

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

UNIVERSITE DE GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière



Mémoire de Master

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par :

Haddad Khadidja

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

Sous la direction de :

Dr. YAHY Hakima

Juin 2017

Pour mes parents
Et tous
Mes maîtres en physique

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce travail.

*J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr. YAH**
Hakima, maître de conférences à l'université de Guelma qui a dirigé et suivi ce
travail.*

*Je remercie particulièrement tous les enseignants qui ont contribué
contribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de
ce travail.*

*Enfin mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont participé de près ou
de loin à la réalisation de ce travail.*

Résumé

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ 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 $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) présentent un comportement semi-métallique. La valeur du moment magnétique, calculée par atome V, est égal 2 à $3\mu_B$. L'analyse de la structure de bandes d'énergie et des courbes de densité d'états électroniques (DOS) montre que les états $V-3d$ jouent un rôle important dans l'apparition du moment magnétique dans ces composés. En plus, l'hybridation $p-d$ est responsable de la création des moments magnétiques locaux de faibles valeurs sur les sites non magnétiques Cd et S.

Mots clés :

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

Abstract

In this work, the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ 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 $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) compounds exhibit half-metallic behavior. The calculated magnetic moment per substituted V atom is found to be $3\mu_B$. The analysis of band structure and density of states (DOS) shows that the V-3d states play a key role in generating magnetic moment in these compounds. Furthermore, we establish that the $p-d$ hybridization creates small local magnetic moments on non-magnetic Cd and S sites.

Keywords:

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

ملخص

تمت في هذا العمل، دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية $Cd_{1-x}V_xS$ 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 $Cd_{1-x}V_xS$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) أنها تتميز بخصائص نصف معدنية.

قيمة العزم المغناطيسي التي تم حسابها من أجل ذرة V مساوية لـ $3\mu_B$ بالإضافة إلى ذلك، بينت عملية فحص أشرطة الطاقة و كثافة الحالات أن الحالات $V-3d$ تلعب دور فعال في خلق استقطاب الدوران و العزوم المغناطيسية لهذه المركبات. علاوة على ذلك، لاحظنا أن التهجين $p-d$ مسؤول عن خلق عزوم مغناطيسية موضعية صغيرة في الأماكن غير المغناطيسية للذرات Cd و S.

كلمات البحث:

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

Table des matières

Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	4
Chapitre I : La spintronique et les semi-conducteurs.....	5
I.1. La spintronique.....	6
I.1.1. Introduction.....	6
I.1.2. La magnétorésistance géante.....	7
I.1.3. Les semi-métaux.....	8
I.2. Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique.....	10
I.3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs).....	10
I.3.1. Introduction.....	10
I.3.2. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI.....	12
I.4. Caractéristiques du CdS.....	13
I.4.1. Structure cristalline.....	13
I.4.2. Structure de bandes.....	14
Bibliographie.....	17
Chapitre II : méthode de calcul LMTO.....	19
II.1. Introduction.....	20
II.2. Approximation de Born –Oppenheimer.....	20
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	21
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	22
II.3.2. Equations de Kohn et Sham.....	23
II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	24

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
II.4.1. Choix d'une base.....	25
II.4.2. Cycle auto-cohérent.....	26
II.5. Méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO).....	27
II.5.1. Base de la méthode LMTO.....	28
II.5.2. Densité électronique et potentiel effectif.....	31
Bibliographie.....	33
Chapitre III : résultats et interprétations.....	34
III.1. Etude du semi-conducteur CdS pur.....	35
III.1.1. Détails de calcul.....	35
III.1.2. Tests de convergence.....	36
III.1.3. Propriétés structurales.....	38
III.1.4. Structure de bandes d'énergie	39
III.1.5. Densités d'états électroniques (DOS).....	40
III.2. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$	42
III.2.1. Détails de calcul.....	42
III.2.2. Propriétés structurales.....	42
III.2.3. Structures de bandes d'énergie.....	44
III.2.4. Densités d'états électroniques (DOS)	46
III.2.5. Propriétés magnétiques.....	50

III.2.6. Conclusion.....	50
Bibliographie.....	52
Conclusion générale.....	53

Introduction générale

Introduction générale

L'apparition du premier transistor en 1954 a bouleversé le monde technologique vers la fin du vingtième siècle. En effet, l'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution considérable des tailles de composants électroniques qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques nanomètres. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. C'est pourquoi, les chercheurs essaient toujours de trouver de nouveaux axes de recherche, pouvant intégrer l'électronique classique aux dimensions nanométriques. Parmi les alternatives intéressantes, se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons.

L'électronique de spin a vu le jour en 1988, avec la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France [1] et de Peter Grunberg en Allemagne [2], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Ces chercheurs ont mis en évidence la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est à dire du transport de charge.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [3], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60[4, 5].

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

Ainsi, 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 [6]. 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.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7], sur la quelle 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.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$ la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO).

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation du contexte scientifique de l'étude où un aperçu des aspects fondamentaux de la spintronique avec les semi-conducteurs est fourni. 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 ce travail.

Le second chapitre est consacré à la présentation des bases théoriques, sur les quelles 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. Ensuite, la méthode de calcul LMTO est décrite brièvement.

Le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus de l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$ avec leurs interprétations.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zimm, *Phys. Rev.* **B39** (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc.* **A153** (1936) 699.
- [4] A. Fert, I.A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190.
- [5] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [6] G. Schmidt et al., *Phys. Rev.* **B62** (2000) R4790.
- [7] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.

Chapitre I

La spintronique et les semi-conducteurs

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. 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 [1] 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 uniquement.

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 .

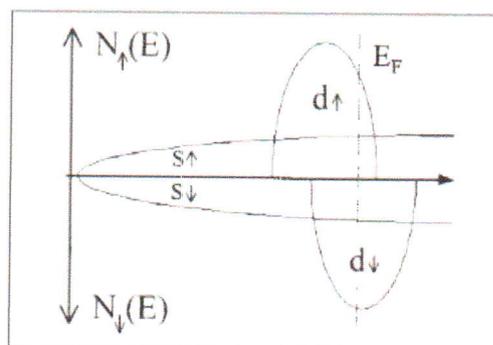


Figure I.1 : Représentation de la densité d'états d'un ferromagnétique.

I.1.2. La magnétorésistance géante

La magnétorésistance géante (GMR : Geant Magnetic Resistance), découverte en 1988 par les équipes d'Albert Fert en France [2] et de Peter Grünberg en Allemagne [3], est un premier exemple de l'effet spintronique. Elle 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 les quelles, ils ont observé un changement de résistance bien plus important que dans les conducteurs classiques (figure I.2.b).

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).

La résistance totale du système, dans des orientations parallèles et antiparallèles, ainsi que le rapport GMR est obtenue à partir des relations :

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

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

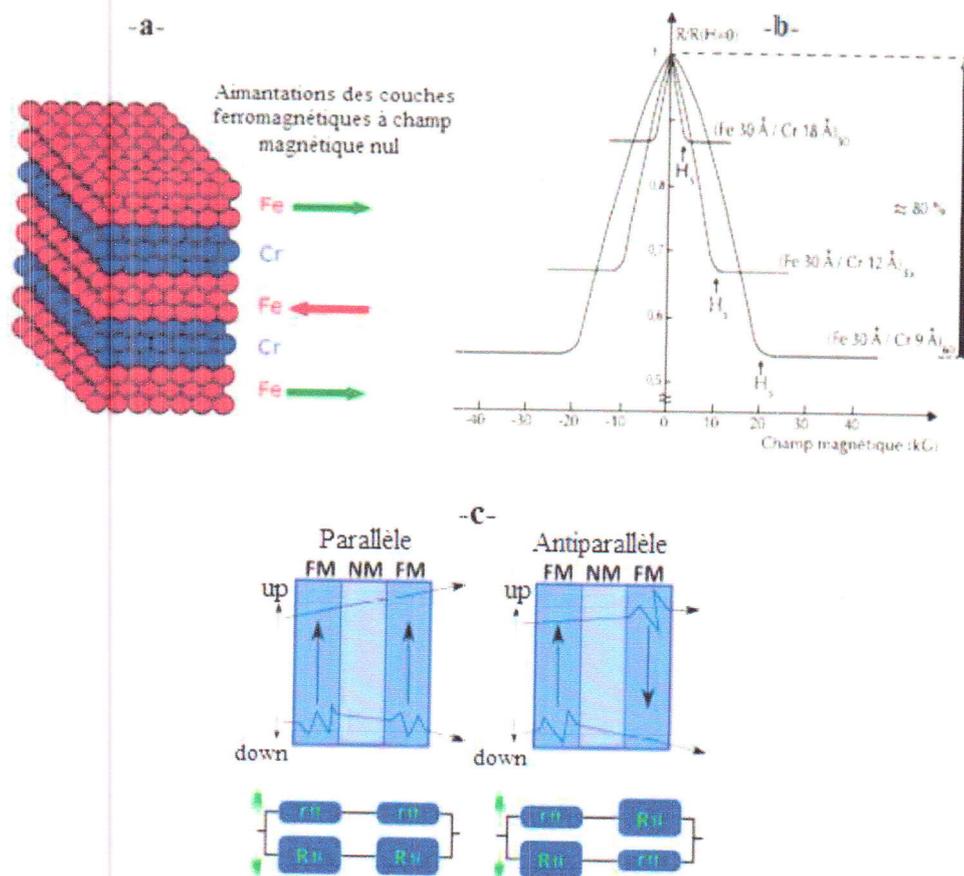


Figure I.2 : a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les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

I.1.3. Les semi-métaux

Un enjeu important du domaine de la spintronique 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 [4]. 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.3). La polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi est exprimée par la relation :

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

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [5] de polarisation en spin 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.

