

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

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

Mémoire de Fin d'Etudes
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

BENDJEMIL Samiya

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques et Magnétiques
des Semi-Conducteurs Magnétiques Dilués
 $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn)**

Sous la Direction de :

Dr. YAHI Hakima

Juin 2019

Remerciement

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le bon *Dieu* tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie mon encadreur Madame *Yahí Hakíma*, Maitre de conférences "A" à l'université de Guelma, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Je voudrais remercier tous les membres du jury, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.

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

Je tiens vivement à remercier tous mes amies et mes collègues pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à M^{elle} *B. Zineb* pour l'aide précieuse qu'elle m'apporter pendant la réalisation de ce mémoire.

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

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A qui m'a donnée la vie et m'a donnée la capacité d'être ferme, à ceux qui ont été la cause de mon être, aux plus chères personnes dans ma vie mon père et ma mère, que Dieu vous protège et vous donne santé et longue vie.

Aux personnes les plus proches de mon cœur mes chères sœurs et mes frères: *Lemíya, Amína, Salah eddîne* et *Djamel eddîne*

A toute ma famille, particulièrement mes cousines: *Aída, Souad* et *Hanane*

A mes amies: *Ahlem, Nawel, Wided, Ríma, Imen* et *Faíza*

A tous mes professeurs et mes collègues

A tous ceux que j'ai oublié de citer mes sincères excuses

Bendjemíl Samíya

Résumés

Résumé

L'objectif de notre travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn), dans la phase zinc blende (B3). Nous avons effectué une étude théorique 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), implémentées dans le code « LM suite 7 ».

Les résultats des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 sont en bon accord avec les données disponibles.

L'analyse des structures de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn) présentent un gap direct au point de haute symétrie (Γ). En outre les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ présentent un comportement semi-métallique, tandis que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ préserve sa nature semi-conductrice. L'hybridation p-d entre les états Co/Fe/Mn-d et les états S-p réduit le moment magnétique de Co, Fe et Mn, de leur valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques Cd et S.

Mots clés:

Semi-conducteurs magnétiques dilués, Calculs ab-initio, DFT, FP-LMTO, Structure électronique, Propriétés magnétiques.

Abstract

The objective of our work is to calculate the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Co, Fe, Mn), in the zinc blende phase (B3). We have performed a theoretical study 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), implemented in the code "LM suite 7".

The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 are in good agreement with the available data.

The analysis of band structures and density of states (DOS) show that the $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Co, Fe, Mn) compounds present a direct band gap at the point of high symmetry (Γ). Moreover, the $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ compounds exhibit a half-metallic behavior, however the $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ compound is magnetic semiconductor. In addition, the p-d hybridization between the Co / Fe / Mn-d and S-p states reduces the magnetic moment of Co, Fe and Mn from their free space charge value, and produces magnetic moments on nonmagnetic sites of Cd and S.

Keywords:

Diluted Magnetic Semiconductors, Ab-initio Calculations, DFT, FP-LMTO, Electronic Structure and Magnetic Properties.

ملخص

هدف عملنا يتمثل في حساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT=Co, Fe$ and Mn) في الحالة البنيوية zinc blende (B3) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT) و تقريب التدرج العام (GGA) و المدمجة في برنامج "LM suite 7".

نتائج الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة a_0 و معامل الانضغاط B_0 و مشتقته B'_0 متوافقة مع القيم المتوفرة.

يوضح تحليل البنية الإلكترونية و كثافة الحالات (DOS) أن للمركبات $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT=Co, Fe, Mn$) فجوة طاقة مباشرة عند نقطة التناظر العالي (Γ). كما أن المركبين $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ و $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ يتميزان بخصائص نصف معدنية، في حين، أظهر المركب $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$ أنه نصف ناقل مغناطيسي. بالإضافة إلى ذلك لاحظنا أن التهجين p-d مسؤول عن إنقاص العزم المغناطيسي للذرات Co و Fe و Mn بالنسبة لقيمه في الحالة الحرة، و 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
FP-LMTO, DFT, البنية الإلكترونية، الخصائص المغناطيسية.

*Table des
matières*

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie.....	4
Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	5
I.1 Introduction	5
I.2 Equation de Schrödinger.....	5
I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	7
I.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	7
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)....	8
I.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	8
I.3.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
I.3.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	9
I.3.2 Equations de Kohn-Sham.....	9
I.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	10
I.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	10
I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	11
Bibliographie.....	13
Chapitre II : Méthode de calcul FP-LMTO	14
II.1 Introduction	14
II.2 Méthode LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals)	14
II.2.1 Approximation Muffin-Tin (MTA)	15
II.2.2 Instructions de base	16
II.2.3 Fonctions de base.....	16
II.2.4 Sphères Muffin-Tin	17
II.3 Méthode FP-LMTO (Full Potentiel Linearized Muffin-Tin Orbitals).....	19
II.3.1 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	19
II.3.2 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO.....	21
Bibliographie.....	22

