, construite à partir de la solution irrégulière $|K_{RL}\rangle^{\infty}$ de l'Eq. (III.15) de Laplace, est développée sur les sphères voisines \vec{R}' en fonction des solutions régulières $|\mathfrak{S}\rangle$ sous la forme :

$$|K_{RL}\rangle^{\infty} = |K_{RL}\rangle - \sum_{R'L'} |\mathfrak{S}_{R'L'}\rangle \cdot S_{k,R'L'RL} + |K_{RL}\rangle^i \quad (III. 34)$$

Le premier terme désigne la fonction tête de l'enveloppe à l'intérieur de la sphère \vec{R} , il est nul tant que $r_R \leq S_R$. Le second et le troisième terme représentent respectivement, les fonctions queues à l'intérieur des sphères voisines et dans la région interstitielle. Les kets $\{|\dots\rangle^{\infty}, |\dots\rangle$ et $|\dots\rangle^i\}$ sont utilisées pour désigner respectivement, les fonctions qui s'étalent dans tout l'espace du réseau, celles définies à l'intérieur de leurs propres sphères (tronquées en dehors) et celles définies uniquement dans la région interstitielle (tronquées à l'intérieur de leurs propres sphères)

III.3 Méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linearized Muffin-Tin Orbitals)

La méthode de calcul FP-LMTO a été introduite par Andersen en 1975 [5]. Par la suite, des programmes numériques basés sur cette méthode ont vu le jour en 1984 par H.L. Skriver [11], puis en 1988 par M. Methfessel [12, 13, 14]. et par M. Methfessel et M. Van Schilfgaarde en 1997 [6].

III.3.1 Fonctions de base

La méthode FP-LMTO utilise, de manière similaire à celle de LMTO, des bases différentes pour décrire les fonctions d'ondes et le potentiel dans les deux régions de l'espace. Ainsi, dans la région interstitielle les fonctions de base sont données par l'expression suivante :

$$\chi_{RL}(E, \vec{r}) = h_{RL}(k, r)Y_L(r) \quad (III.35)$$

où $Y_L(r)$ sont les harmoniques sphériques et $h_{RL}(k, r)$ sont les fonctions de Hankel, centrées sur un site atomique R de moment angulaire L .

À l'intérieur de la sphère atomique MT, les fonctions de Hankel sont remplacées par la solution numérique de l'équation de Schrödinger. Ces solutions s'écrivent pour le site R sous la forme :

$$\varphi_{RL}(E, \vec{r}) = \frac{\theta_l(E, r)}{r} Y_L(r) \quad (III.36)$$

où $\theta_l(E, r)$ est la solution radiale à l'intérieur de la sphère MT de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Étant donné que la dépendance en énergie de la fonction $\theta_l(E, r)$ est inconnue, il est alors possible de faire une approximation qui permet de choisir une énergie E_l fixée, autour de laquelle la fonction $\theta_l(E, r)$ sera linéariser. De ce fait, l'Eq. (III.36) est reformulée sous :

$$\chi_{RL}(E_l, \vec{r}) = \{a_{RL}\theta_l(E_l, r) + b_{RL}\dot{\theta}_l(E_l, r)\} \cdot Y_L(r) \quad (III. 37)$$

a_{RL} et b_{RL} sont des coefficients qui pourront être déterminés à partir des conditions de continuité et de dérivabilité de $\chi_{RL}(E_l, \vec{r})$, et $\dot{\theta}_l(E_l, r)$ désigne la dérivée par rapport à l'énergie de $\theta_l(E_l, r)$. La valeur de E_l est souvent choisie au centre de gravité de la bande, néanmoins d'autres choix peuvent être considérés selon les objectifs désirés. L'un des choix donnant une bonne représentation de la vitesse et des surfaces de Fermi est celui de $E_l = E_F$.

Les fonctions de base étant trouvées, à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère MT, les coefficients C_i et les fonctions d'onde Ψ seront par la suite calculés à partir de l'Eq. (II.21) de Kohn-Sham, pour accéder à la densité électronique $\rho(r)$. A l'intérieur des sphères MT, la densité électronique est exprimée en fonction des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis qu'à l'extérieur elle est formée de la combinaison linéaire des produits de fonctions de Hankel.

Dans le but de simplifier le calcul dans la région interstitielle, Methfessel [12] a ajouté un second terme, composé d'un ensemble de fonctions de Hankel, dans le développement de la densité électronique $\rho(r)$. Ce développement permet également de simplifier, de manière considérable, l'évaluation du potentiel $V(\vec{r})$ dans la région interstitielle.

Bien que l'emploi de la fonction de Hankel soit d'un grand intérêt pratique, sa forme asymptotique décroissante peut poser des problèmes dans le traitement de certains cas comme les systèmes peu compacts. Dans ce cas, il est indispensable d'ajouter des sphères vides qui peuvent à leurs tours influencer les résultats recherchés ; ceci est le principal inconvénient de la méthode FP-LMTO par rapport à la méthode FP-LAPW, où les fonctions d'ondes sont développées sous forme d'ondes planes dans les régions interstitielles.

Alors, pour surmonter cet inconvénient, plusieurs versions de la méthode FP-LMTO ont été mise en œuvre, parmi lesquelles on trouve celle de M. Methfessel et *al.* [6] que nous avons employée dans le cadre de cette étude. Dans cette version, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont exprimées en terme d'un ensemble de base de fonctions enveloppes formé de fonctions sphériques lisses de Hankel.

III.3.1.1 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

La fonction standard de Hankel décroît selon une loi exponentielle $\exp(-kr)$ pour les grands rayons et a une singularité à l'emplacement du site atomique. Les fonctions lisses de Hankel, utilisées dans la version de M. Methfessel et *al.*, varient en fonction de r^l au voisinage du site atomique et coïncident avec les fonctions standards correspondantes pour les grands rayons (Figure III.1).

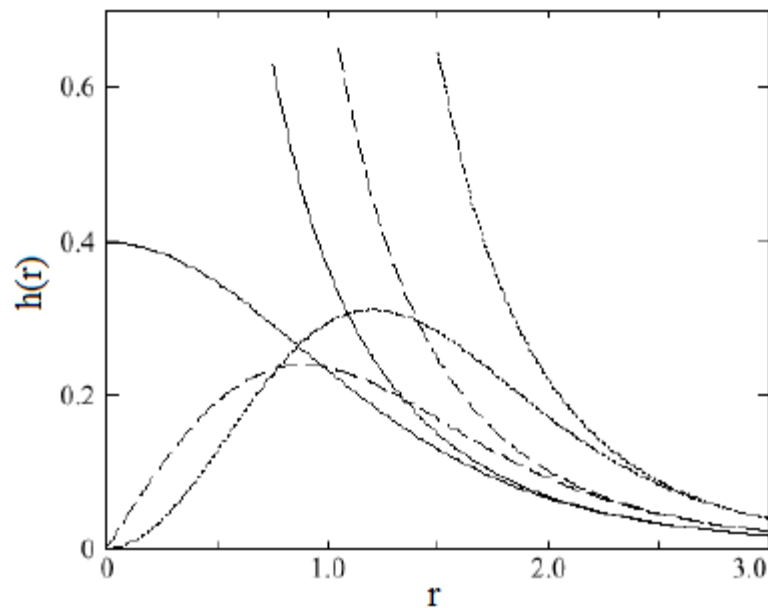


Figure III.1 : Représentation des fonctions de Hankel lisses et standards pour une énergie $\varepsilon = -1$ et $R_{sm} = 1.0$ et pour différentes valeurs de l ($l = 0$: lignes continues, $l = 1$: lignes en tirets et $l = 2$: lignes pointillées). Les fonctions lisses et standards coïncident pour de grands rayons. Près de l'origine, la fonction lisse suit une loi r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

Cependant, ce choix a pour conséquence de réduire la taille de la base parce qu'en réalité le potentiel dans la région interstitielle n'est pas vraiment constant mais varie en fonction de $-Z/r$, conduisant ainsi, à une plus grande courbure de la fonction standard de Hankel. De ce fait, le développement des constantes de structures devient plus complexe, alors il est nécessaire d'ajuster les fonctions lisses de Hankel afin d'optimiser la base.

Deux paramètres déterminent la forme des fonctions lisses de Hankel ; le premier, étant l'énergie négative $\varepsilon = -k^2$, détermine la décroissance exponentielle de la fonction à r grand, le second étant le rayon de lissage R_{sm} , détermine le degré de lissage de la fonction. Il

a été démontré que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse coïncident lorsque $r \gg 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant. Ainsi, la déviation de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Les fonctions lisses de Hankel $h(r)$ sont définies de la manière suivante.

Pour un moment angulaire nul, la fonction $h_0(r)$ satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi.C \exp\left(-r^2/R_{sm}^2\right) \quad (III.38)$$

où $\varepsilon = -\kappa^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction et C est la constante de normalisation. Les fonctions standard de Hankel ont exactement la même forme, mais au lieu de la gaussienne $C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$ il y'a une fonction dérivée $\delta(r)$. Pour des moments angulaires plus grands, la fonction lisse de Hankel d'ordre L satisfait l'équation différentielle suivante :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi Y_L(-\nabla) C \exp\left(-r^2/R_{sm}^2\right) \quad (III.39)$$

$Y_L(-\nabla)$ désigne un opérateur différentiel défini en substituant les dérivés partielles ∂_x , ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, dans l'expression du polynôme harmonique sphérique $Y(r)=r^L Y_L$

Les fonctions lisses de Hankel sont à la fois capables de traiter le comportement faiblement oscillant de la fonction d'onde dans la zone interstitielle, et fortement contractée dans les régions proches des noyaux et permettent ainsi d'utiliser un ensemble de base minimale. La dépendance en moment angulaire de chaque fonction de base permet de surcroît de traiter chaque type d'électron de façon égale et d'obtenir une base efficace aussi bien pour les états d et f que pour les états s et p .

Le prix à payer pour cette base réduite d'orbitales dans la zone interstitielle est que le développement des constantes de structures devient compliqué sur les autres sites. Cependant, il existe une alternative à ce problème pour les géométries compactes qui consiste à les développer en des fonctions polynomiales, multiplié par des harmoniques sphériques, autour des autres sites [15], soit :

$$F_i(\vec{r}) = \sum_{kL} C_{kL}^i P_{kL}(\vec{r}) \quad (III.40)$$

où k est un indice supplémentaire, F_i est la $i^{\text{ème}}$ fonction enveloppe et $P_{kL}(\vec{r}) = P_{kL}(r)Y_L(\vec{r})$ est un ensemble de polynômes bien définis, tronqués en dehors de la sphère et liés à la fonction gaussienne citée ci-dessus.

L'augmentation permet de construire des fonctions de base d'une manière explicite pour montrer le changement énergétique et le caractère oscillateur près de l'atome. Ainsi, l'augmentation de la fonction F_i permet de l'écrire en fonction d'une nouvelle fonction \tilde{F}_{kL} construite à partir des fonctions $\phi_l(E_v, r)$ et $\dot{\phi}_l(E_v, r)$ correspondant au polynôme P_{kL} , soit :

$$\tilde{F}_i(\vec{r}) = F_i(\vec{r}) + \sum_{RkL} C_{RkL}^i [\tilde{P}_{kL}(\vec{r}_R) - P_{kL}(\vec{r}_R)] \quad (III.41)$$

Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont des fonctions lisses de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger, dans un potentiel sphérique, et leurs dérivées en énergie sont combinées pour se rassembler lisse à la fonction enveloppe à la limite de la sphère.

III.3.2 Matrice de chevauchement

La matrice de chevauchement est représentée par la relation suivante :

$$\langle \tilde{F}_i | \tilde{F}_j \rangle = \langle F_i | F_j \rangle + \sum_{kk'RL} C_{RkL}^i \sigma_{kk'RL} C_{Rk'L}^j \quad (III.42)$$

avec

$$\sigma_{kk'RL} = \oint_S [\tilde{P}_{RkL}\tilde{P}_{Rk'L} - P_{RkL}P_{Rk'L}]d^3r_R \quad (III.43)$$

où l'intégrale est effectuée sur la sphère au site R . Il faut noter que cette équation ne contient pas les termes orthogonaux croisés parce que ces derniers s'annulent dans les fonctions actuelles à l'intérieur de la sphère MT.

III.3.3 Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{\rho}_R(\vec{r}) - \rho_R(\vec{r}) \quad (III.44)$$

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.

III.3.4 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO

Parmi les avantages de la méthode FP-LMTO est l'utilisation d'une base formée d'un faible nombre de fonctions lisses de Hankel. Cette base réduite fait de FP-LMTO la méthode ab-initio la plus compétitive parmi toutes celles qui traitent de façon explicite la zone interstitielle et conduit à un gain substantiel dans l'efficacité. Cependant, l'optimisation de différents paramètres utilisés pour tester la convergence de l'ensemble de bases tels que les rayons de lissage, les valeurs de κ et de l, n n'est habituellement pas une tâche facile.

La méthode FP-LMTO ajoute parfois des orbitales locales afin d'augmenter la précision. Ces orbitales sont formées des ondes sphériques supplémentaires, nulles à l'intérieur de leur propres sphères et tendent vers zéro à la limite de la sphère et sont orthogonales aux autres ondes partielles de même moment angulaire l .

Bien que le point faible de la méthode FP-LMTO est dans la difficulté de calculer des forces de manière simple, le développement qu'a subit la méthode dans cette implémentation permet de calculer ces forces en utilisant un théorème de force, sans être obligé de séparer les calculs auto-cohérents. Cela signifie qu'on peut obtenir, à partir d'une seule solution auto-cohérente, les énergies et les dérivées par rapport à tous les déplacements atomiques.

Bibliographie

- [1] F. Bloch, Z. Phys. **52** (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. (1965) 8.
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57** (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
- [5] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 12** (1975) 3060.
- [6] 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 LMTO Method, Eds.; H. Dreyssé, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) **3** (2000).
- [7] E.P. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. **43** (1933) 804.
- [8] W. Karbs, P.C. Schmidt, J. Math. Phys. **39** (1998) 3393.
- [9] O.K. Andersen, O. Jepsen, O. Glotzel, “Highlights of Condensed Matter Theory: Canonical Description of the Band Structures of Metals” Eds.; F. Bassani, F. Fumi, M.P. Tosi, (North-Holland, New York) (1985).
- [10] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, Phys. Rev. **B 34** (1986)5253.
- [11] M. Methfessel, D. Hennig, M. Schefler, Phys. Rev. **B 46** (1992) 4816.
- [12] M. Methfessel, Phys. Rev. **B 38** (1988) 1537.
- [13] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 40** (1989) 2009.
- [14] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, “Quantum Theory of Solids 4”, Aarhus, Denmark (1997).
- [15] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, P.C. Schmidt, J. Math. Phys. **39** (1998) 3393.