La semi-métallicité ferromagnétique a été aussi observée dans des matériaux semi-conducteurs dopés avec des impuretés magnétiques. Parmi ces matériaux on trouve : $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ [6], $\text{Al}_{1-x}\text{X}_x\text{N}$ ($X=\text{Cr}, \text{Mn}$) [7], $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x\text{Te}$ ($X=\text{V}, \text{Cr}$) [8] et $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. [9].

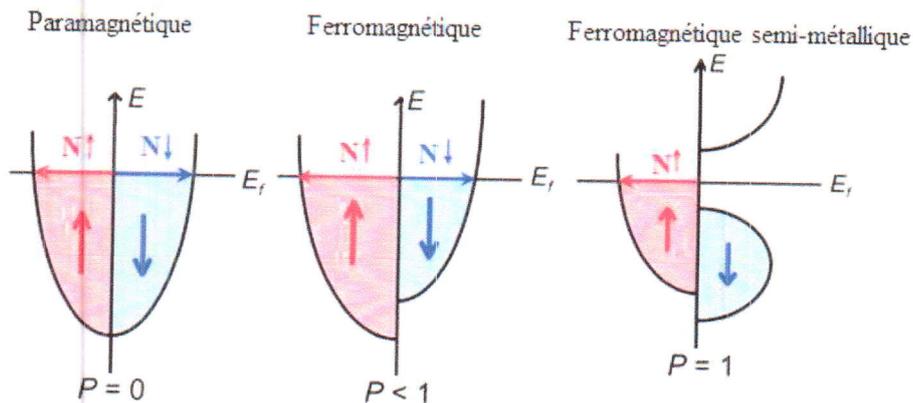


Figure I.3 : Représentation schématique de la densité d'états et de la polarisation en spin d'un semi-métal à l'égard d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique.

1.2. 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 [10, 11]. 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 [12] et le spin LED en 1999 [13, 14].

1.3. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)

1.3.1. Introduction

Pendant long temps [15], seuls quelques semi-conducteurs magnétiques, tels que les chalcogénures à base d'euporium EuO [16] ou de chrome CdCr_2Se_4 [17], 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.4.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. Un semi-conducteur magnétique dilué DMS (*Diluted Magnetic Semiconductor*) est un alliage semi-conducteur dans lequel une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution. En effet, les semi-conducteurs magnétiques dilués DMSs 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 remplis (figure I.4.c).

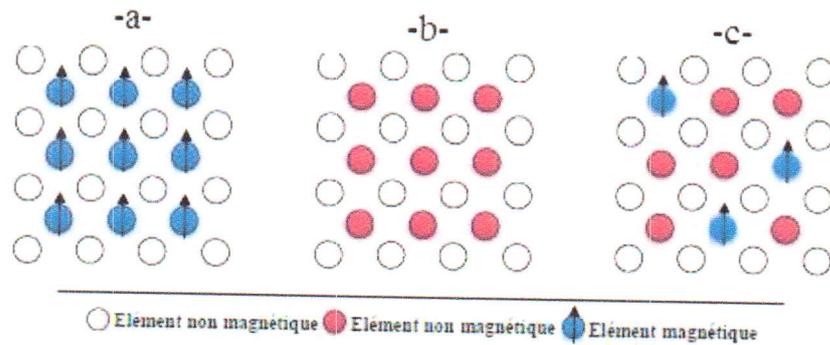


Figure I.4 : Différents types de semi-conducteurs d'après H. Ohno [18].

Dans un premier temps, Les DMSs les plus étudiés au cours des années 70 et 80 [19] furent à base de semi-conducteurs II-VI, formés essentiellement de tellure et de sélénium dopés au manganèse ($A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ 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 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 $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [20] et du ferromagnétisme dans des échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ dopés à 5% de Mn [21, 22] ont donné des espoirs pour l'intégration des phénomènes magnétiques basés sur le spin.

Dietl et *al.* [23] 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.5). 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.

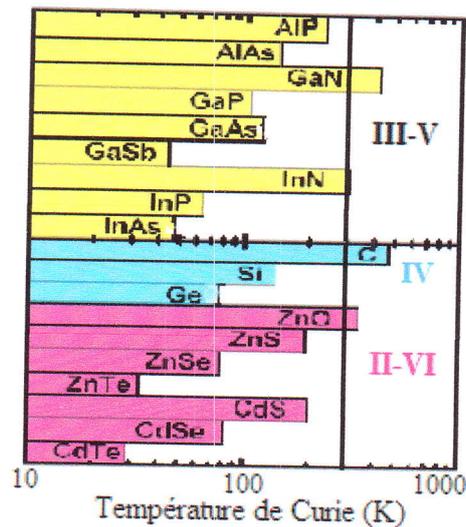


Figure I.5 : Températures de Curie estimées à partir du modèle de champ moyen par Dietl et al. [23] pour divers semi-conducteurs de type *p* contenant 5% de Mn et 3.5×10^{20} trous par cm^3 .

I.3.2. Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

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. De ce fait, ils sont très efficaces dans la polarisation et l'injection de spin et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures. 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. 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, mais un moment magnétique. 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.

I.4. Caractéristiques du CdS

I.4.1. 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 [24, 25]. 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 [26]. L'application d'une grande pression hydrostatique au CdS de structure wurtzite, le transforme en phase B1 (rocksalt) qui est métastable [27].

La structure zinc blende (figure I.6.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.6.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 [24].

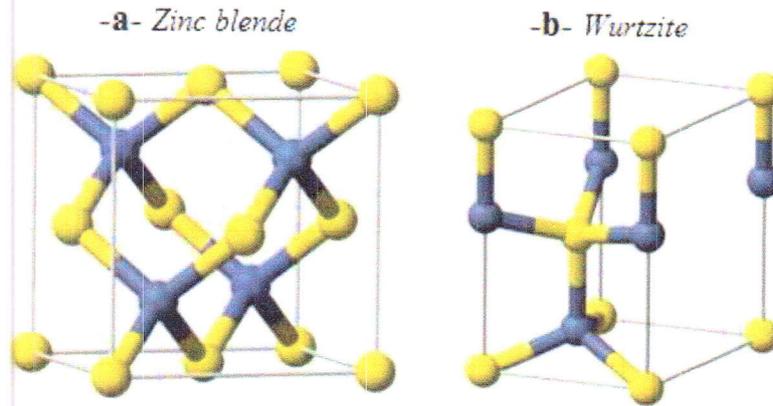


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure cristallographique du CdS, montrant l'environnement tétraédrique (T_d) dans les deux phases. a) Zinc blende et b) Wurtzite.

I.4.2. 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 [28].

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 soufre, 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.7.

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 :

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

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 [26].

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 [26].

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] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 323.
- [2] 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.
- [3] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev.* **B39** (1989) 4828.
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- [5] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 233.
- [6] M.B. Kanoun, S. Goumri, A.E. Merad, J. Cibert, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** (2005) 1853.
- [7] L.-J. Shi, B.-G. Liu, *Phys. Rev.* **B 76** (2007) 115201.
- [8] Y.-H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, B.-G. Liu, *J. Phys. Cond. Matt.* **18** (2006) 10259.
- [9] Ch. Bourouis, A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 1040.
- [10] R. Jansen, *Nature Materials* **11** (2012) 400.
- [11] T. Taniyama, E. Wada, M. Itoh, M. Yamaguchi, *NPG Asia Materials* **3** (2011) 65.
- [12] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 665.
- [13] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature* **402** (1999) 787.
- [14] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* **402** (1999) 790.
- [15] J. Fabian, A. Matos-Abiague, C. Ertler, P. Stano, I. Zutic, *ActaPhysicaSlovaca* **57** (4-5) (2007) 565.
- [16] T. Kasuya and A. Yanase, *Rev. of Mod. Phys.* **40** (4) (1968) 684.
- [17] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, *Phys. Rev. Lett.* **15** (11) (1965) 493.
- [18] H. Ohno, *Science* **281** (1998) 951.
- [19] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* **7** (1993) 231.
- [20] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [21] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, *Cond.-Mat./0201012 (Proc. Mat. Resea.Soc.)* (2002).
- [22] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, *Phys. Rev.* **B 57** (1998) 2037.
- [23] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Phys. Rev.* **B 63** (2001) 195205.

- [24] J. Kreissl, W. Ulrici, M. El-Metoui, A. Vasson, G. Gavaix, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 10508.
- [25] 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.
- [26] O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13064.
- [27] B.O. seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, Eds. Springer-Verlag, New York **31** (1979) 220.
- [28] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).

Chapitre II

Méthode de calcul LMTO

II.1. Introduction

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux, fortement interagissant, qui le constitue. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1].