Quatrième

Chapitre

Chapitre IV

Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ pour différentes concentrations x . Les calculs que nous avons effectués sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO), avec un potentiel complet, implémentée dans le code « LM suite 7 ». L'approximation du gradient généralisé (GGA) est utilisée pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation ; elle est jugée très efficace dans le calcul des propriétés magnétiques de nos matériaux

Ce chapitre est structuré comme suit : nous commençons, tout d'abord, par le calcul des propriétés structurale et électronique de la matrice semi-conductrice hôte (CdS), dans la phase zinc blende. Puis, nous passons au calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, pour étudier l'effet des dopants sur les différentes propriétés calculées.

Sommaire

Chapitre IV : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$	
IV.1 Etude de la matrice semi-conductrice hôte (CdS).....	76
IV.1.1 Détails de calcul.....	76
IV.1.2 Tests de convergence.....	79
IV.1.3 Propriétés structurales.....	80
IV.1.4 Propriétés électroniques.....	83
IV.1.4.1 Structure de bandes d'énergie.....	83
IV.1.4.2 Densités d'états électroniques (DOS).....	84
IV.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$.....	87
IV.2.1 Détails de calcul.....	87
IV.2.2 Propriétés structurales.....	88
IV.2.3 Structures de bandes d'énergie.....	92
IV.2.4 Densités d'états électroniques (DOS).....	97
IV.2.5 Propriétés magnétiques.....	107
IV.2.6 Constantes d'échange.....	109
IV.2.6 Robustesse.....	110
IV.3 Conclusion.....	112
Bibliographie.....	113

IV.1 Etude de la matrice semi-conductrice hôte (CdS)

IV.1.1 Détails de calcul

Comme nous l'avons annoncé précédemment, 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 suite 7 » [3].

Dans l'approche FP-LMTO, la fonction d'onde dans les sphères muffin-tin, est remplacée par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, les fonctions d'onde sont exprimées en terme d'un ensemble de bases de fonctions enveloppes formées de fonctions sphériques lisses de Hankel. Ainsi dans cette approche, tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en considération dans le calcul, sans aucune approximation sur le potentiel autour des noyaux, d'où vient le nom "full potentiel FP" indiquant un potentiel complet incluant tous les électrons.

Cette méthode de calcul est basée sur l'utilisation d'un maillage d'espace uniforme pour décrire la partie lisse des fonctions d'onde, de la densité de charge et du potentiel et de ce fait, elle n'a pas besoin d'introduire des sphères vides dans le calcul. Le code permet ainsi, de calculer la structure de bandes d'énergie, la densité d'états électroniques, la densité de charges et l'énergie totale d'un système périodique, connaissant son réseau de bravais et le groupe d'espace dont il fait partie.

Le code nécessite, en premier lieu, d'introduire le groupe d'espace, les paramètres de maille, le nombre d'atomes par maille et leurs positions. Toutes ces données servent à construire le cristal et à superposer les densités de charge atomique, afin d'effectuer une première approximation sur la densité électronique du système, dans le but de définir une densité de départ qui sera utilisée dans le cycle auto-cohérent pour le choix du potentiel et la résolution, par la suite, de l'équation de Schrödinger conduisant aux valeurs et aux fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées et le cycle sera répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Du fait de l'intérêt technologique de la phase zinc blende, les propriétés du CdS ont été étudiées dans cette phase. On a donc construit une supercellule $1 \times 1 \times 1$ qui contient 4 mailles primitives de structure zinc blende (figure IV.1), appartenant au groupe d'espace

$F\bar{4}3m (T_d^2)$. Dans chaque maille primitive, le cadmium (Cd) est à l'origine (0, 0, 0) et le soufre (S) est à la position (1/4, 1/4, 1/4). Ainsi, huit atomes sont considérés par supercellule standard, à symétrie cubique, de paramètre de maille a . En conséquence, chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique, par quatre atomes de l'espèce opposée.

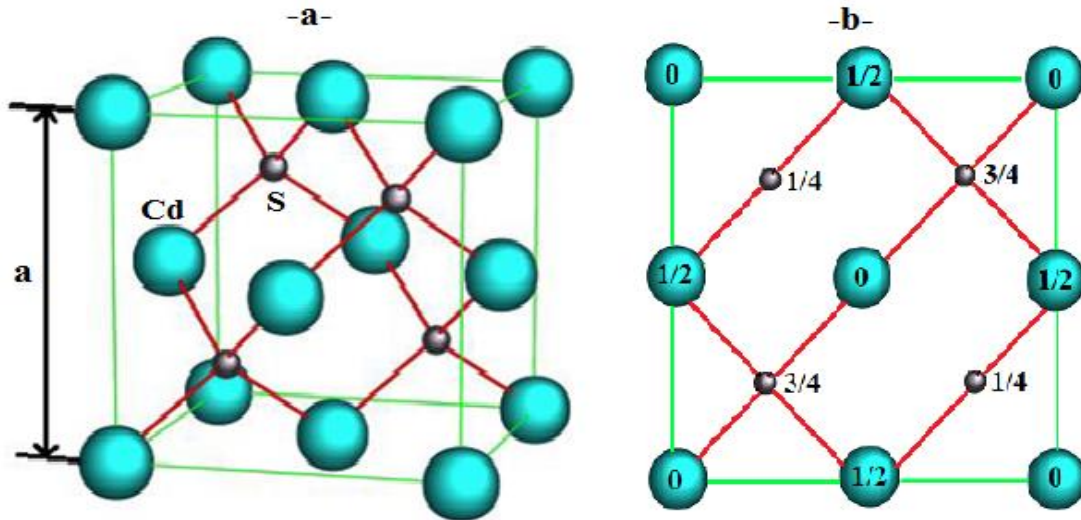


Figure IV.1 : a) Structure cristalline du CdS montrant les liaisons tétraédriques. b) Représentation des positions atomiques de Cd et de S par projection sur une face du cube.

Pour étudier les propriétés physiques d'un cristal, il est nécessaire de connaître la zone de Brillouin de ce dernier, représentant la maille élémentaire du réseau réciproque et caractérisée par le plus petit volume de celui-ci. Ainsi, la première zone de Brillouin de la structure zinc blende a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, de centre de symétrie Γ (figure IV.2). Elle possède également, des lignes de symétrie Δ , Λ et Σ et des points de haute symétrie Γ (0, 0, 0), X (1/2, 0, 1/2), L (1/2, 1/2, 1/2), W (1/2, 1/4, 3/4) et K (3/8, 3/8, 3/4), qui jouent un rôle fondamental dans le calcul de structures de bandes.

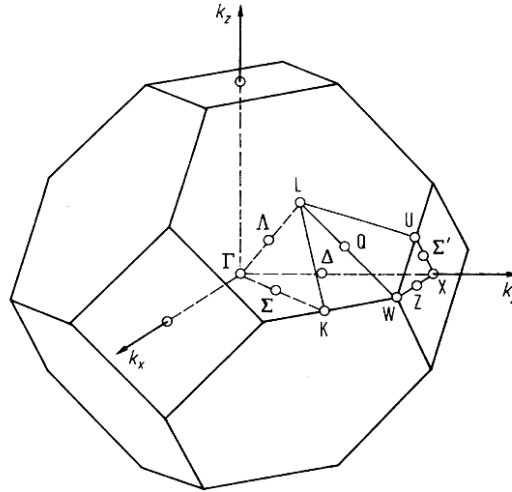
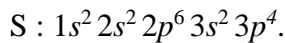
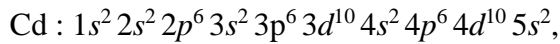
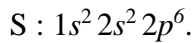
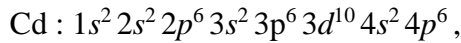


Figure IV.2 : Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

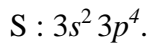
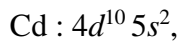
Les configurations électroniques du cadmium (Cd) et du soufre (S) sont les suivantes :



Les états de cœur sont considérés comme suit :



Par contre, 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. Les valeurs choisies sont : 2.43 a.u. et 2.33 a.u. pour les atomes Cd et S, respectivement.

Dans notre étude, les effets relativistes sont pris en considération, dans l'approximation scalaire, et le couplage spin-orbite est négligé. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry par supercellule.

IV.1.2 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.

Les bonnes valeurs de GMAX et de nk sont obtenues de la manière suivante : dans un premier temps, on fixe GMAX à la valeur 10 et on fait varier les valeurs de nk de 1 à 15. Puis, pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale du système qui sera représentée, par la suite, en fonction de ces valeurs (figure IV.3). La courbe obtenue nous permet d'arrêter la valeur de nk conduisant à la convergence du calcul de l'énergie totale. Dans notre cas, la valeur choisie est égale à 8 ce qui correspond à 512 points dans la première zone de Brillouin. Ce nombre est ensuite réduit à 35 points spéciaux par des opérations de symétrie.

Similairement, la valeur de GMAX est obtenue en fixant nk à la valeur 8 et en faisant varier GMAX de 4 à 14. Pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale puis on trace la courbe, illustrée sur la figure IV.4, représentant la variation de l'énergie totale en fonction de GMAX. Ainsi, une valeur de GMAX = 10 est suffisante pour assurer la convergence des énergies de Harris-Foulkers et de Hohenberg-Kohn-Sham.

Les valeurs de nk et de GMAX étant choisies, on peut lancer les calculs de simulation de différentes propriétés du CdS.

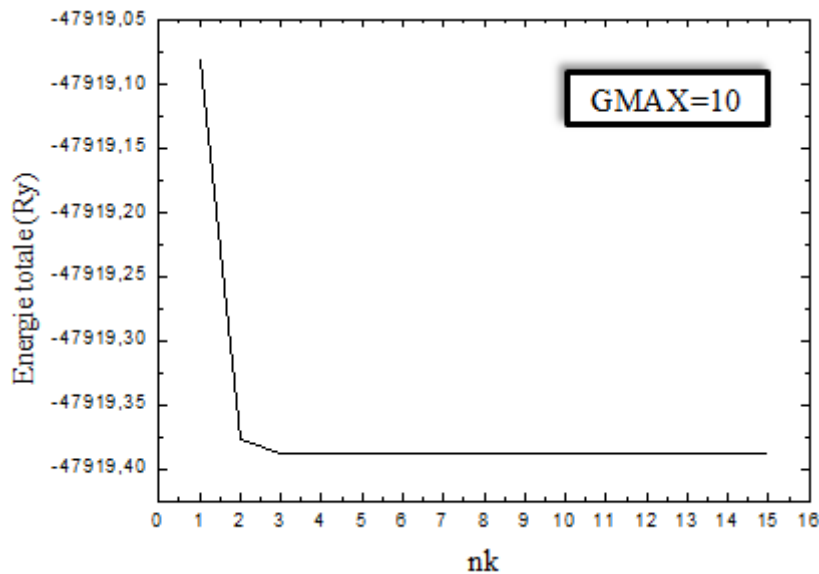


Figure IV.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX.

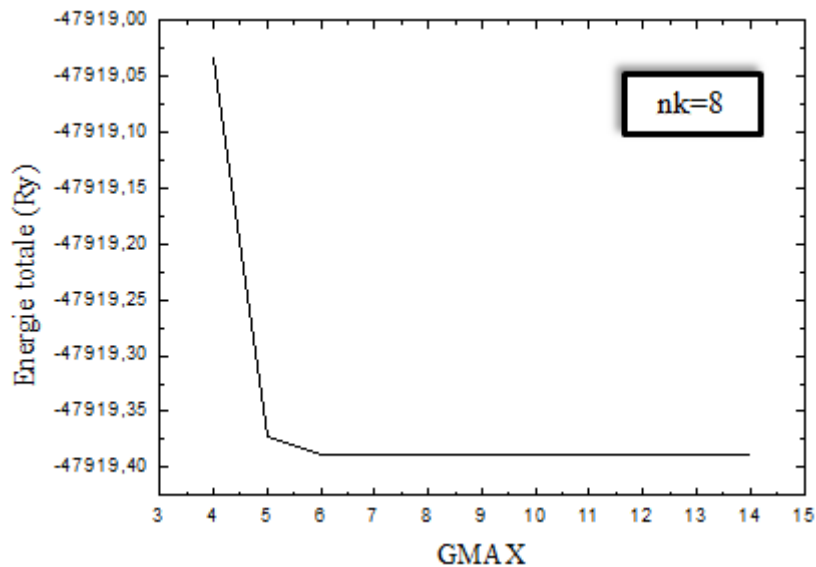


Figure IV.4 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe de nk.

IV.1.3 Propriétés structurales

Dans le but 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 effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental $a_{exp}(5.83 \text{ \AA})$ [4], ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [5] :

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

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 :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

La variation de l'énergie totale du CdS, en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc blende, est représentée par la figure IV.5. Les résultats obtenus pour la constante du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont illustrés dans le tableau IV.1. Nous avons aussi reporté dans ce tableau les valeurs théoriques [6, 7], et expérimentales [8-10], relatives au CdS. Nous remarquons ainsi, que la valeur du paramètre de maille (5.8373 Å) est légèrement surestimée (de 0.12 %) par rapport à la valeur expérimentale (5.83 Å). La même remarque est faite sur le module de compressibilité (65.89 GPa) qui est surestimé (de 2.47 %) par rapport à la valeur expérimentale (64.3 GPa). Ce comportement a également été constaté dans d'autres travaux théoriques [6, 7]. La surestimation des grandeurs susmentionnées est due au fait que la DFT s'intéresse exclusivement à l'étude de l'état fondamental du système tout en excluant les états excités.

Afin de connaître la stabilité de notre système, on a également calculé son énergie de cohésion qui est définie comme étant l'énergie à fournir pour dissocier le solide en ses constituants (ions, atomes, molécules). Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$E_{coh} = \sum_i E_i^{atom} - E_{tot}^{bulk} \quad (IV.3)$$

où E_i^{atom} est l'énergie d'un atome isolé de l'espèce i à l'état libre et E_{tot}^{bulk} est l'énergie totale du système à l'état d'équilibre. Le tableau IV.1 montre que l'énergie de cohésion (5.93 eV) calculée du CdS est également surestimée (de 3.31 %) par rapport à la valeur expérimentale (5.74 eV).

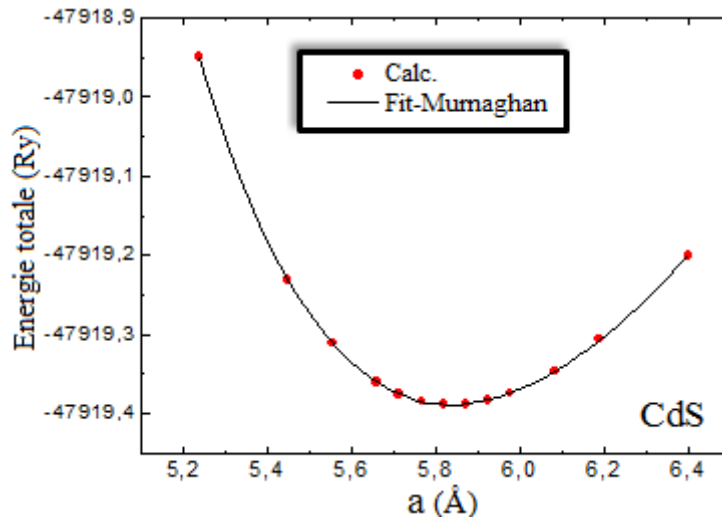


Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau de la matrice semi-conductrice hôte CdS.