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

Un solide est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons M noyaux et N électrons, nous sommes confrontés à un problème de $(N + M)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est alors :

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

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

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

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

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

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

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

II.2. Approximation de Born -Oppenheimer

Born et Oppenheimer [2] ont négligé le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Ainsi, l'énergie cinétique T_n des noyaux est négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

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

C'est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab-initio. Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

$$\rho(r) \geq 0, \rho(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{R^3} \rho(r) dr = N \quad (II.4)$$

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

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [6] qui ont montré, en premier lieu, que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.5})$$

En deuxième lieu, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.7})$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

$T[\rho(r)]$ 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 et Sham

Kohn et Sham [7] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.9})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{XC} désigne le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{XC} + V_{ext} \right] |\Phi_i\rangle = \epsilon_i |\Phi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.10})$$

Où les potentiels d'échange et de corrélation sont donnés par la fonctionnelle dérivée :

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

La densité de l'état fondamental $\rho(r)$ est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

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

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.10), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes ($V_H + V_{XC} + V_{ext}$) constitue un potentiel effectif, V_{eff} , qu'on peut qualifier de

local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais le calcul pratique de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, nécessite d'introduire certaines approximations.

II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

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

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

Dans ce formalisme [8, 9], le système du gaz électronique est traité comme étant localement homogène à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes). Ainsi, les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local et l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] d^3r = \int \rho(r) \{ \varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(r)] \} d^3r \quad (\text{II.13})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, $\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)]$ 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 en suite paramétrée en différentes formes.

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.14})$$

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].

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 est une amélioration de l'approximation 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

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

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

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. Au début, on définit le système étudié par l'introduction des positions atomiques (R_{at}) et leurs numéros atomiques (Z_{at}). 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 $V_{eff}(\rho^{in})$ 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'arrêtera, sinon, la densité ρ^{out} sera mélangée à ρ^{in} , selon l'expression :

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

α est un paramètre de mixage. La nouvelle densité sera réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique ρ^{out} auto-cohérente.

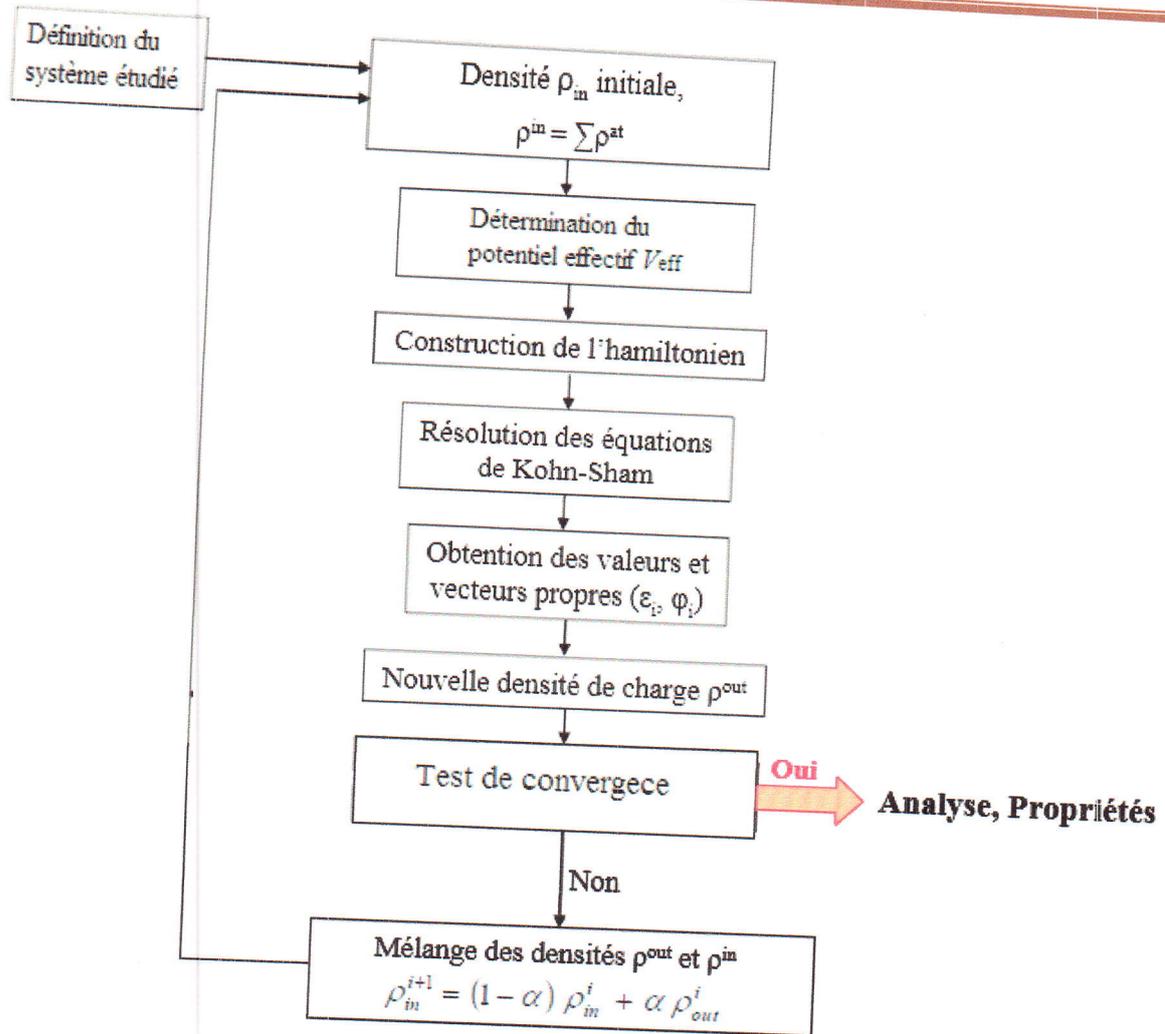


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.5. Méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO)

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) [22] est basée sur le découpage virtuel de l'espace en deux régions (Figure II.2) : (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 :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq R_{MT} \\ V_{MTZ} & \text{si } r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

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

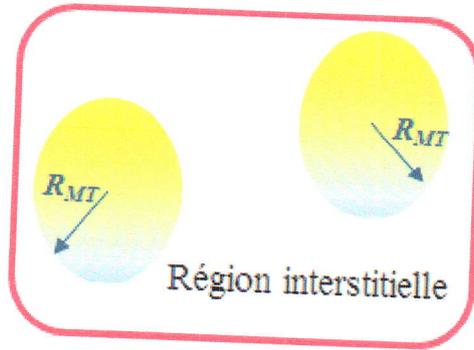


Figure II.2 : Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

II.5.1. Base de la méthode LMTO

L'objectif des orbitales muffin-tin (MTO) est de former une base des orbitales localisées augmentées qui fournit une interprétation satisfaisante pour la structure électronique des matériaux en termes d'un minimum de base d'orbitales. La construction de cette base prend en considération la forme du potentiel défini ci-dessus (Eq. II.17). Dans cette méthode, la fonction d'onde dans la région interstitielle (entre les sphères atomiques) est exprimée par la superposition des ondes sphériques centrées aux différents atomes et non pas par la superposition des ondes planes.

Les fonctions d'ondes à l'intérieur et à l'extérieur des sphères MT sont reliées entre elles par une condition de continuité à la surface, similaire à celle utilisée dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

La forme d'une orbitale muffin-tin peut être exprimée en utilisant les fonctions de Bessel et de Neumann, j_l et n_l , respectivement.

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(r_R) \cdot \begin{cases} U_{RL}(r_R, E_{jk}) & r_R \leq S_R \\ n_l(kr_R) - P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) & r_R \geq S_R \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

Où : $k = \sqrt{E - V_{mtz}}$ est l'énergie cinétique dans la région interstitielle. La fonction radiale U_{Rl} est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_R^2} + \frac{l(l+1)}{2r_R^2} + V_R(r_R) - E_{jk} \right\} \cdot r_R \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) = 0 \quad (\text{II.19})$$

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 :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = \frac{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot n_l(kS_R) - kn_l(kS_R)}{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kS_R) - kn_l(kS_R)} \quad (\text{II.20})$$

où la grandeur dérivée logarithmique, $D_{Rl}(E_{jk})$, est définie comme suit :

$$D_{Rl}(E_{jk}) \equiv S_R \frac{U'_{Rl}(E_{jk})}{U_{Rl}(E_{jk})} \quad (\text{II.21})$$

Les orbitales muffin-tin, introduites par Andersen en 1975 [23], sont alors définies par :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \begin{cases} i^l Y_L(r_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\} & \vec{r}_R \in \vec{R} \\ i^l Y_L(r_R) \cdot n_l(kr_R) & \vec{r}_R \in \text{int} \\ -\sum_{R'L'} i^l Y_{L'}(r_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k,R'L'RL}(k) & \vec{r}_R \in \vec{R}' (\neq \vec{R}) \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

$(\vec{r}_R \in \vec{R})$ est l'espace couvrant l'intérieur de la sphère de rayon \vec{R} , $(\vec{r}_R \in \text{int})$ 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 :

$$B_{k,R'L'RL}(k) = \sum_{l''} 4\pi i^{-l+l'-l''} C_{LL'L''} kn_{l''}(kd) Y_{L''}^*(d) \quad (\text{II.23})$$

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

$$C_{LL'L''} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} \int Y_L(r) \cdot Y_{L'}^* \cdot Y_{L''}(r) dr \quad (\text{II.24})$$

L'expression de la MTO, développée dans l'Eq. (II.22), 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 :

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = & \underbrace{i^l Y_L(r_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot U_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\}}_{\text{fonction tête}} \\ & + \underbrace{\sum_{R \neq R'} i^{l'} Y_{L'}(r_{R'}) \cdot n_l(kr_{R'})}_{\text{fonction queue}} \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

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

$$i^l Y_L(r_R) \cdot n_l(kr_R) = - \sum_{L'} i^{l'} Y_{L'}(r_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k,R'L'RL}(k) \quad (\text{II.26})$$

La substitution de l'Eq. (II.26) dans l'Eq. (II.25) est à l'origine du résultat de l'Eq. (II.22), soit :

$$\begin{aligned} \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = & i^l Y_L(r_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot U_{Rl}(r_R, E) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) + n_l(kr_R)\} \\ & - \sum_{R'L} i^{l'} Y_{L'}(r_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k,RLR'L'}(k) \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Pour construire une base LMTO, entièrement indépendante de l'énergie, il faut procéder à la linéarisation des orbitales (MT). Ainsi, l'application du principe variationnel à la solution propre construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, donne lieu à un problème de valeurs propres.