Tableau IV.1 : Paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ et sa dérivée B'_0 et l'énergie de cohésion $E_{coh}(\text{eV})$ du CdS à l'équilibre.

CdS	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$E_{coh}(\text{eV})$
Nos calculs	5.8373	65.89	4.444	5.93
Résultats théoriques	5.836 ^a 5.85 ^b	65.71 ^a	4.494 ^a	5.85 ^a
Résultats expérimentaux	5.83 ^c 5.833 ^d	64.3 ^c	-	5.74 ^e

^a Ref. [6], ^b Ref. [7], ^c Ref. [8], ^d Ref. [9], ^e Ref. [10].

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.

IV.1.4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent.

IV.1.4.1 Structure de bandes d'énergie

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides ; elle détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre les différentes propriétés physiques. Les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques. Ainsi, les solides ont une structure de bandes formée de bandes d'énergie permises et de bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi où, à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi E_F , dont la valeur est caractéristique du cristal considéré. La description la plus significative des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde \vec{k} . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de \vec{k} selon les directions de plus haute symétrie de cet espace et en se limitant à la première zone de Brillouin.

La figure IV.6 montre la structure de bandes d'énergie du CdS, dans la structure zinc blende. On constate que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et, donc, moins localisés.

On remarque également que le CdS présente un gap direct, car le maximum de la bande de valence coïncide, au point Γ , avec le minimum de la bande de conduction. La valeur du gap d'énergie que nous avons calculée est reportée dans le tableau IV.2, comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. La valeur que nous avons calculée 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].

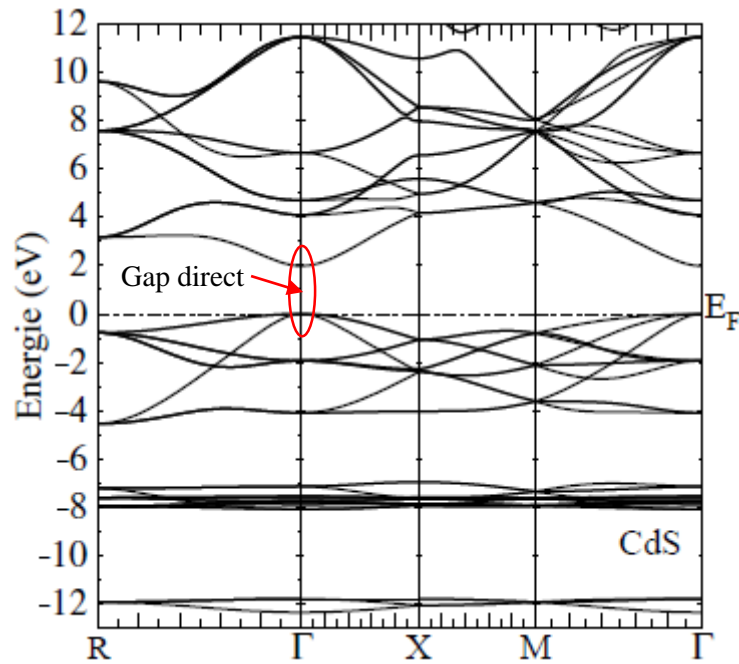


Figure IV.6 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Tableau IV.2 : Gap énergétique E_g du CdS.

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

^a Ref. [6], ^f Ref. [11], ^g Ref. [12], ^h Ref.[13].

IV.1.4.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états DOS électronique (DOS : Density Of States), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, 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.

Les densités d'états totale et partielle du CdS, calculées par la méthode du tétraèdre [14] et l'approximation GGA, sont illustrées sur la figure IV.7. Les calculs sont effectués

dans l'intervalle d'énergie de -13 à 11.5 eV, en utilisant la valeur optimisée de la constante de réseau et en considérant le niveau de Fermi comme origine des énergies.

La figure IV.7 montre clairement l'existence de quatre régions distinctes, séparées par des bandes interdites, dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F et les trois autres dans la bande de valence. La région la plus profonde de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -12.35 à -11.79 eV ; elle est dominée par les états de type s du soufre (S) avec une faible contribution des états de type d du cadmium (Cd). La région intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -8 à -6.95 eV, provient principalement des états Cd- d avec une légère contribution des états p et s de l'anion S. La région la plus haute de la bande de valence, située entre -4.52 eV et E_F , 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 IV.7 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. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et, également, aux courtes liaisons.

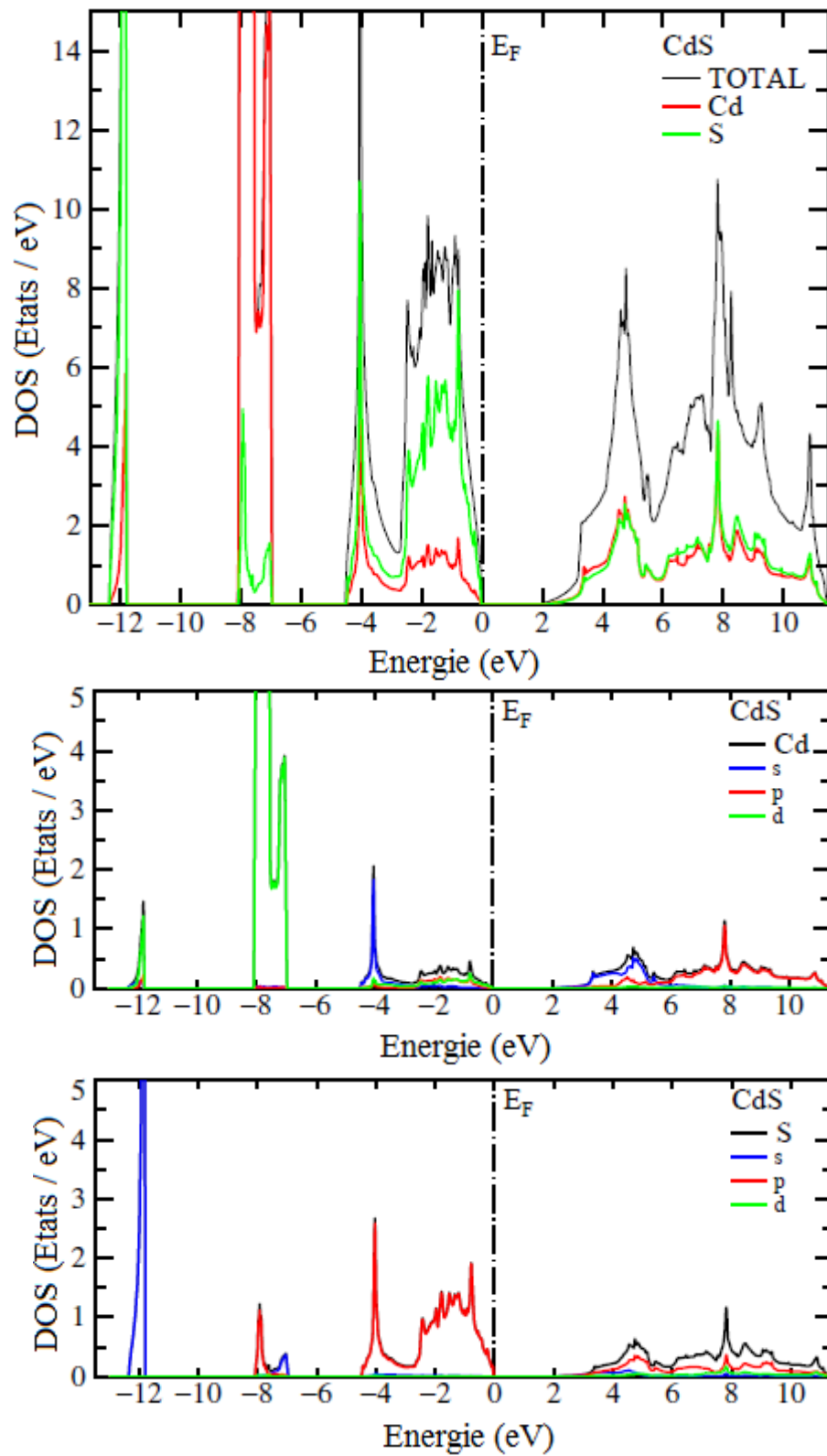


Figure IV.7 : Densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zinc blende.

IV.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$

IV.2.1 Détails de calcul

Comme pour le CdS pur, les calculs effectués dans cette deuxième partie qui concerne l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO en conjonction avec l'approche de la supercellule, mais cette fois-ci, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SDFT). L'approximation GGA est utilisée pour le potentiel d'échange-corrélation et les effets relativistes sont pris en considération dans l'approximation scalaire, en négligeant le couplage spin-orbite.

Les états de valences utilisés dans nos calculs sont : Cd ($4d^{10} 5s^2$), S ($3s^2 3p^4$), Co ($3d^7 4s^2$) et V ($4s^2 3d^3$). Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont : $R = 2.43$ a.u. pour chacun des atomes Cd, Co et V et $R = 2.33$ a.u. pour S.

L'échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin, assurant la convergence, est réalisé avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ points k et la méthode du tétraèdre est adoptée dans nos calculs.

Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry par supercellule.

Une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de CdS dans la phase zinc blende, contenant huit atomes, est utilisée pour simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. Trois niveaux de dopage sont considérés : 0.25, 0.50 et 0.75. Le cas de $x = 0.25$ est obtenu en substituant un seul atome Cd, sur le site vertex, par un atome dopant. Nous opérons de la même manière pour les concentrations $x = 0.50$ et $x = 0.75$, mais en remplaçant cette fois-ci deux et trois atomes de Cd, sur des sites compatibles, respectivement. Dans ces conditions, toutes nos structures simulées ont une structure cubique avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (N^0 . 215).

IV.2.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamentale des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont déterminées en calculant l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres de réseau et en ajustant les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Murnaghan [5].

Les figures IV.8 et IV.9 montrent les variations de l'énergie totale de nos composés en fonction des paramètres de réseau. Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau à l'équilibre, les modules de compressibilité et leurs dérivées pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ sont comparés, dans le tableau IV.3, avec d'autres résultats théoriques issus de la littérature. Toutefois, il est impossible de faire une comparaison pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. Par conséquent, nos résultats pourraient être une prédiction pour de prochains travaux.

Le tableau IV.3 montre clairement que les valeurs du paramètre de réseau des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ diminuent, tandis que celles du module de compressibilité augmentent avec l'augmentation de la concentration x (de 0.25 à 0.5). Ceci est certainement dû à la substitution des éléments magnétiques Co et V de rayons ioniques 0.78 Å et 0.88 Å, respectivement, à la place de l'atome Cd de rayon ionique 0.97 Å, dans la maille du CdS. De ce fait, l'ordre croissant de la concentration des dopants Co et V, dans la maille CdS, augmente sa dureté.

La comparaison de nos valeurs calculées, a_0 , B_0 et B'_0 pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et pour les différentes concentrations, avec les valeurs calculées par d'autres auteurs (Tableau IV.3), fait ressortir une légère différence. En effet, l'écart est apprécié à environ 5% au plus, observé sur la valeur de B_0 pour $x = 0.25$.