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

$$\begin{aligned} |\varphi_{Rl}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'L'} (E_{jk} - E_{Rlv}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'L'} h_{k,R'l'RL} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 28})$$

Avec $|\dot{\varphi}_{Rl}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}_{Rlv}\rangle + o_{Rl}^\alpha \cdot |\varphi_{Rlv}\rangle$.

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

De ce fait, l'orbitale LMTO résultante du développement de l'Eq. (II.28) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{Rlv}\rangle = \frac{1}{N_{Rlv}} |\chi_{Rlv}\rangle = |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'l'RL} \quad (\text{II. 29})$$

D'une manière générale, un terme supplémentaire est ajouté à l'Eq. (II.29) pour constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{Rlv}\rangle = |\varphi_{Rlv}\rangle + \sum_{R'L} |\dot{\varphi}_{R'l'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'l'RL} + \frac{1}{N_{Rlv}} |K_{Rlv}\rangle^i \quad (\text{II. 30})$$

II.5.2. Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{\rho}_R(\vec{r}) - \rho_R(\vec{r}) \quad (\text{II. 31})$$

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.

Bibliographie

- [1] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc. **123** (1929) 714.
- [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] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B 28** (1983) 1809.
- [18] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. **B 37** (1988) 785.
- [19] A.D. Becke, Phys. Rev. **A 38** (1988) 3098.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 45** (1992) 13244.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [22] 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. Dreysse, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) **3** (2000).
- [23] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 12** (1975) 3060.

Chapitre III

Résultats
et interprétations

III.1. Etude du semi-conducteur CdS pur

III.1.1. Détails de calcul

Les calculs effectués sur le semi-conducteur CdS pur et dopé 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].

Les propriétés du CdS ont été étudiées dans la phase zinc blende (B3)(Figure III.1), construite à partir d'une supercellule $1 \times 1 \times 1$ qui contient 4 mailles primitives de 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.

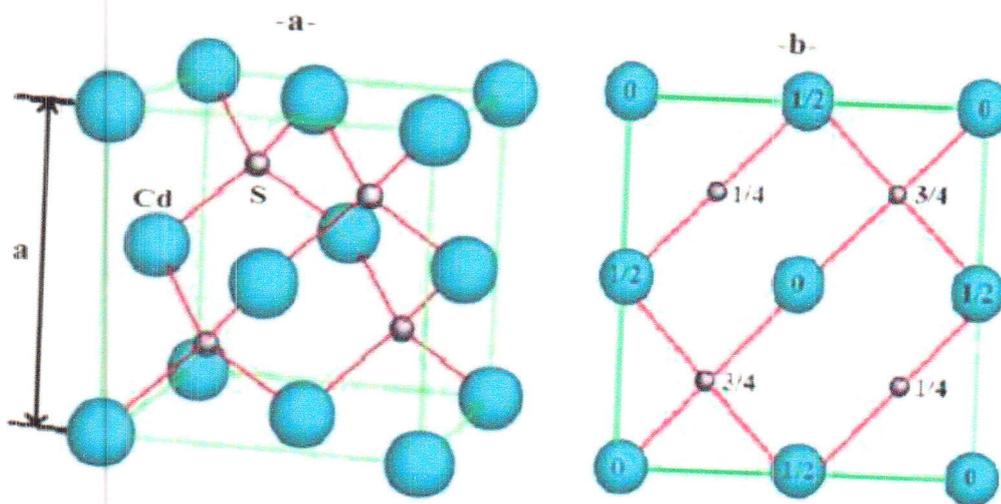


Figure III.1 : a) Structure cristalline du CdS montrant les liaisons tétraédriques. b) Représentation des positions atomiques de Cd et de S par projection sur une face du cube.

Les propriétés physiques sont étudiées dans la première zone de Brillouin (Figure III.2) de la structure zinc blende, de forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, de centre de symétrie Γ . Elle possède également, des lignes de symétrie Δ , Λ et Σ et des points de haute symétrie $\Gamma (0, 0, 0)$, 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 des structures de bandes.

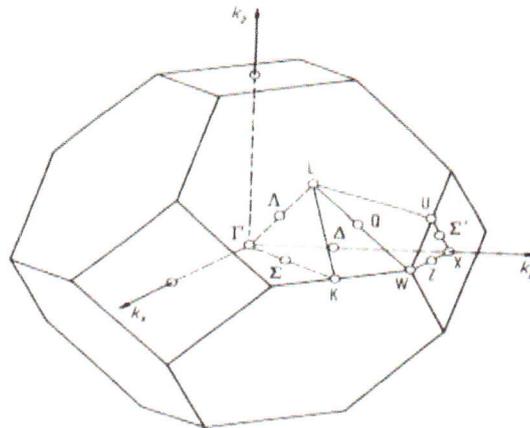


Figure III.2 : Représentation des lignes et des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende.

Les calculs ont été effectués en traitant les états Cd ($1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 3d^{10} 4S^2 4p^2 4d^{10} 5S^2$) et S ($1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^4$) comme étant des états de cœur, et les états Cd ($4d^{10} 5S^2$) et S ($3S^2 3p^4$) comme étant des états de valence. Les valeurs des rayons muffin-tin sont choisies sont : 2.43 a.u. et 2.33 a.u. pour les atomes Cd et S, respectivement.

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

III.1.2. Tests de convergence

Les tests de convergence sont effectués sur deux paramètres essentiels. Le premier étant l'énergie GMAX de coupure (cutoff), est utilisé pour créer le maillage (mesh) de la densité interstitielle et le second est le nombre de divisions nk, qu'on doit choisir selon les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Ainsi, le nombre de points k , dans la première zone de Brillouin est le produit de ces trois nombres et constitue les points irréductibles qui peuvent être réduits par des opérations de symétrie.

La figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction de nk, pour une valeur fixe de GMAX (= 10). La courbe obtenue nous a permis de choisir la valeur nk = 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 a calculé l'énergie totale puis on a tracé la courbe, illustrée sur la figure III.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.

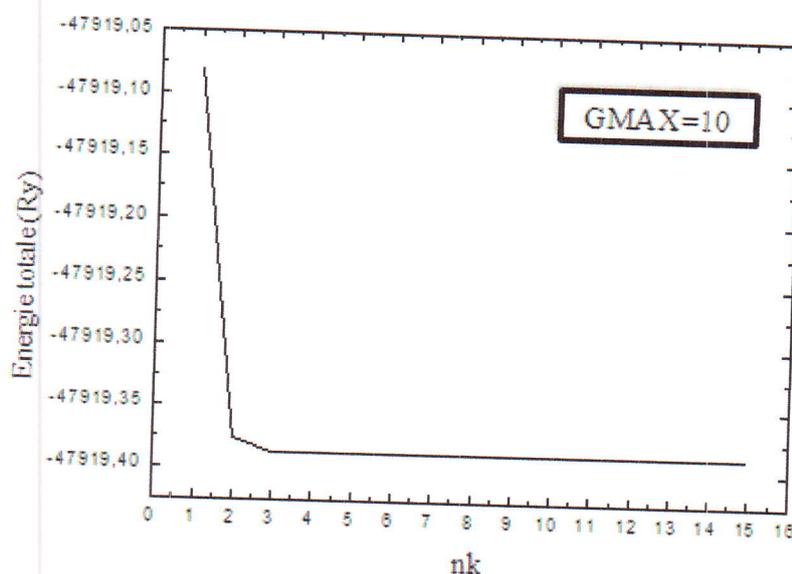


Figure III.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX.

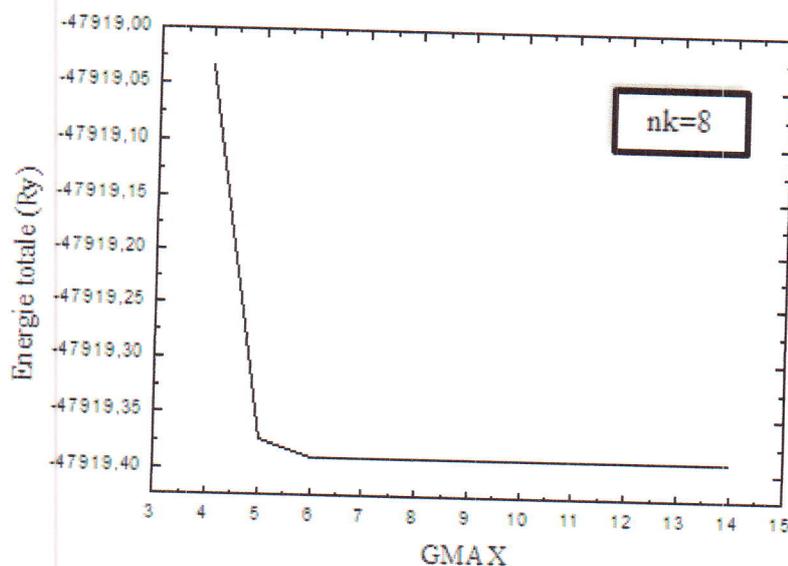


Figure III.4 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe de nk .