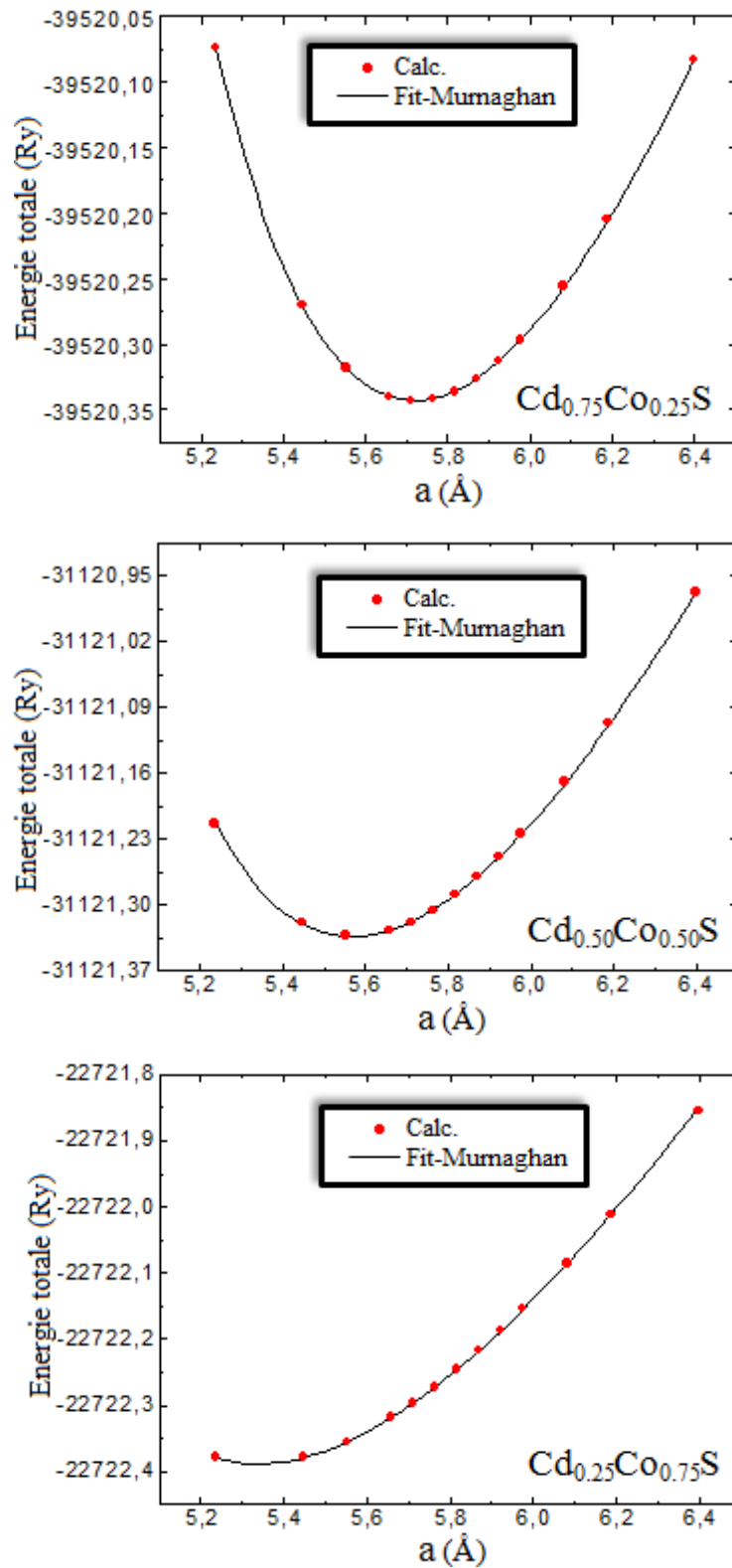


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

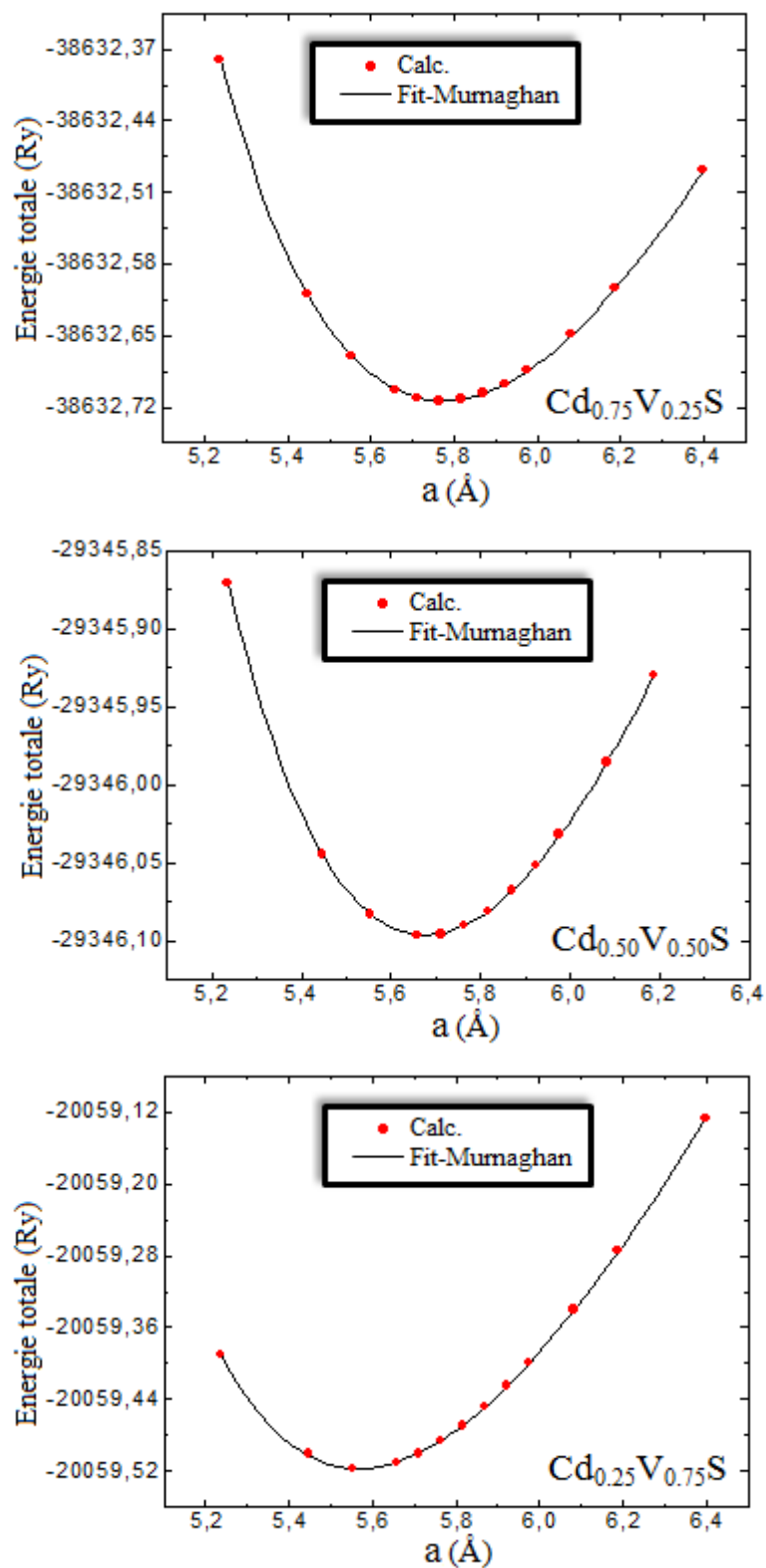


Figure IV.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Tableau IV.3 : Paramètres de réseau a_0 (Å), modules de compressibilité B_0 (GPa) et leurs dérivées B'_0 des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), calculés à l'équilibre.

Composé	a_0 (Å)			B_0 (GPa)			B'_0		
	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	5.7186	5.63 ⁱ	-	68.44	73.1113 ⁱ	-	4.687	4.4943 ⁱ	-
$\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$	5.5673	5.54 ⁱ	-	73.17	69.3983 ⁱ	-	4.988	3.6495 ⁱ	-
$\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$	5.3397	5.25 ⁱ	-	76.90	76.0669 ⁱ	-	4.942	3.6112 ⁱ	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	5.7714	-	-	66.30	-	-	4.548	-	-
$\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$	5.6756	-	-	71.88	-	-	4.654	-	-
$\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	5.5647	-	-	78.41	-	-	5.068	-	-

ⁱ Ref. [15].

Afin d'obtenir plus d'informations sur la stabilité des dopants Co et V dans nos composés, nous avons calculé l'énergie de cohésion E_{coh} donnée par l'Eq. IV.3 et l'énergie de formation E_f exprimée selon la formule suivante:

$$E_f = E_{tot} - E_{pur} + n(E_{atom}^A - E_{atom}^B) \quad (IV.4)$$

où E_{tot} est l'énergie totale de la supercellule contenant $n\text{Cd}$ atomes remplacés par X (X = Co ou V) atomes et E_{pur} est l'énergie correspondante du CdS pur. E_{atom}^A et E_{atom}^B sont les énergies respectives, des atomes Cd et Co/V à l'état libre.

Le tableau IV.4 regroupe les résultats obtenus et montre, pour les deux composés, que l'énergie de cohésion augmente avec la variation de la concentration x de 0.25 à 0.75 ce qui indique que l'introduction des dopants Co/V dans le CdS renforce la cohésion des composés obtenus par l'effet des orbitales localisées $3d$ des atomes de transition [16, 17]. En plus, les valeurs des énergies de formation négatives semblent indiquer que nos composés peuvent être réalisés expérimentalement. La comparaison avec d'autres résultats n'a pas été faite en raison de l'insuffisance des travaux publiés.

Tableau IV.4 : Energies de cohésion E_{coh} (eV) et de formation E_f (eV) des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), calculées à l'équilibre.

Composé	E_{coh} (eV)	E_f (eV)
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	2.32	- 2.36
$Cd_{0.50}Co_{0.50}S$	4.80	- 4.84
$Cd_{0.25}Co_{0.75}S$	7.51	- 7.55
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	2.62	- 2.66
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	5.47	- 5.52
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	8.46	- 8.50

IV.2.3 Structures de bandes d'énergie

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'effet de l'introduction des impuretés magnétiques sur la structure de bandes d'énergie des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$, dans l'état ferromagnétique. En effet, l'introduction d'une impureté magnétique donne naissance à des interactions magnétiques ce qui conduit à la modification de la structure de bandes d'énergie. Le changement produit est observé sur le profil général de ces dernières.

Les bandes d'énergie polarisées en spin, calculées pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ en utilisant les constantes de réseau prédites à l'équilibre, sont illustrées sur les figures IV.10, IV.11 et IV.12, et celles correspondant aux composés $Cd_{1-x}V_xS$ sont présentées sur les figures IV.13, IV.14 et IV.15. Ces figures montrent clairement, pour tous les composés étudiés, l'existence d'un grand échange de splitting entre les états majoritaires de spin (spin up) et les états minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de Fermi. Cela signifie que l'introduction des atomes Co et V de métaux de transition, dans le semi-conductrice hôte CdS, peut conduire à un ordre magnétique dans les différents composés.

Selon les figures IV.10 et IV.11, le spin majoritaire des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25$ et 0.50) conserve le comportement semi-conducteur, tandis que le spin minoritaire traverse le niveau de Fermi et montre un caractère métallique. Quant à la figure IV.12, elle montre que les bandes d'énergie du composé $Cd_{0.25}Co_{0.75}S$ coupent le niveau de Fermi pour le spin majoritaire et pour le spin minoritaire, indiquant son caractère presque semi-métallique.

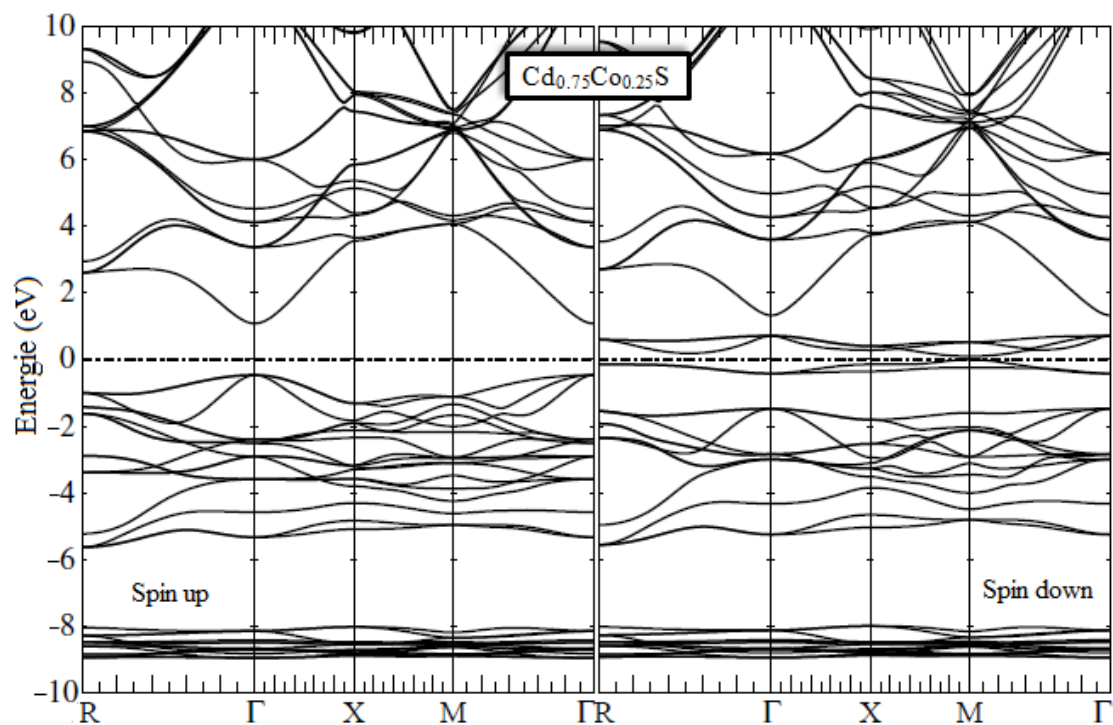


Figure IV.10 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$.

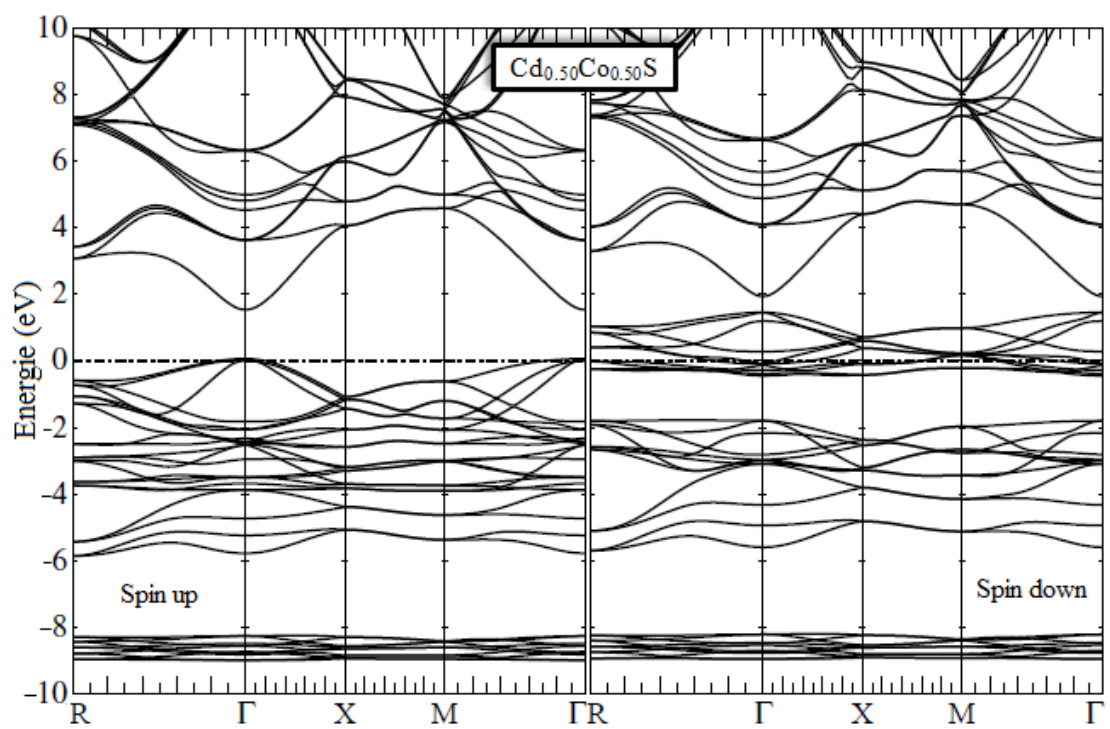


Figure IV.11 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$.

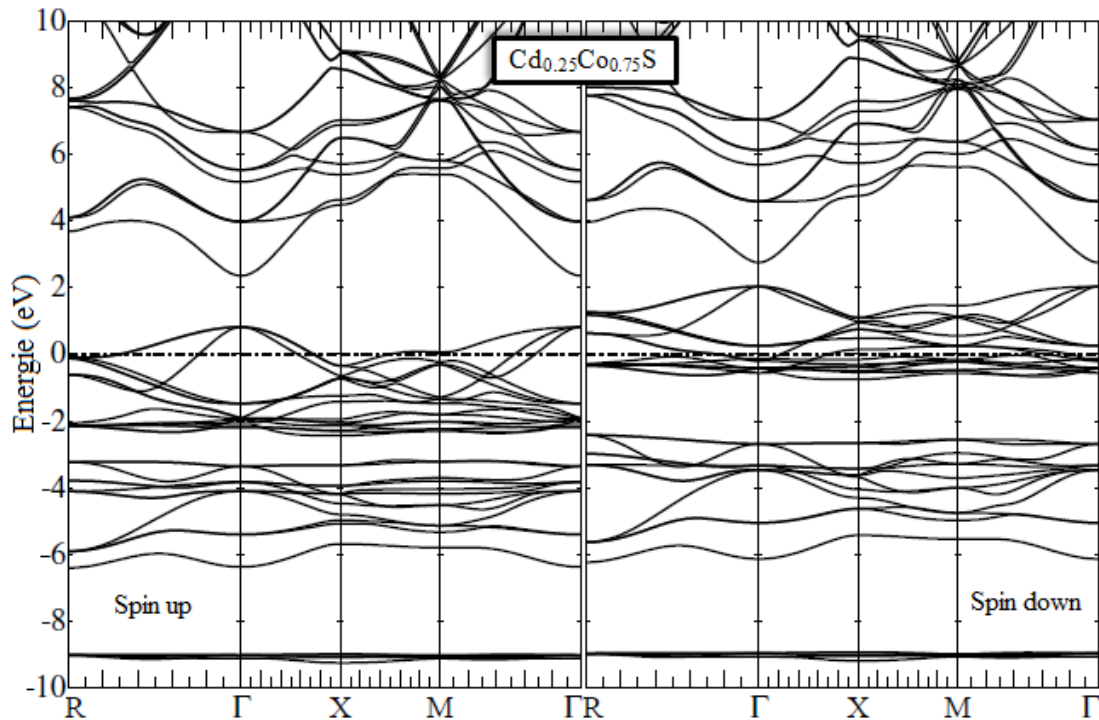


Figure IV.12 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$.