III.1.3. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales à l'équilibre, tels que le paramètre du réseau α_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , nécessite d'effectuer un cycle auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres de réseau « a », au voisinage du paramètre expérimental $\alpha_{exp}(5.83\text{Å})$ [4], ensuite l'interpolation de ces valeurs s'effectue à l'aide de l'équation de Murnaghan [5] :

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

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 :

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

La figure III.5 représente la variation de l'énergie totale du CdS, en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc blende. Les résultats obtenus pour la constante du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont illustrés dans le tableau III.1, en plus d'autres valeurs théoriques [6, 7], et expérimentales [8, 9]. Nous constatons 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), et la valeur du module de compressibilité (65.89 GPa) est surestimée (de 2.47 %) par rapport à la valeur expérimentale (64.3 GPa). 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.

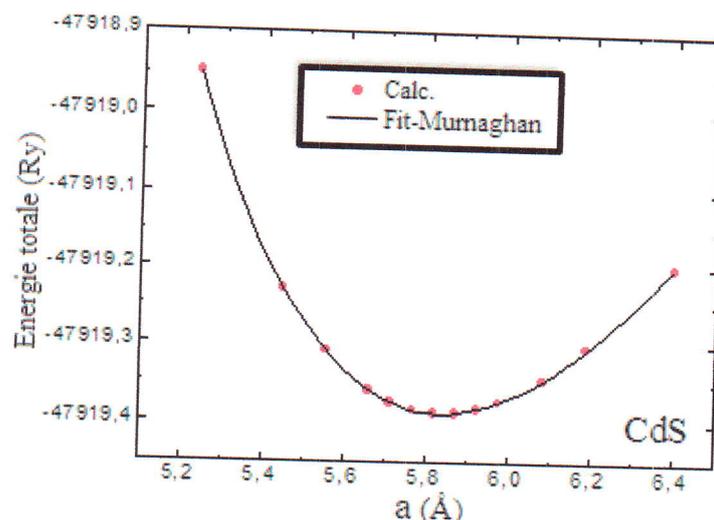


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du semi-conductrice CdS pur.

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

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

^aRef. [6], ^bRef. [7], ^cRef. [8], ^dRef. [9].

III.1.4. Structure de bandes d'énergie

La figure III.6 montre la structure de bandes d'énergie du CdS, calculée le long des lignes de haute symétrie de la phase zinc blende. Il est bien clair que le CdS présente un gap direct, car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ . La valeur calculée du gap d'énergie est reportée dans le tableau III.2, comparée à d'autres valeurs expérimentale et théoriques relevées dans la littérature. La valeur que nous avons calculée est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est largement sousestimée 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 sousestimation du gap [2].

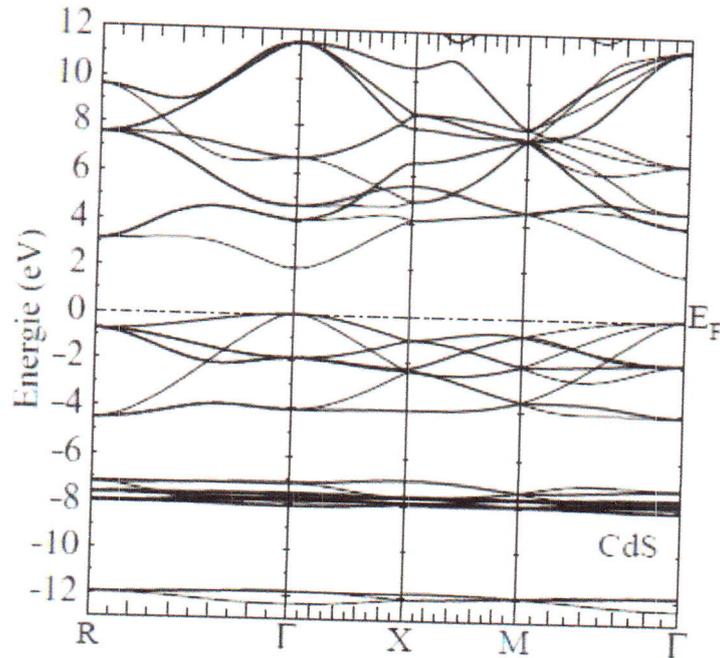


Figure III.6 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Tableau III.2 : Gap énergétique E_g du CdS.

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

^a Ref. [6], ^f Ref. [10], ^g Ref. [11], ^h Ref. [12].

III.1.5. Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électronique (DOS) nous permet de connaître les contributions électroniques dans les bandes d'énergie. Elle est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie. 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 [8] et l'approximation GGA, sont illustrées sur la figure III.7. La figure III.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 dominée par les états de type S-s avec une faible contribution des états Cd-d. La région intermédiaire de la bande de valence provient

principalement des états Cd-d avec une légère contribution des états p et s de l'anion S. La région la plus haute de la bande de valence est constituée principalement des états S-p avec une faible contribution des états Cd-s. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F , la figure III.7 montre qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques Cd-s et S-p.

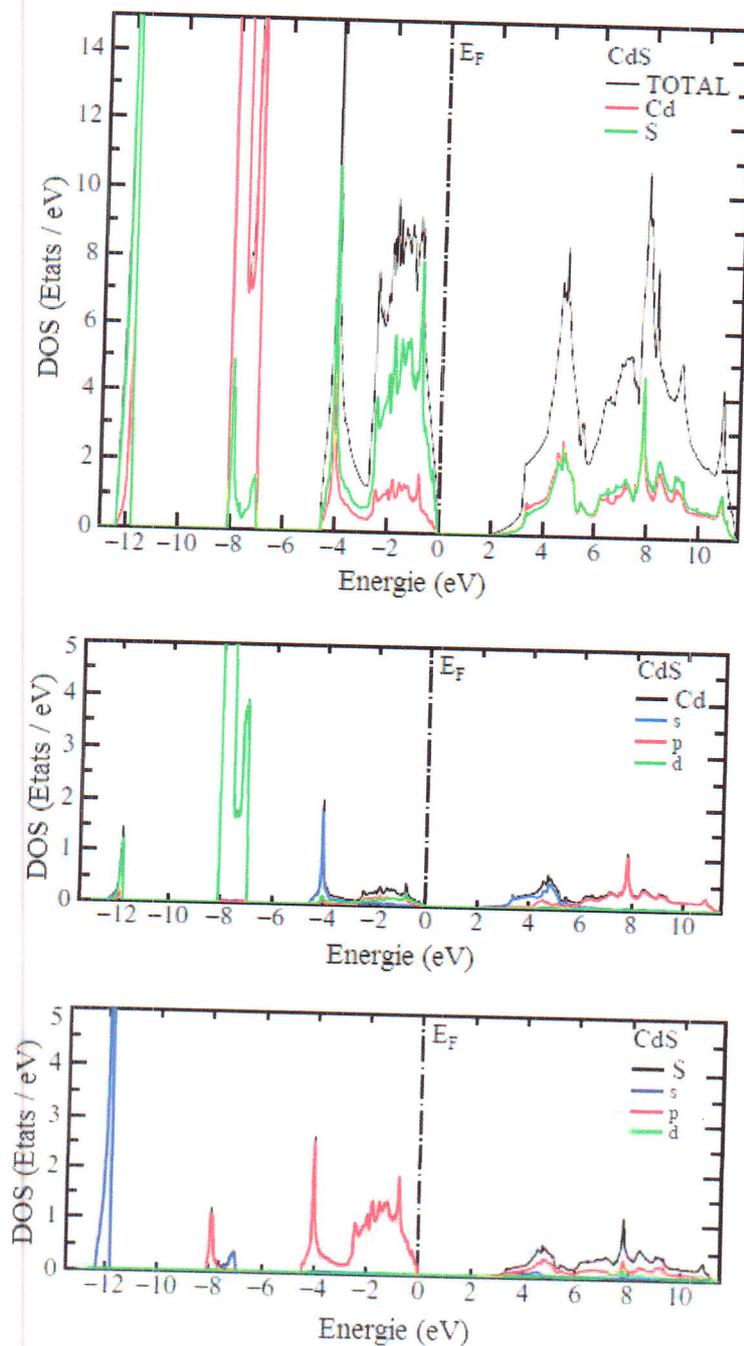


Figure III.7 : Densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zincblende.

III.2. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$

III.2.1. Détails de calcul

Les calculs effectués dans cette deuxième partie qui concerne l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) 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).

Les états Cd ($4d^{10} 5s^2$), S ($3s^2 3p^4$) et V ($4s^2 3d^3$) sont traités comme étant des états de valence. Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont : $R=2.43$ a.u. pour chacun des atomes Cd et V et $R=2.33$ a.u. pour S.