Par ailleurs, les figures IV.13, IV.14 et IV.15 montrent que tous les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) présentent un comportement semi-métallique HM (HM : Half Metallic) ; avec un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires et un caractère métallique pour les spins majoritaires. Ces résultats viennent pour approuver et consolider des résultats théoriques obtenus sur d'autres composés [18-22] ; ayant un comportement identique.

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie relatives aux spins majoritaires des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et aux spins minoritaires des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, pour toutes les concentrations x , 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.

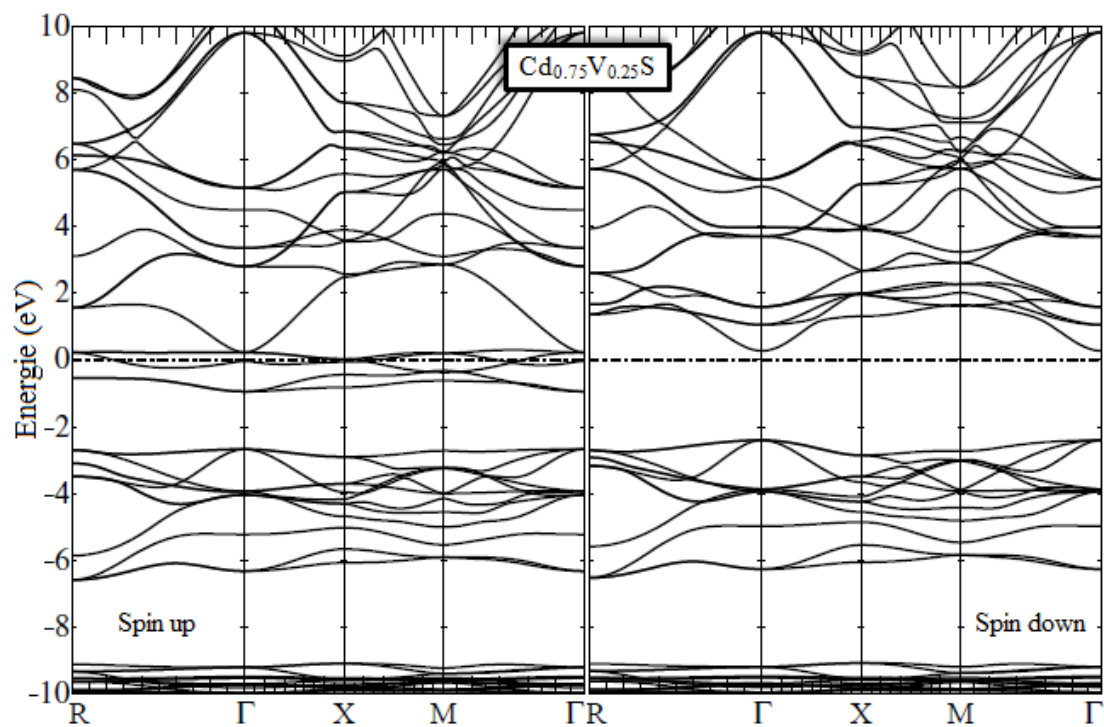


Figure IV.13 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$.

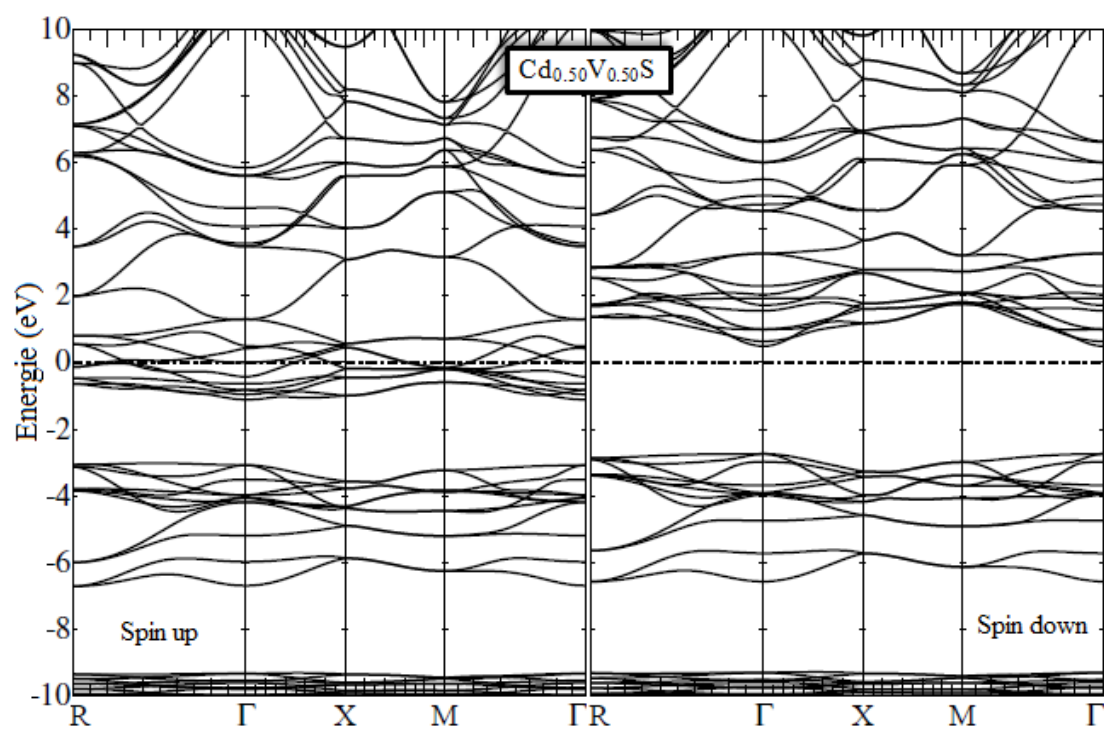


Figure IV.14 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$.

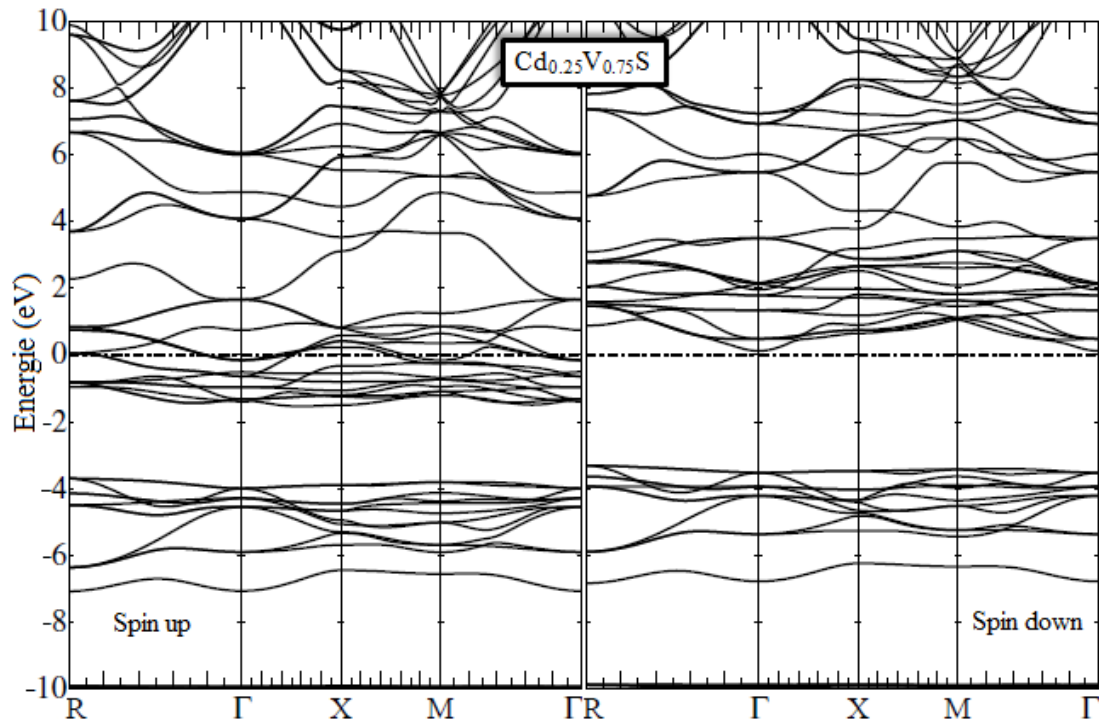


Figure IV.15 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

En outre, nous avons calculé la polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi, exprimée par l'Eq. I.3 [23]. Les résultats, reportés dans le tableau IV.5, montrent que les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) ont une polarisation de spin magnétique égale à 100%. Mais ces résultats théoriques prédits nécessitent d'être vérifiés expérimentalement.

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 [24]. On constate, à partir des résultats du tableau IV.5, que le gap HM calculé pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ diminue avec le dopage jusqu'à $x = 0.50$ et disparaît pour $x = 0.75$ car les états de spin majoritaire ont coupé le niveau de Fermi. On voit également, pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, que la valeur du gap HM décroît avec l'augmentation de la concentration jusqu'à $x = 0.75$. D'autant plus, les valeurs relativement élevées trouvées pour le cas de nos composés, promettent la possibilité d'atteindre des températures élevées de Curie [18].

Enfin, les valeurs calculées des gaps énergétiques, $E_g^{\Gamma-\Gamma}$, de spin majoritaire (spin minoritaire) de nos structures simulées $Cd_{1-x}Co_xS$ ($Cd_{1-x}V_xS$), sont également reportées dans le tableau IV.5. Il est clair que le gap de spin majoritaire des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration x jusqu'à 0.50. Ce comportement a également été trouvé dans les composés $Cd_{1-x}Fe_xS$ [6]. De plus, les valeurs calculées du gap de spin minoritaire des composés $Cd_{1-x}V_xS$ montrent une augmentation significative de sa valeur quand la concentration croît. Un comportement similaire a également été observé dans les composés $Cd_{1-x}V_xTe$ [18].

Tableau IV.5 : Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) de spin majoritaire (spin minoritaire), des gaps semi-métalliques G^{HM} (eV), des densités d'états $N\uparrow(E_F)$ de spin majoritaire et $N\downarrow(E_F)$ de spin minoritaire et de la polarisation de spin P au niveau de Fermi des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), respectivement.

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)		G^{HM} (eV)	$N\uparrow(E_F)$ (états / eV)	$N\downarrow(E_F)$ (états / eV)	P
	Nos cal.	Th.				
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	1.54	1.1 ⁱ	0.47	0	0.002	1
$Cd_{0.50}Co_{0.50}S$	1.47	1.3 ⁱ	0.06	0	3.558	1
$Cd_{0.25}Co_{0.75}S$	1.53	1.5 ⁱ	-	2.227	1.529	0.2
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	2.67	-	0.27	2.125	0	1
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	3.23	-	0.49	2.705	0	1
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	3.65	-	0.12	2.893	0	1

ⁱ Ref. [15].

IV.2.4 Densités d'états électroniques (DOS)

Afin de mieux comprendre et pour une interprétation plus aisée des différents profils des bandes d'énergie de nos composés ternaires $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), nous avons calculé leurs courbes de densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS), respectivement, pour décrire qualitativement les contributions atomiques aux différents états de bandes.

Les résultats obtenus pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont illustrés sur les figures IV.16, IV.17 et IV.18 et ceux correspondant aux composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont présentés sur les figures IV.19, IV.20 et IV.21. Comme nous l'avons déjà mentionné, les résultats illustrés sur les figures IV.16, IV.17, IV.19, IV.20 et IV.21 montrent que les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et

0.75) présentent un comportement semi-métallique avec une polarisation de spin, au niveau de Fermi, égale à 100%.

Les courbes de densités d'états, présentées sur les figures IV.16, IV.17 et IV.18, montrent que la partie inférieure de la bande de valence, située à ~ -8.5 eV et à ~ -9.12 eV pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$, respectivement, provient principalement des états Cd- d avec une petite contribution des états S- s , incluant les spins majoritaires et les spins minoritaires. En outre, ces figures montrent que la partie intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.62 eV et -3.85 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, entre -5.85 eV et -4.09 eV pour $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$ et entre -6.40 eV et -4.50 eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$, provient des états S- p et Cd- s . Nous pouvons également remarquer, à partir de ces figures, que la partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, principalement due aux états Co- $3d$ avec une petite contribution des états S- p , est située dans l'intervalle d'énergie comprise entre -3.85 eV et 0 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et entre -4.09 eV et 0 eV pour $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$, alors qu'elle commence à -4.50 eV et traverse le niveau de Fermi, de quelques électrons-volts pour $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$, provoquant son comportement presque HM déjà discuté.

De même, les figures IV.19, IV.20 et IV.21 montrent que chacune des deux parties intermédiaire et supérieure de la bande de valence dans les cas de spin majoritaire et minoritaire, respectivement, se situent à peu près dans le même intervalle d'énergie entre -6.57 eV et -2.45 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, entre -6.68 eV et -2.65 eV pour $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ et entre -6.97 eV et -3.33 eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$, et proviennent principalement des états S- p et Cd- s . En se référant à ces mêmes figures, les états V- $3d$ qui occupent principalement la partie inférieure de la bande de conduction, avec une petite contribution des états S- p , varient au voisinage du niveau de Fermi, dans le cas de spin minoritaire, et sont de ce fait responsables de la production des gaps d'énergie dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie entre 1.06 eV et 2.83 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, entre 0.92 eV et 3.92 eV pour $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ et entre 0.44 eV et 3.68 eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$. D'autre part, les états V- $3d$ dans le cas de spin majoritaire, contribuent largement à la partie supérieure de la bande de valence et sont situés au voisinage du niveau de Fermi dans l'intervalle d'énergie entre -0.93 eV et 0.29 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, entre -1.09 eV et 1.22 eV pour $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ et entre -1.53 eV et 1.50 eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$, en plus d'une petite contribution provenant des états S- p .