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 $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ 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. Pour les concentrations $x = 0.50$ et $x = 0.75$, on a remplacé 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 $P\bar{4}3m(N^0.215)$.

III.2.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales de l'état fondamentale des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) comme pour le CdS pur.

Les figures III.8 montrent les variations de l'énergie totale des composés en fonction des paramètres de réseau. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.3. Il est impossible de faire une comparaison pour les composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) par manque de données expérimentales et théoriques.

On constate d'après le tableau III.3 que les valeurs du paramètre de réseau des composés $Cd_{1-x}V_xS$ 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 de l'élément magnétique V de rayon ionique 0.88 \AA , à la place de l'atome Cd de rayon ionique 0.97 \AA . Ainsi, l'ordre croissant de la concentration du dopant V, dans la maille CdS, augmente sa dureté.

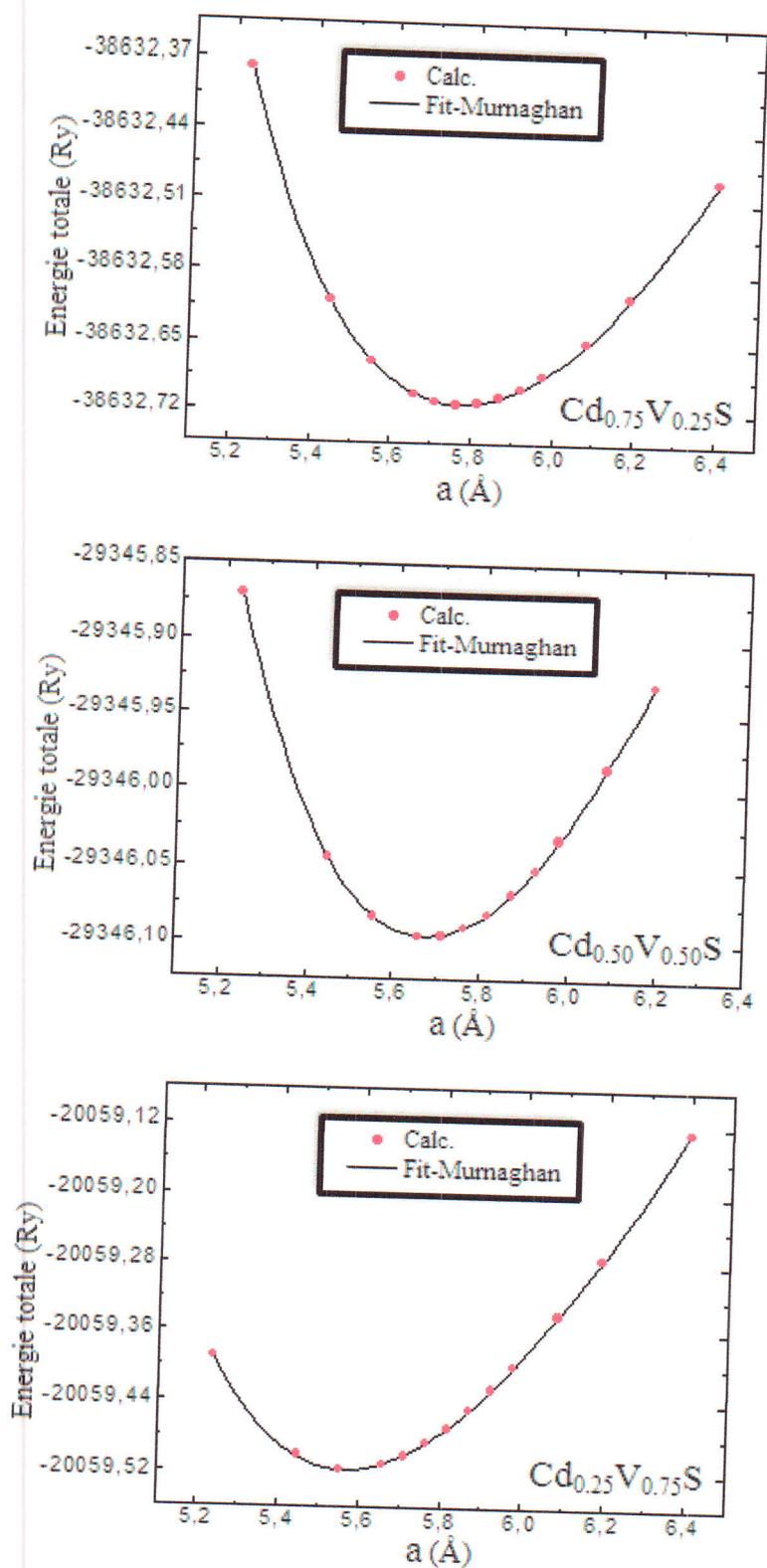


Figure III .8 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Tableau III .3 : Paramètres de réseau a_0 (Å) modules de compressibilité B_0 (GPa) et leurs dérivées B'_0 des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), calculés à l'équilibre.

Composé	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	5.7714	66.30	4.548
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	5.6756	71.88	4.654
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	5.5647	78.41	5.068

III.2.3. Structures de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie polarisées en spin, calculées pour les composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont illustrées sur les figures III.9, III.10 et III.11. Ces figures montrent clairement, pour tous les composés étudiés, le changement qu'a subi la structure de bandes d'énergie suite à l'introduction de l'impureté magnétique V. En effet, l'introduction de l'atome V, dans le semi-conductrice hôte CdS, a conduit à un ordre magnétique dans les différents composés.

Par conséquent, les figures III.9, III.10 et III.11 montrent que tous les composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) présentent un comportement semi-métallique; avec un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires et un caractère métallique pour les spins majoritaires.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques $E_g^{\Gamma-\Gamma}$, de spin minoritaire des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), sont reportées dans le tableau III.4. Il est clair que les valeurs calculées de ces gaps augmentent significativement quand la concentration croît. Ce comportement a également été observé dans les composés $Cd_{1-x}V_xTe$ [13].

Tableau III.4 : Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) de spin minoritaire, des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	2.67
$Cd_{0.50}V_{0.50}S$	3.23
$Cd_{0.25}V_{0.75}S$	3.65

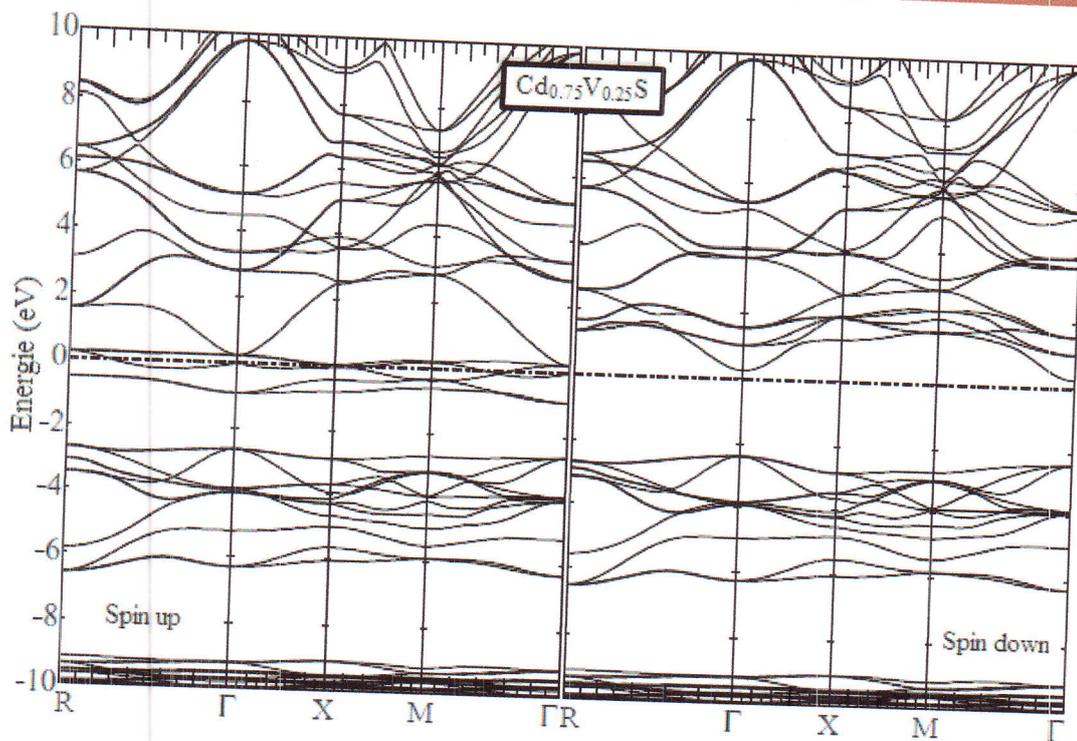


Figure III.9 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Cd_{0.75}V_{0.25}S$.