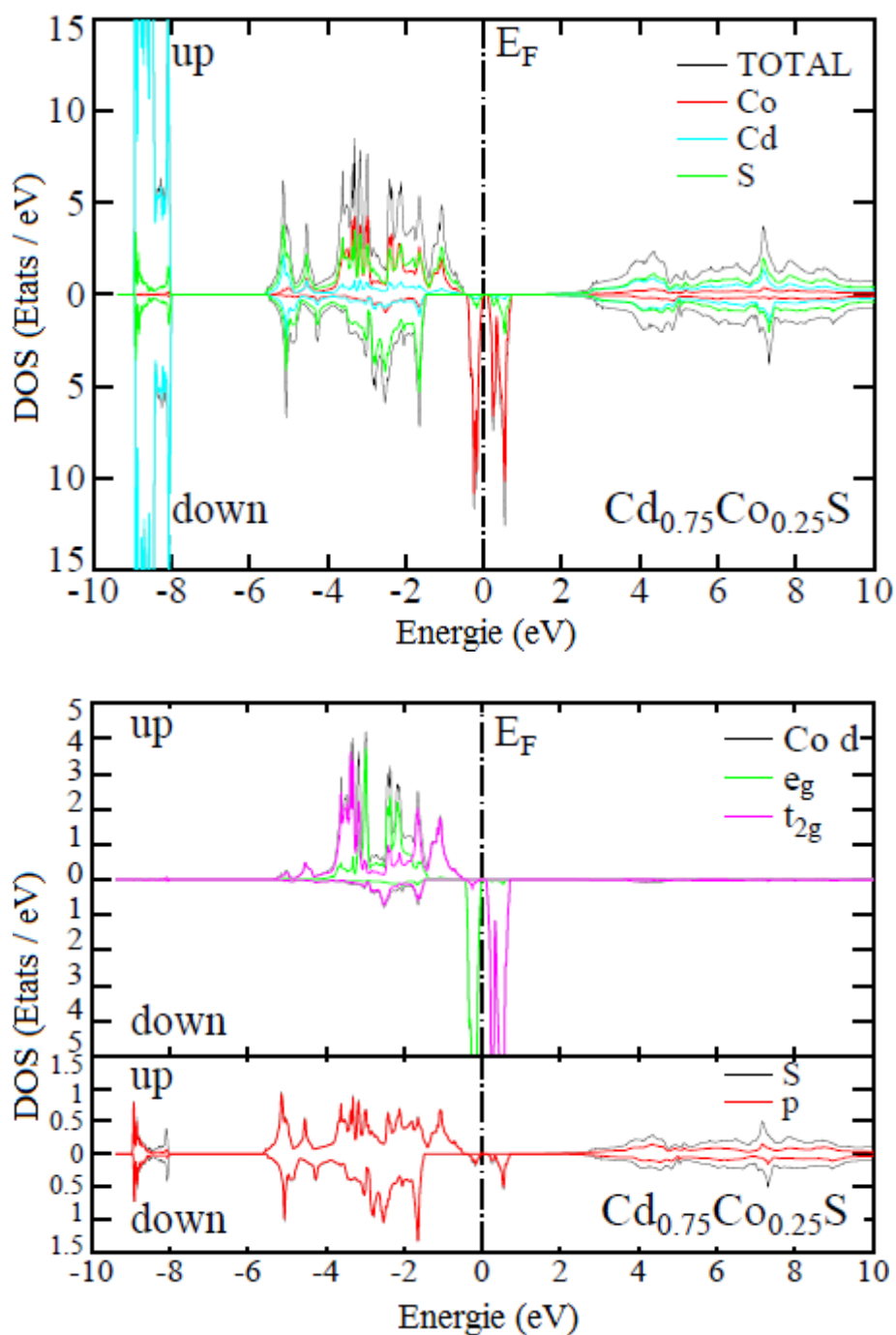


Figure IV.16 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$.

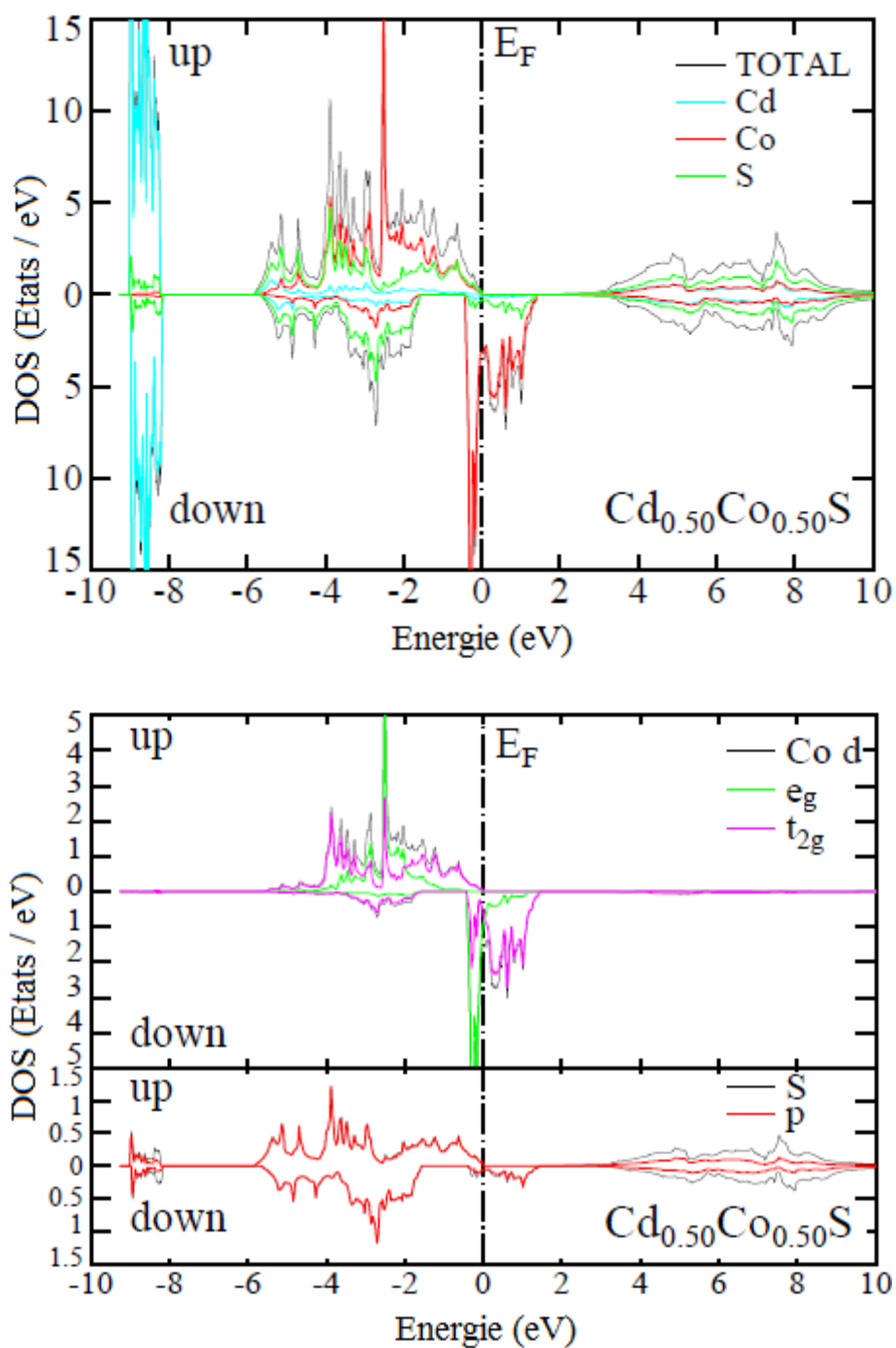


Figure IV.17 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.5}Co_{0.5}S$.

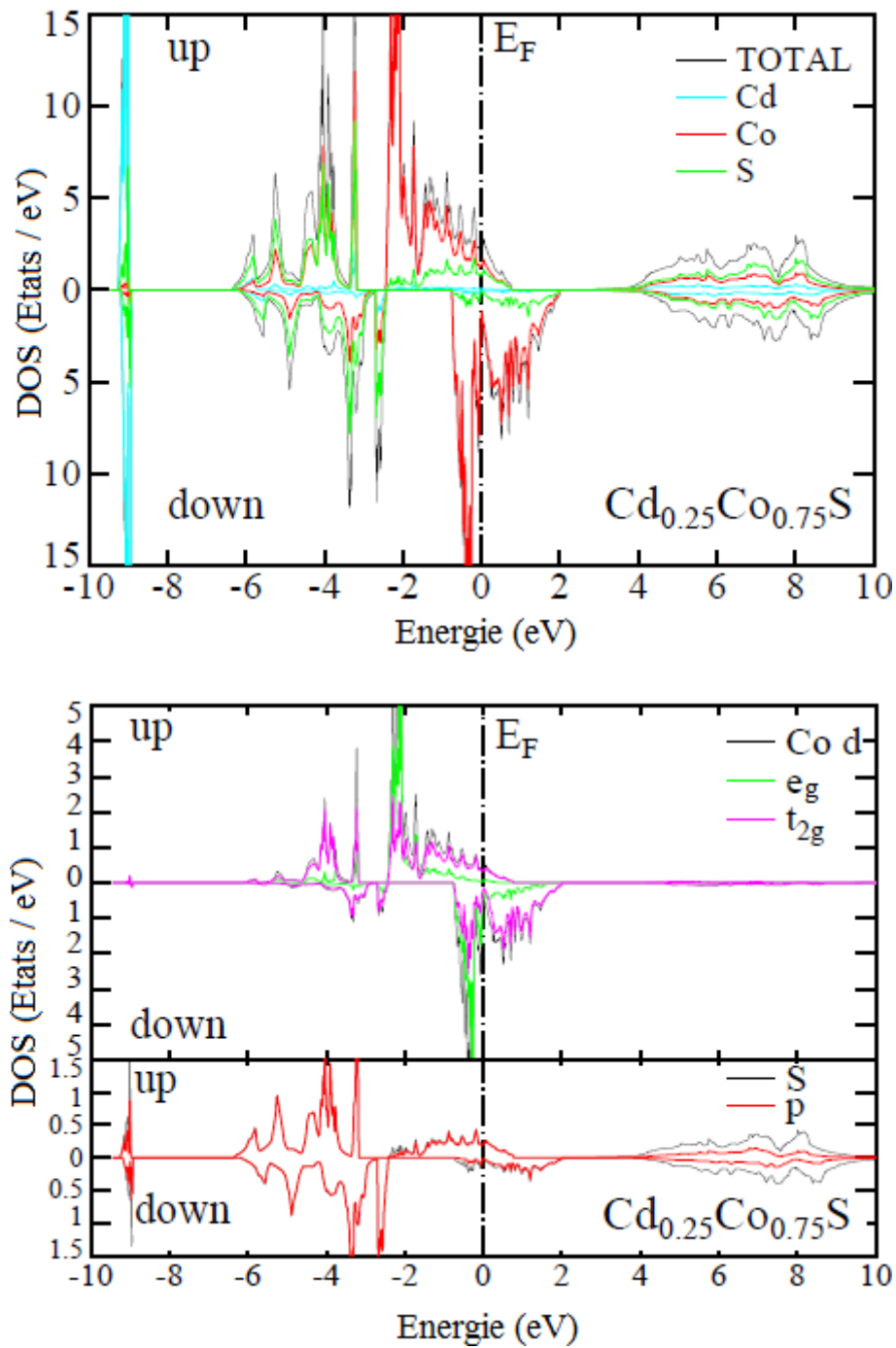


Figure IV.18 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$.

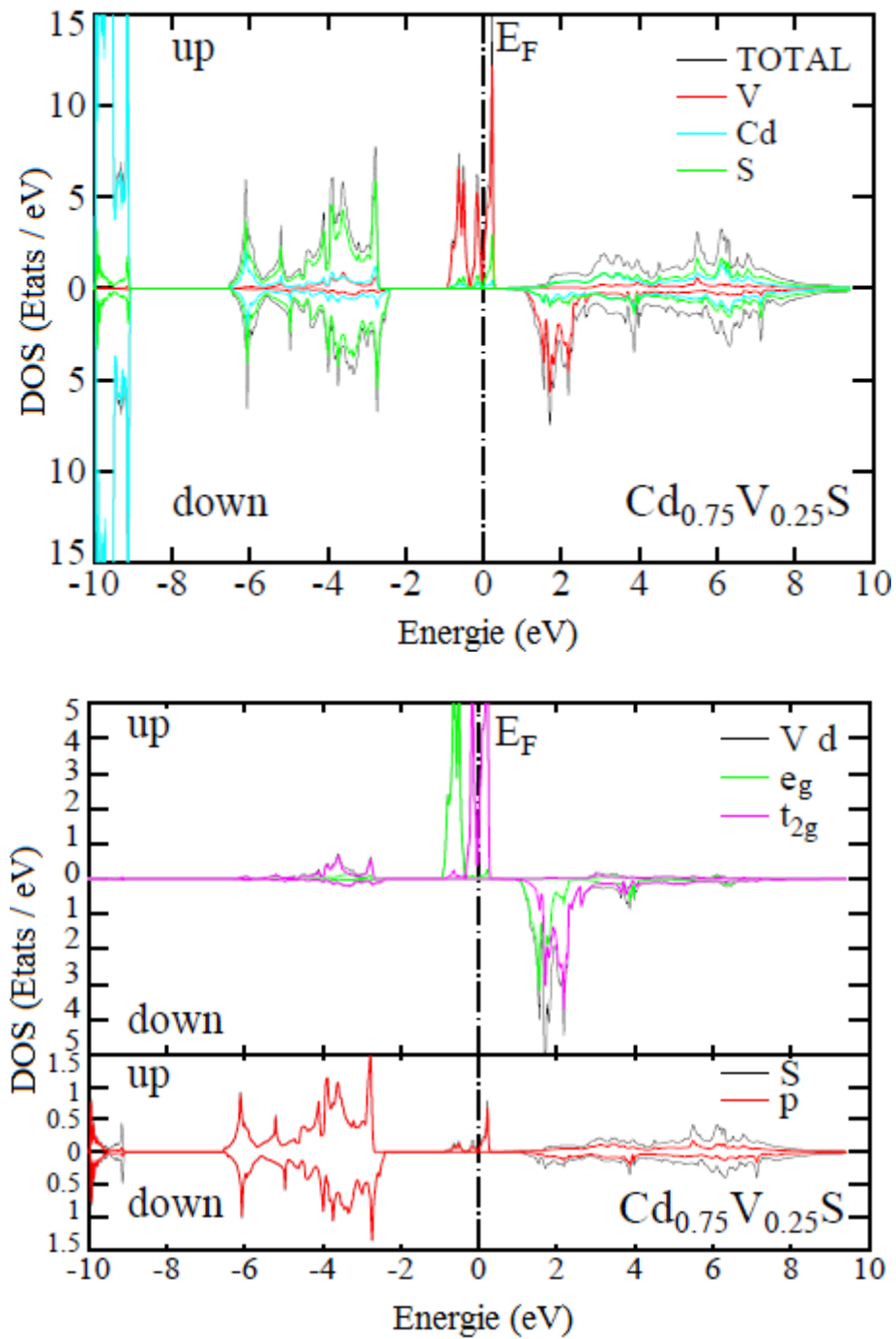


Figure IV.19 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$.