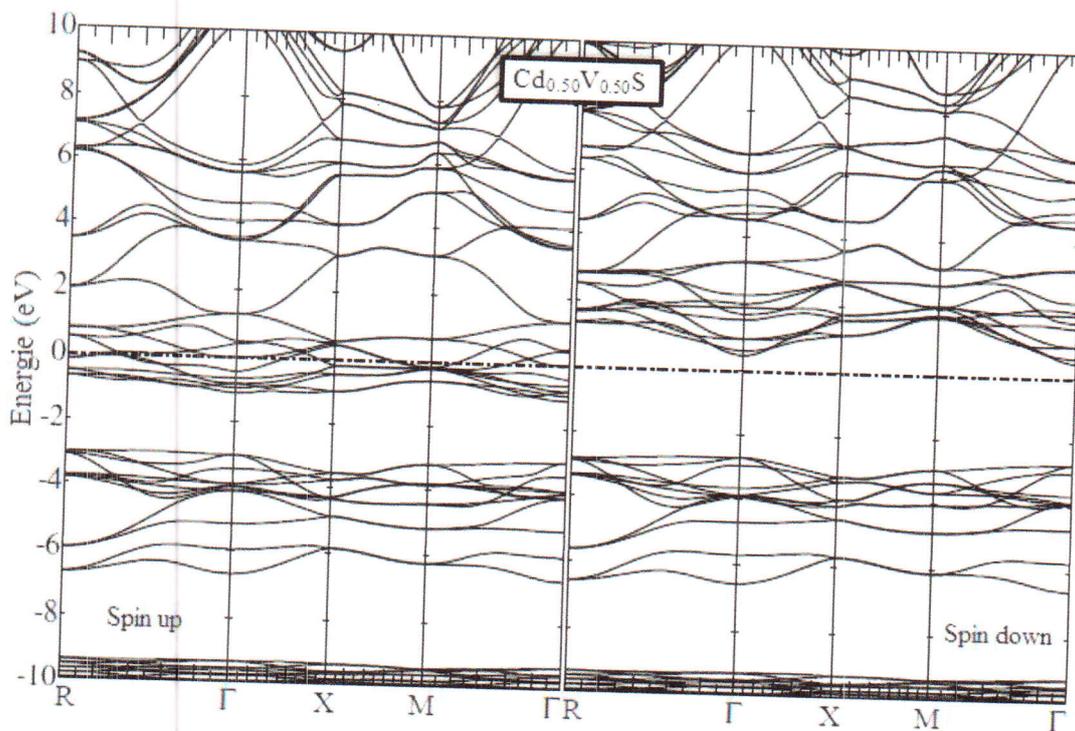


Figure III.10: Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Cd_{0.50}V_{0.50}S$.

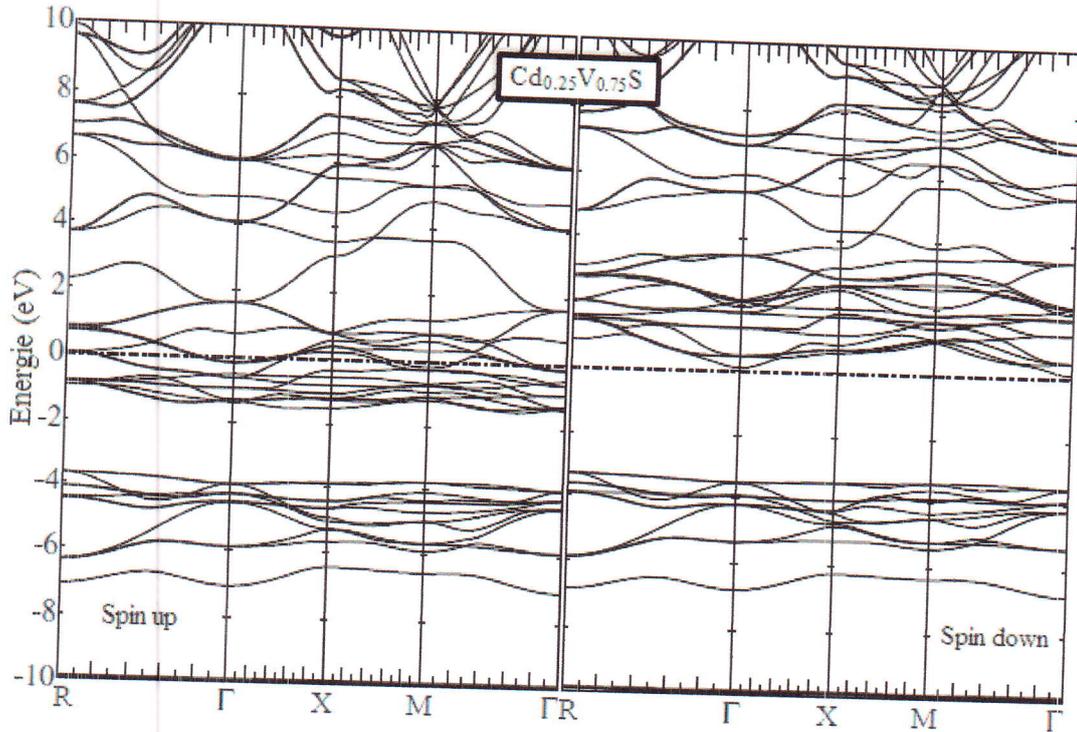


Figure III.11 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Cd_{0.25}V_{0.75}S$.

III.2.4. Densités d'états électroniques (DOS)

Pour décrire qualitativement les contributions atomiques aux différents états de bandes des composés ternaires $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75), nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS), respectivement.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.12, III.13 et III.14 qui montrent que les composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) présentent un comportement semi-métallique. Les courbes de densités d'états, présentées sur les figures III.12, III.13 et III.14 montrent que chacune des deux parties intermédiaire et supérieure de la bande de valence dans les cas de spin majoritaire et minoritaire, respectivement, 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. D'autre part, les états V-3d dans le cas de spin majoritaire, contribuent largement à la partie supérieure de la bande de valence en plus d'une petite contribution provenant des états S-p.

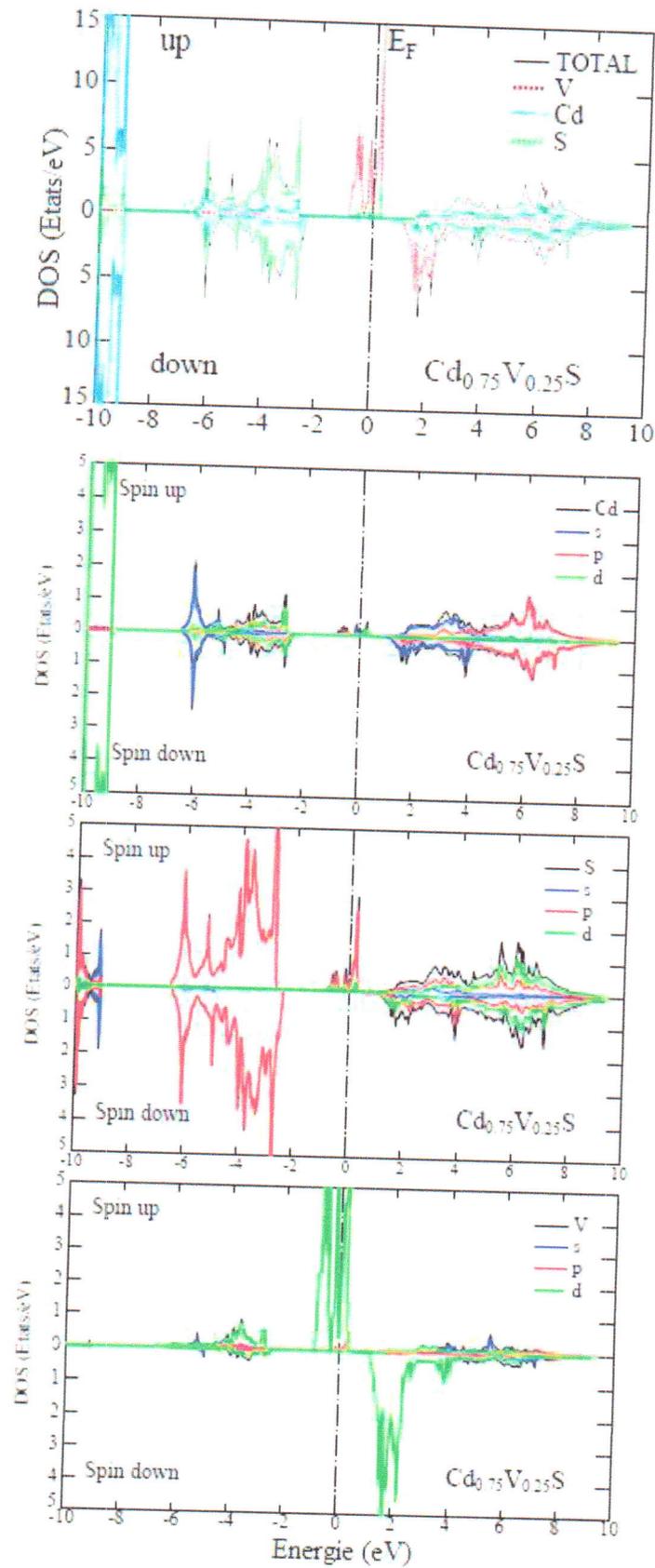


Figure III.12: Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.75}V_{0.25}S$.

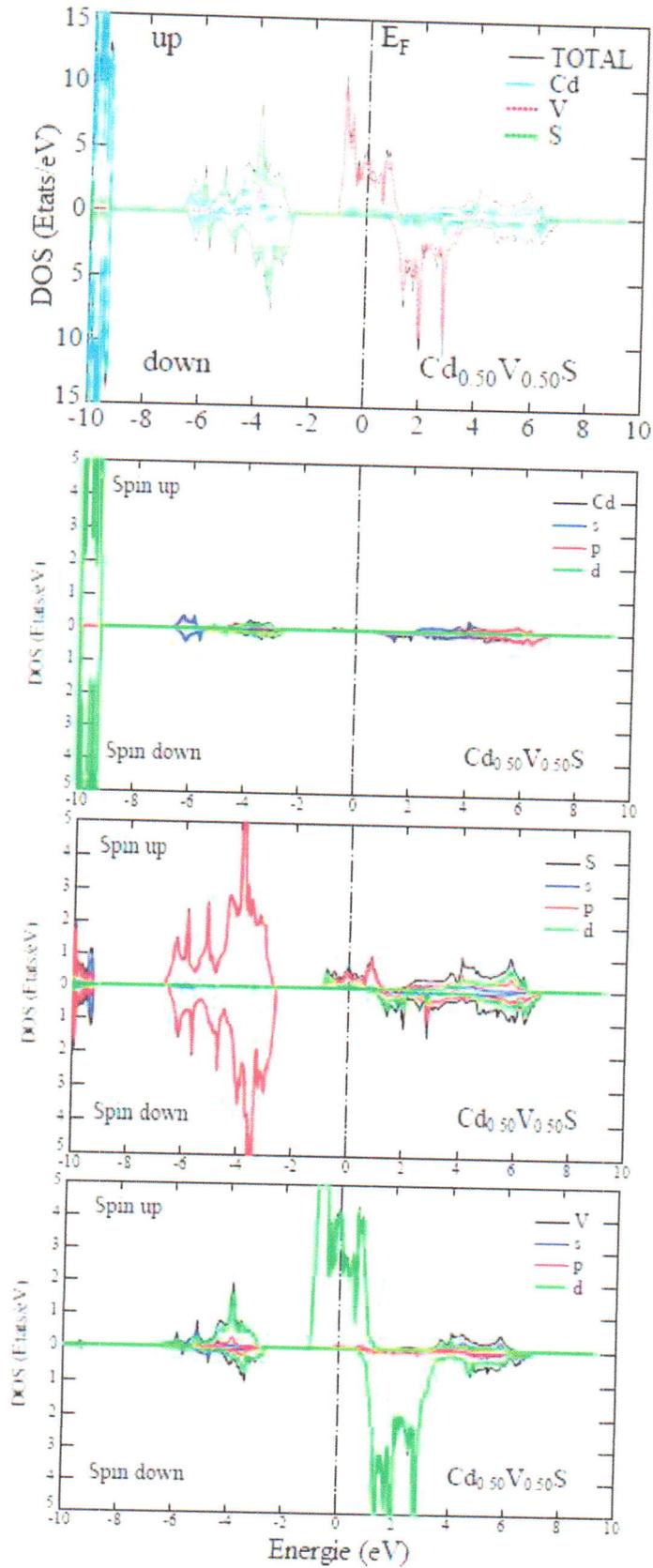


Figure III.13: Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$.

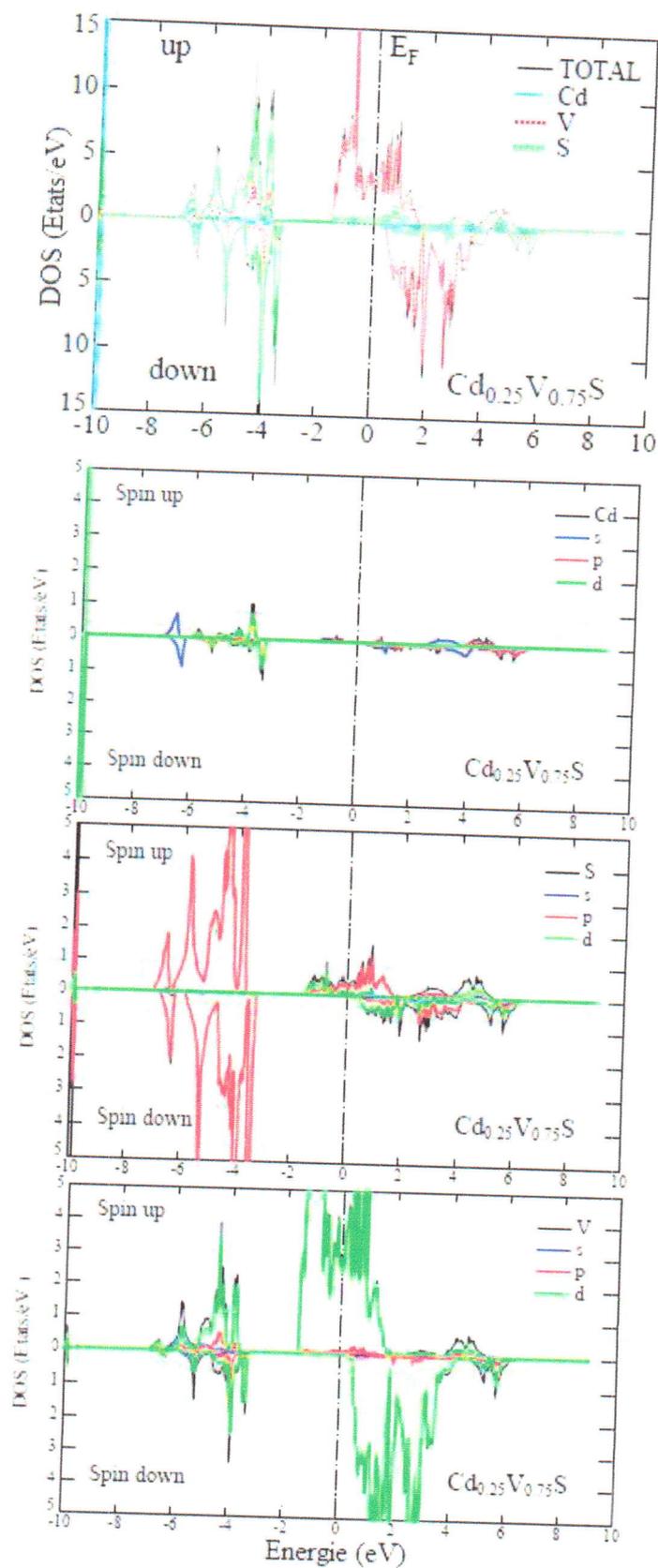


Figure III.14 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.25}V_{0.75}S$.

III.2.5. Propriétés magnétiques

Les courbes de densités d'états des composés $Cd_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) montrent 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 de l'atome V de métaux de transition, dans le semi-conductrice hôte CdS a conduit à un ordre magnétique dans les différents composés.

Les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux, calculés pour les semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{75}V_{25}S$, $Cd_{50}V_{50}S$ et $Cd_{25}V_{75}S$, sont reportées dans le tableau III.5. Il est clair, d'après ce tableau, que le moment magnétique total de valeur $3 \mu_B$ par atome de V est indépendant de la concentration de V pour tous les composés. Cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifique le caractère ferromagnétisme semi-métallique. De plus, les moments magnétiques sont principalement localisés au niveau des atomes V, pour les différentes concentrations x , alors que les atomes non magnétiques Cd et S possèdent de petits moments magnétiques locaux. La forte hybridation entre les états S-p et les états V-d est responsable de la formation des moments magnétiques induits. Plus encore, les ions V introduis dans le semi-conducteur non magnétique ont provoqué des interactions antiferromagnétiques entre les ions Cd et S, dans le cas des composés $Cd_{75}V_{25}S$ et $Cd_{25}V_{75}S$, et ferromagnétique dans le cas du composé $Cd_{50}V_{50}S$.

Tableau III.5 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{Tot} (μ_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} (μ_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

III.2.6. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CdS pur et dopé au vanadium ont été étudiées par la méthode FP-LMTO, en utilisant l'approximation GGA pour le terme d'échange et de corrélation.

Les courbes de densités d'états des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) montrent clairement leur caractère semi-métallique ferromagnétique et les moments magnétiques entiers, calculés par atome, proviennent en grande majorité des atomes V avec une faible contribution des atomes Cd et S.

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

Bibliographie

- [1] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B28** (1983) 1809.
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functional 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 Dreysse, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147.
- [4] O. Madelung (Ed), LandoltBorenstein: 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] ChBourouis, A. Meddour, J. Magn. Mater. **324** (2012) 1040.
- [7] Ma Yandong, Y. Dai, B. Huang, Comput. Mater. Sci. **50** (2011) 1661.
- [8] O. Madelung, LandoltBorenstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 7b, Springer, Berlin, 1982.
- [9] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. HergertMagerl, Thin Solid Films **517** (2009) 2586.
- [10] F. Boutaina, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices and Microstructures **46** (2009) 823.
- [11] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftciet, Physica **B373** (2006) 124.
- [12] B.O. Seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer-Verlag, New York, **31** (1979) 220.
- [13] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, J. Magn. Mater. **343** (2013) 177.

Conclusion générale

Conclusion générale

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 structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) 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 autres paramètres, tels que le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' ont été aussi déterminés.

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 $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). L'introduction de l'élément magnétique V, de rayons ionique 0.88 \AA , 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 des composés étudiés.

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

De plus, la forte hybridation $p-d$ entre les états d de V et p de S est à l'origine du ferromagnétisme observé dans les structures simulées, caractérisé par une valeur entière de moment magnétique total égale à $3 \mu_B$ et qui est indépendante de la concentration. Cette valeur provient principalement de l'atome magnétique V, avec une faible contribution des atomes Cd et S.