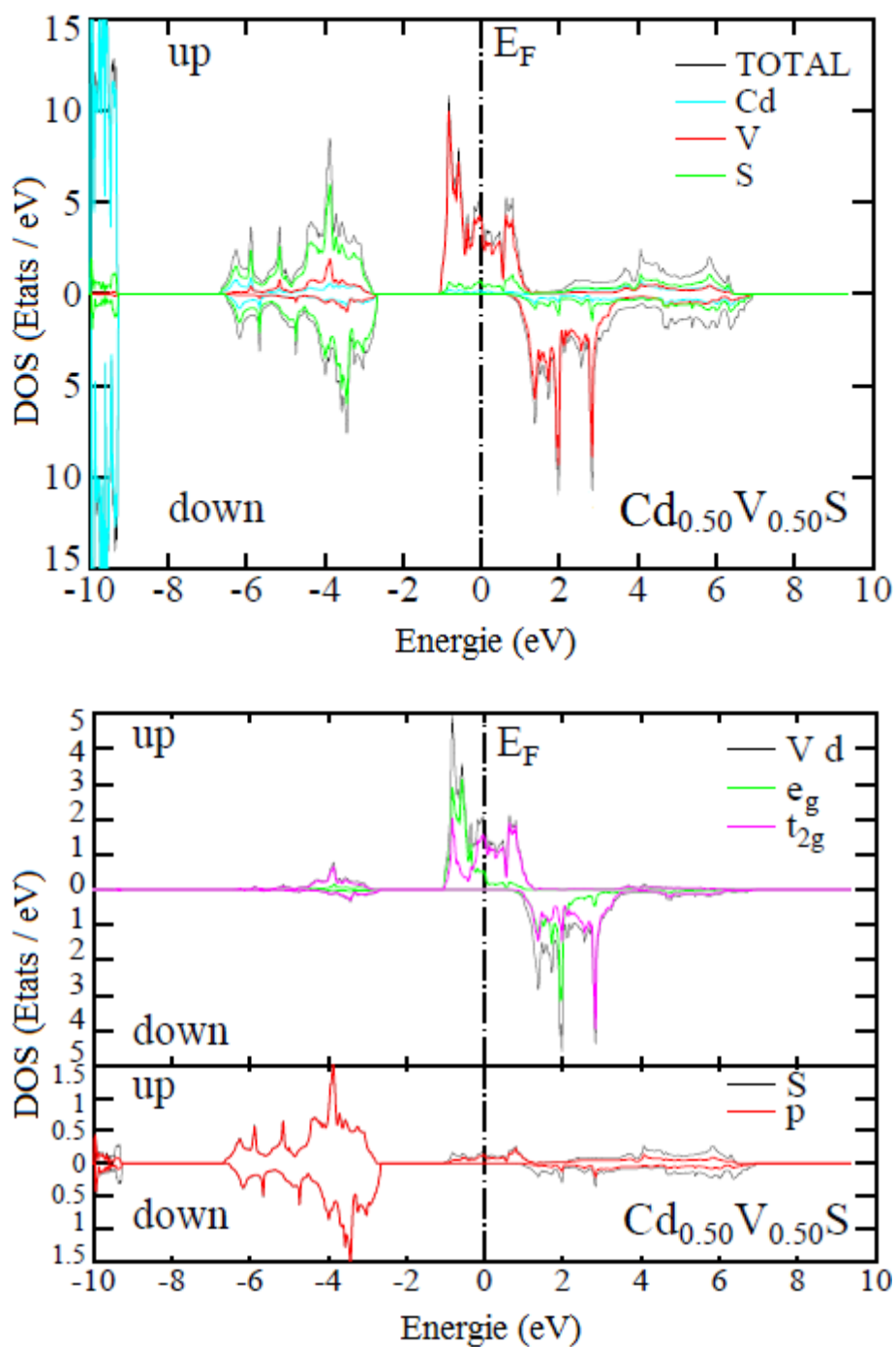


Figure IV.20 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$.

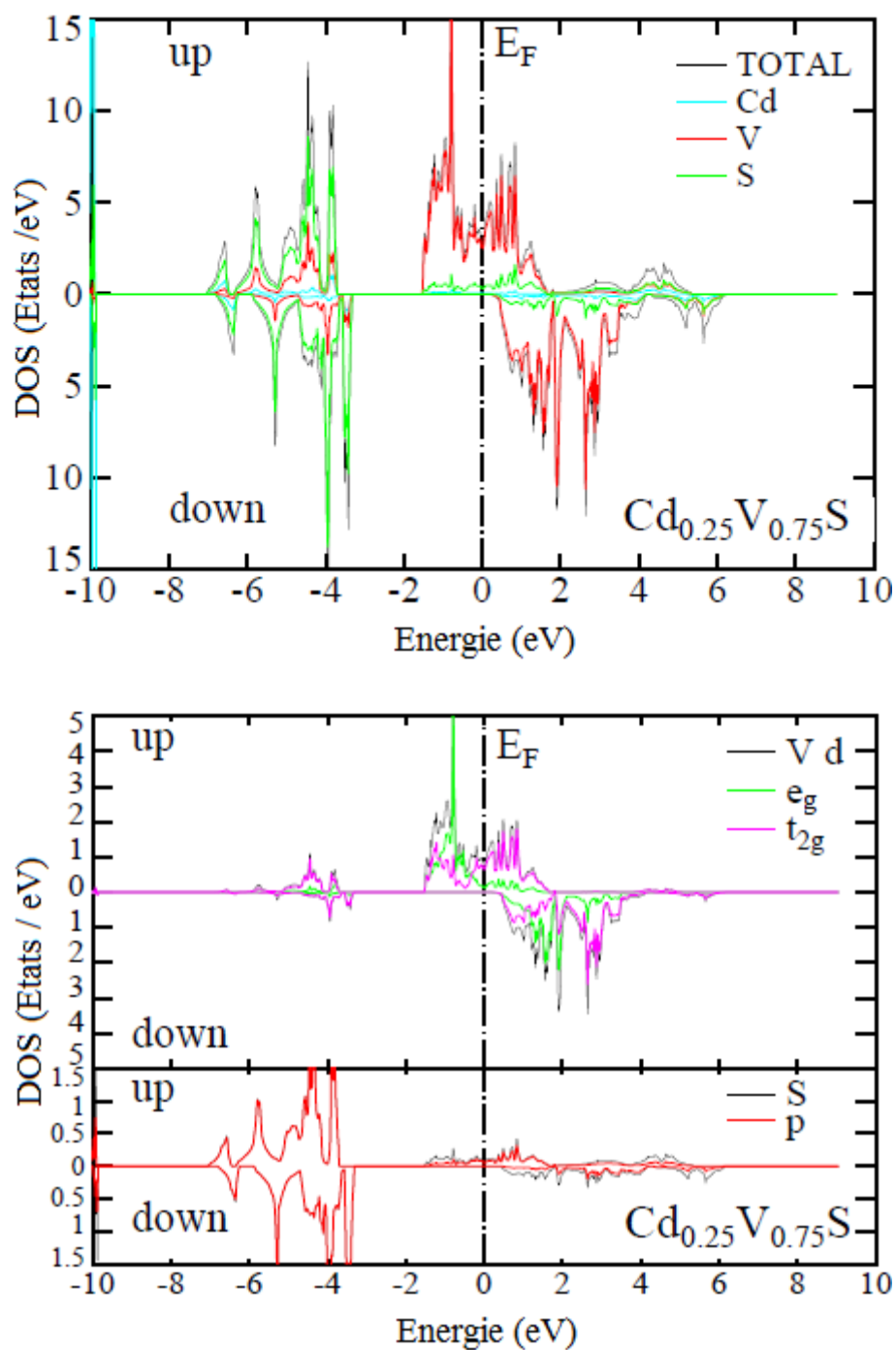


Figure IV.21 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

Ainsi, le magnétisme semi-métallique manifesté par nos composés peut être expliqué comme suit : l'ion Cd^{2+} dans le semi-conducteur hôte CdS a une couche $3d$ complètement remplie et donc un moment magnétique nul. Lorsqu'on introduit le Co ou le V par substitution au Cd, la valence $2+$ est inchangée parce que ces impuretés ne fournissent pas de porteurs de charge et les électrons des couches $3d$ très localisés ne participent pas à la conduction. Les deux ions Co^{2+} et V^{2+} de configurations $3d^7$ et $3d^3$, respectivement, possèdent tous les deux le même spin $S = 3/2$ selon les règles de Hund et sont donc responsables de l'état magnétique de nos composés. Cet état Haut Spin est dû aux ordres de grandeurs faibles des champs cristallins tétraédriques. Par ailleurs, la théorie du champ cristallin [25] explique que le champ cristallin tétraédrique formé par les quatre ions S^{2-} , entourant les ions magnétiques Co^{2+} et V^{2+} , respectivement, entraîne une levée de dégénérescence des cinq orbitales incomplètes $3d^7$ et $3d^3$ en un doublet d'états liants de plus basse énergie e_g ($d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$), et un triplet d'états anti-liants de plus haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). La séparation d'énergie entre les orbitales triplement dégénérées t_{2g} et doublement dégénérées e_g vaut $1.2 \Delta_t$ pour le Co et $0.8 \Delta_t$ pour le V (Δ_t est l'éclatement du champ cristallin). Elle est due à la forte interaction d'échange $p-d$ entre les orbitales $3d^7$ et $3d^3$ des ions magnétiques Co^{2+} et V^{2+} , respectivement, et les orbitales p des anions S^{2-} .

Les courbes de densités d'états électroniques montrent l'existence d'une forte hybridation entre les états dégénérés $3d-t_{2g}$ de Co et de V et les états $S-p$, avec une faible contribution des états $3d-e_g$. Cette hybridation est plus étendue dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ que dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et elle est responsable de la création du gap HM. Les figures IV.16 et IV.17 montrent, pour le spin minoritaire (spin down), que les états $\text{Co}-e_g$ sont remplis, tandis que les états $\text{Co}-t_{2g}$ sont vides. Les figures IV.19, IV.20 et IV.21 montrent, pour le spin majoritaire (spin up), que les états $\text{V}-e_g$ sont occupés, alors que les états $\text{V}-t_{2g}$ sont partiellement occupés. Les figures IV.22 et IV.23 illustrent la répartition des électrons dans les niveaux e_g et t_{2g} des ions magnétiques Co^{2+} et V^{2+} se trouvant dans un champ cristallin tétraédrique.

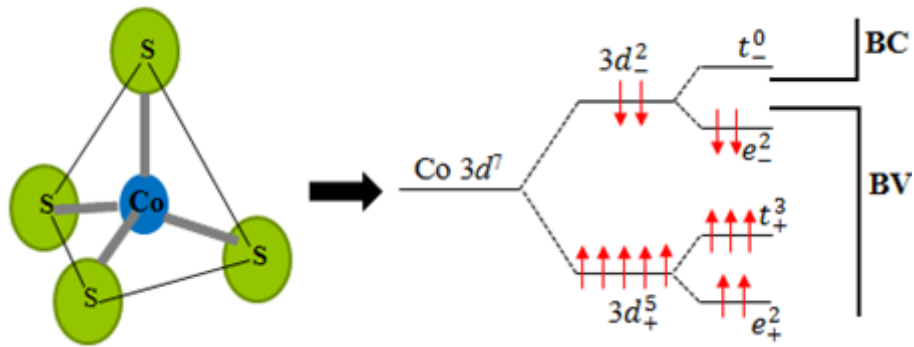


Figure IV.22 : Répartition des électrons dans les niveaux e_g et t_{2g} de l'ion Co^{2+} se trouvant dans un champ cristallin tétraédrique.

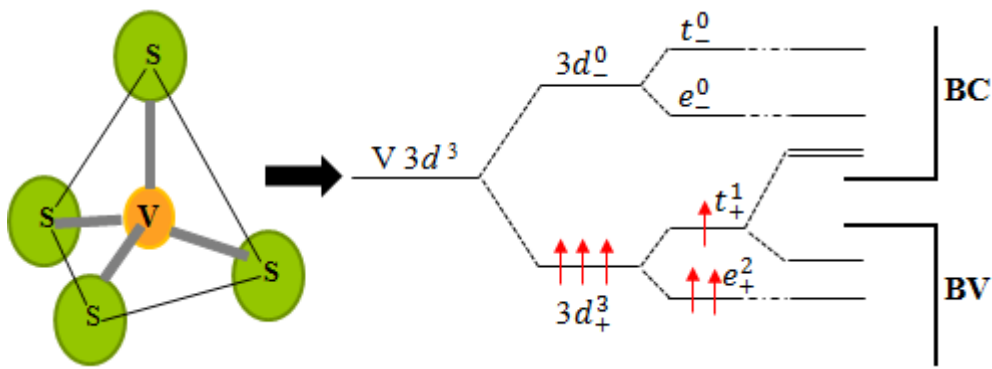


Figure IV.23 : Répartition des électrons dans les niveaux e_g et t_{2g} de l'ion V^{2+} se trouvant dans un champ cristallin tétraédrique.

De plus, nous avons calculé l'énergie de splitting de spin $\Delta_x(d)$ des états $\text{Co-}3d$ et $\text{V-}3d$, définie comme étant la séparation entre les pics de spin majoritaire et de spin minoritaire. Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau IV.6. Par ailleurs, pour décrire la nature des interactions dans nos composés, nous avons également calculé le splitting d'échange $p-d$, $\Delta_x(pd) = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$, où $E_v(\downarrow)$ et $E_v(\uparrow)$ sont les maximums des bandes de valence représentant les spins minoritaires et les spins majoritaires, respectivement, dont les valeurs calculées sont également reportées dans le tableau IV.6. Ces valeurs sont négatives ce qui signifie que le potentiel effectif pour le spin minoritaire (spin majoritaire) est plus attractif par comparaison avec celui de spin majoritaire (spin minoritaire) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$). Ce comportement est une caractéristique des systèmes polarisés en spin [26].

Tableau IV.6 : Valeurs calculées des énergies d'échange de splitting de spin $\Delta_x(d)$ et $\Delta_x(pd)$ des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$\Delta_x(d)$	$\Delta_x(pd)$
$\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	2.74	- 1.011
$\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$	2.48	- 1.862
$\text{Cd}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{S}$	2.59	- 3.505
$\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	2.96	- 2.627
$\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$	1.05	- 4.036
$\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	1.01	- 5.187

IV.2.5 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux calculés pour les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) et les moments magnétiques atomiques de Co/V, Cd et S sont reportés dans les tableaux IV.7 et IV.8. On peut voir que le moment magnétique total de valeur $3 \mu_B$ par atome de Co/V est indépendant de la concentration de Co/V pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique semi-métallique.

D'autre part, l'hybridation entre les états S-*p* et les états Co/V-*d* réduit le moment magnétique total de Co et renforce celui de V 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. En effet, les ions Co/V 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, les états de spin majoritaire de Co sont occupés, tandis que ceux de V sont partiellement ou à moitié occupés. De plus, les états de spin minoritaire de Co sont partiellement occupés, alors que ceux de V sont vides. En conséquence, dans le cas de spin majoritaire, les états des ions S deviennent plus occupés que les états de spin minoritaire et donc, les moments magnétiques induits des ions S sont parallèles à ceux des ions Co pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$. De la même façon, les cations

Cd interagissent avec les ions S et, par conséquent, le couplage magnétique de Cd et S est également ferromagnétique.

Toutefois, dans le cas des composés $Cd_{1-x}V_xS$, le signe des moments magnétiques de S et Cd est généralement opposé à celui de V, ce qui signifie que les porteurs de la bande de valence, ayant principalement un caractère $S-p$, interagissent antiferromagnétiquement avec les spins V. Un tel comportement abaisse l'énergie totale du système et favorise l'apparition d'un ordre ferromagnétique.

Tableau IV.7 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux $M^{Tot}(\mu_B)$ par atome Co, moments magnétiques atomiques des éléments Co, Cd et S $m(\mu_B)$ des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$M^{Tot}(\mu_B)$		$m^{Co}(\mu_B)$		$m^{Cd}(\mu_B)$		$m^S(\mu_B)$	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	3.00000	3.000 ⁱ	2.51066	2.333 ⁱ	0.00551	0.0181 ⁱ	0.11062	0.0926 ⁱ
$Cd_{0.50}Co_{0.50}S$	2.98488	2.98135 ⁱ	2.50054	2.39648 ⁱ	0.01027	0.15425 ⁱ	0.22433	0.15424 ⁱ
$Cd_{0.25}Co_{0.75}S$	2.28685	2.63724 ⁱ	2.04018	1.69792 ⁱ	0.00436	0.03932 ⁱ	0.17754	0.10304 ⁱ

ⁱ Ref. [15].

Tableau IV.8 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux $M^{Tot}(\mu_B)$ par atome V, moments magnétiques atomiques des éléments V, Cd et S $m(\mu_B)$ des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$M^{Tot}(\mu_B)$	$m^V(\mu_B)$	$m^{Cd}(\mu_B)$	$m^S(\mu_B)$
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	3.00000	3.09038	0.04439	-0.00740
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	3.00000	3.13464	-0.03422	-0.00283
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	3.00000	3.17737	-0.04508	0.00281

IV.2.6 Constantes d'échange

Afin d'éclaircir le rôle important des bandes de conduction et de valence dans le couplage d'échange de splitting de spin, observé dans les structures de bandes électroniques de nos composés, nous avons établi les valeurs des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ définis comme suit [27] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (IV.5)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (IV.6)$$

où $\Delta E_c = E_c(\downarrow) - E_c(\uparrow)$ et $\Delta E_v = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$ sont les splittings de spin de la bande de conduction et de la bande de valence, respectivement, et x est la concentration de Co/V et $\langle S \rangle$ est la moitié de l'aimantation calculée par ion de Co/V et fournie parmi les grandeurs de convergence. Les valeurs calculées de $N_0\alpha$ et $N_0\beta$, reportées dans le tableau IV.9, sont négatives à l'exception de celle du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$. Ces résultats révèlent que les états des bandes de conduction et de valence se comportent de manière identique au cours du processus d'échange de splitting. De plus, il est clair à partir du tableau IV.9 que les valeurs $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ calculées pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ montrent un comportement non linéaire, où elles augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration x de 0.25 à 0.50, puis diminuent à $x = 0.75$. On peut également voir que les valeurs des constantes d'échange $N_0\alpha$, calculées pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, diminuent tandis que celles de $N_0\beta$ augmentent avec l'augmentation de la concentration de V jusqu'à $x = 0.75$. En conséquence, le couplage d'échange $p-d$ entre la bande de conduction du CdS et les impuretés magnétique Co/V est ferromagnétique.

Tableau IV.9 : Valeurs calculées des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ (eV) et $N_{0\beta}$ (eV) des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$N_{0\alpha}$ (eV)		$N_{0\beta}$ (eV)	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	- 3.996	- 4.853 ⁱ	- 2.695	- 0.5472 ⁱ
$Cd_{0.50}Co_{0.50}S$	- 2.652	- 3.496 ⁱ	- 2.495	- 0.5732 ⁱ
$Cd_{0.25}Co_{0.75}S$	- 3.398	- 3.337 ⁱ	- 4.087	- 0.6673 ⁱ
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	0.131	-	- 7.007	-
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	- 1.074	-	- 5.382	-
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	- 1.368	-	- 4.611	-

ⁱ Ref. [15].

IV.2.7 Robustesse

Afin d'étudier la robustesse de la semi-métallicité, nous avons calculé les moments magnétiques totaux par atome Co et V en fonction de la constante de réseau des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), respectivement.

Il est clair, à partir des figures.IV.24 et IV.25, que les moments magnétiques acquièrent et préservent une valeur entière avec la variation de la constante de réseau prise à l'équilibre jusqu'aux valeurs compressées critiques 5.18 et 5.55 Å pour les composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.50}Co_{0.50}S$, respectivement, et 5.13, 5.23 et 5.39 Å pour les composés $Cd_{0.75}V_{0.25}S$, $Cd_{0.50}V_{0.50}S$ et $Cd_{0.25}V_{0.75}S$, respectivement. Par conséquent, la semi-métallicité est maintenue en réduisant la constante de réseau de 9.42% et 0.31% pour $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.50}Co_{0.50}S$, respectivement, et de 11.11%, 7.85% et 3.14% pour $Cd_{0.75}V_{0.25}S$, $Cd_{0.50}V_{0.50}S$ et $Cd_{0.25}V_{0.75}S$, respectivement.

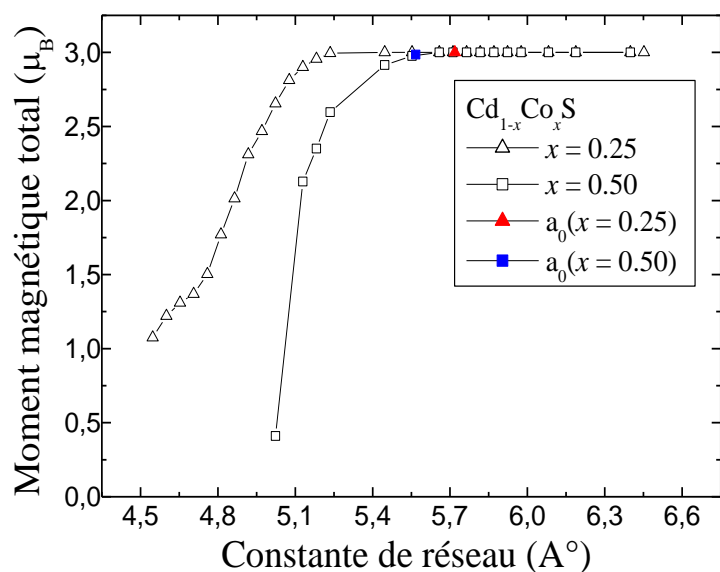


Figure IV.24 : Moment magnétique total en fonction de la constante de réseau des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{S}$.

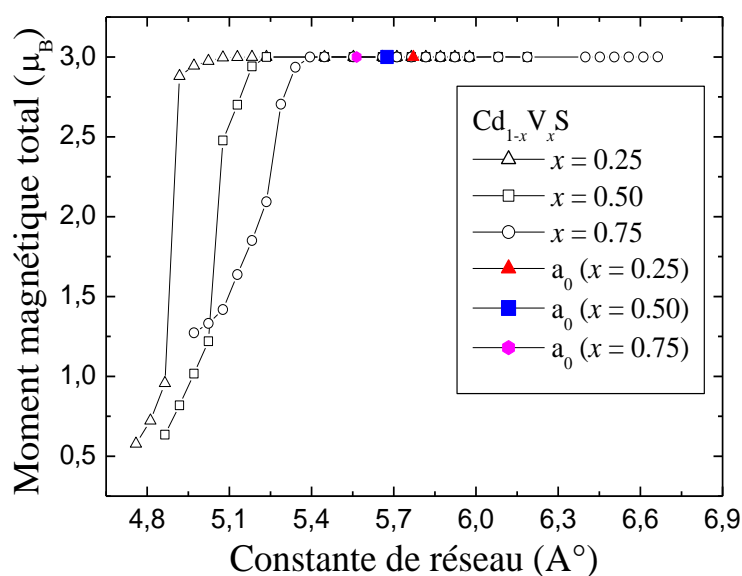


Figure IV.25 : Moment magnétique total en fonction de la constante de réseau des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

IV.3 Conclusion

L'étude ab-initio du CdS pur et dopé au cobalt et au vanadium a été effectuée en utilisant la méthode FP-LMTO. Ainsi, les propriétés structurale et électronique du CdS pur ont été abordées en utilisant l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation parce qu'elle nous a permis d'évaluer de manière rapprochée la constante de réseau, bien que la valeur de la bande interdite reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale.

La structure électronique des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) montrent clairement leur caractère semi-métallique ferromagnétique et les moments magnétiques entiers, calculés par supercellule, proviennent en grande majorité des atomes Co et V, respectivement, avec une faible contribution des atomes Cd et S.

L'hybridation $p-d$ entre les états Co/V- d et les états S- p réduit le moment magnétique de Co et renforce celui de V, de leur valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques de Cd et de S.

Le calcul de la robustesse de la semi-métallicité prédit que les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) peuvent être des candidats potentiels pour des applications en spintronique.

Bibliographie

- [1] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B 28** (1983) 1809.
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functinal Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [3] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, R.A. Casali, "in Electronic Structure and Physical Properties of Solids, The use of LMTO Method" Eds. Hugues Dreyssé, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147.
- [4] O. Madelung (Ed), Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17b, Springer Berlin (1982)
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, **30** (1944) 244.
- [6] Ch Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Magn. Mater. **324** (2012) 1040.
- [7] Ma Yandong, Y. Dai, B. Huang, Comput. Mater. Sci. **50** (2011) 1661.
- [8] O. Madelung, Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 7b, Springer, Berlin, 1982.
- [9] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. Hergert Magerl, Thin Solid Films **517** (2009) 2586.
- [10] W.A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, the Physics of the Chemical Band, Standford University, CA, USA, 1989.
- [11] F. Boutaina, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices and Microstructures **46** (2009) 823.
- [12] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftciet, Physica **B 373** (2006) 124.
- [13] B.O. Seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer-Verlag, New York, **31** (1979) 220.
- [14] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 12** (1975) 3060.
- [15] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, J. Magn. Magn. Mater. **322** (2010) 3214.
- [16] S. Mecabih, K. Benguerine, N. Bensoman, B. Bouhafs, Physica **B 403** (2008) 3452.
- [17] S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. **B 35** (1987) 2340.
- [18] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, J. Magn. Magn. Mater. **343** (2013) 177.
- [19] F. Ahmadian, N. Makaremi, Solid State Commun. **152** (2012) 1660.
- [20] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, A. Shaukat, J. Supercond. Nov. Magn. **27** (2014) 2327.
- [21] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, H. Aourag, J. Supercond. Nov. Magn. **27** (2014) 2647.

- [22] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, J. Supercond. Nov. Magn. **27** (2014) 293.
- [23] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P. R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, Science **282** (1998) 85.
- [24] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. **133** (2005) 301.
- [25] X.Y. Cui, B. Delly, A.J. Freeman, C. Stampfl, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 016402.
- [26] V.L. Morozzi, T.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York, 1978.
- [27] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, Phys. Rev. **B63** (2001) 165206.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ à différentes concentrations. Dans ce travail théorique de simulation, destiné à la prédiction de nouveaux matériaux pour des applications dans le domaine de la spintronique, les différentes propriétés ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LMTO dans le cadre de la DFT.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurale et électronique du semi-conducteur hôte CdS, dans la phase zinc blende et dans l'approche de la supercellule $1 \times 1 \times 1$. Cette étude, basée sur l'approximation GGA, nous a permis de déterminer la valeur du paramètre cristallin à l'équilibre qui était assez rapprochée de la valeur expérimentale. Les valeurs des autres paramètres, tels que le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ainsi que l'énergie de cohésion E_{coh} , ont été aussi déterminées.

L'analyse de la structure électronique du CdS confirme son caractère à gap direct, néanmoins sa valeur reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. L'incorporation des éléments magnétiques Co et V, de rayons ioniques 0.78 \AA et 0.88 \AA , respectivement, dans la maille cristalline de CdS au site de l'atome Cd de rayon ionique 0.97 \AA , a conduit à la diminution des paramètres de réseau avec l'augmentation de la concentration x et a conduit à l'augmentation de la dureté de nos composés étudiés. De plus, les énergies de cohésion calculées à différentes concentrations, montrent que l'introduction des dopants Co/V dans nos composés renforce leur cohésion par l'effet des orbitales localisées $3d$. Plus encore, les valeurs négatives des énergies de formation indiquent que nos composés peuvent être réalisés expérimentalement.

L'analyse de la structure électronique polarisée en spin montre que les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont ferromagnétiques semi-métalliques. Ce comportement est caractérisé par un caractère semi-conducteur de spin majoritaire et un caractère métallique de spin minoritaire pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50). Cependant, pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), le caractère semi-conducteur est observé pour le spin minoritaire, alors que le spin majoritaire est métallique.

De plus, la forte hybridation $p-d$ entre les états d de Co/V et p de S est à l'origine du ferromagnétisme observé dans nos structures simulées, caractérisées par une valeur entière de moment magnétique total égale à $3 \mu_B$ et qui est indépendante de la concentration. Cette valeur provient principalement des atomes magnétiques Co/V, avec une faible contribution des atomes Cd et S. En effet, l'hybridation $p-d$ entre les états d de Co/V et p de S réduit le moment magnétique de Co et renforce celui de V, de leur valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques de Cd et S.

Par ailleurs, les valeurs négatives obtenues pour le splitting d'échange $p-d$, $\Delta_x (pd)$, signifient que le potentiel effectif pour le spin minoritaire (spin majoritaire) est plus attractif par comparaison avec celui de spin majoritaire (spin minoritaire) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$), ce qui caractérise les systèmes polarisés en spin.

Afin de prévoir la nature de l'interaction magnétique dans nos composés, nous avons également calculé les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$. Les valeurs trouvées montrent que les états des bandes de conduction et de valence se comportent de manière identique au cours du processus d'échange de splitting et que le couplage d'échange $p-d$ entre la bande de conduction du CdS et les impuretés magnétique Co/V est ferromagnétique.

Enfin, le calcul de la robustesse de la semi-métallicité des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x = 0.25$ et 0.50) et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) nous a permis de prédire qu'elle peut être maintenue jusqu'à une certaine valeur critique du paramètre cristallin, ce qui permet de dire que les composés qui ont fait l'objet de cette étude sont incontestablement des candidats potentiels pour des applications en spintronique.