Chapitre III : Résultats et discussion	23
III.1 Introduction.....	23
III.2 Etat de l’art	23
III.2.1 Propriétés physiques de CdS.....	24
III.2.1.1 Structure cristalline.....	24
III.2.1.2 Structure de bandes	25
III.3 Détails ce calcul.....	27
III.3.1 Tests de convergence.....	27
III.3.2 Etude du semi conducteurs hote (CdS).....	28
III.3.2.1 Propriétés structurales.....	28
III.3.2.2 Structure de bandes d’énergie.....	30
III.3.2.3 Densité d’états électronique (DOS).....	31
III.3.3 Etude des semi conducteurs magnétiques dilué $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn).....	33
III.3.3.1 Propriétés structurales.....	33
III.3.3.2 Structure de bandes d’énergie.....	35
III.3.3.3 Densité d’états électronique (DOS)	37
III.3.3.4 Propriétés magnétiques.....	39
III.4 Conclusion.....	40
Bibliographie	41
Conclusion générale	43

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	12
II.1	Division d'une cellule unité en une région Muffin-Tin (I) et une région interstitielle (II)	15
II.2	Comparaison des fonctions de Hankel standards et lisses.	20
III. 1	Représentation schématique des structures cristallographiques du CdS, montrant l'environnement tétraédrique (<i>Td</i>) dans les deux phases : a) Zinc blende et b) Wurtzite.	24
III.2	Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie	25
III.3	Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin.	25
III.4	Evolution de l'énergie totale en fonction (a) du nombre de divisions n_k pour une valeur fixe de G_{MAX} , (b) de G_{MAX} pour une valeur fixe de n_k	28
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS pur	29
III.6	Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende	31
III.7	Densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zinc blende	32
III.8	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT=Co, Fe, Mn$)	33
III.9	Structure de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT=Co, Fe, Mn$)	36
III.10	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$.	38
III.11	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$.	38
III.12	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$.	39

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Quelques grandeurs physiques du CdS à 300 K	26
III.2	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B'_0 et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) du CdS à l'équilibre.	30
III.3	Gap énergétique E_g du CdS.	31
III.4	Paramètres de réseau a_0 (Å), modules de compressibilité B_0 (GPa) et leurs dérivées B'_0 des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn), calculés à l'équilibre.	34
III.5	Energies de cohésion E_{coh} (eV) et de formation E_f (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn), calculées à l'équilibre.	35
III.6	Valeurs calculées des gaps d'énergie E_g^{F-F} (eV) et des gaps semi-métalliques G^{HM} (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn).	37
III.7	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{Tot} (μ_B), moments magnétiques atomiques des éléments Co, Fe, Mn, Cd et S m (μ_B) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn).	40

Liste des Symboles et Unités

Liste des symboles

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).

LMTO : La méthode linéaire de l'orbitale Muffin-Tin (Linear Muffin-Tin Orbital (method)).

MTA : Approximation Muffin-Tins (Muffin-Tins Approximation).

FP-LMTO : La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel complet (Full Potential Linearized Muffin-Tin Orbitals).

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilué (Diluted magnetic semiconductors) .

HM : Semi-métallique (Half Metallic).

DOS : Densité d'état (Density Of States).

Unités

$$1 \mu_B = e\hbar/2m_e = 9.273 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$$

$$1 u. a = 0.529 \cdot 10^{-10} eV$$

$$1 Ry = 13.605 eV$$

$$1 Mbar = 10^{11} Pa$$

Introduction

Générale

Introduction générale

Depuis la découverte du transistor en 1947, par les trois physiciens américains Shockley, Bardeen et Brattain, les fonctions de traitement de l'information et de stockage des données sont séparées en deux domaines pour des raisons technologiques. La fonction de calcul et de traitement de l'information est assurée par des composants utilisant des transistors à base de matériaux semi-conducteurs, dans lesquels l'information est transmise par des courants de charges dans des canaux de conduction. Alors que, la fonction de stockage des données est réalisée par des composants magnétiques. Dans ces matériaux, les propriétés de conduction des électrons ne sont pas mises à profit et les propriétés de spin des porteurs ne sont pas utilisées dans les unités de calculs et de traitement de l'information.

La découverte de la magnétorésistance géante en 1988 [1] a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique ou électronique de spin [2]. Elle promet en effet des exploits encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation d'énergie. L'utilisation simultanée du spin et de la charge des électrons nécessite des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [3] jouent un rôle important, car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique.

Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conduisent à la réalisation de nouveaux dispositifs. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques font désormais l'objet de nombreuses études. En effet, le dopage d'un semi-conducteur avec un élément magnétique est susceptible de lui attribuer les propriétés d'un matériau ferromagnétique, tout en conservant le caractère semi-conducteur. Cela permet de manipuler l'état de spin des porteurs ainsi que la densité de porteurs, par l'intermédiaire de champs magnétiques et électriques [4].

Les DMSs jouent un rôle très important dans l'injection des électrons polarisés en spin dans les semi-conducteurs ordinaires, parce qu'ils démontrent que cette fonction ne peut pas être accomplie par un métal [5]. 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 (TC)) qui dépasse la température ambiante. De plus, 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. Plus encore, l'intérêt des métaux de transitions dans les II-VI réside également dans le fait qu'ils introduisent des spins, sans introduire de charges libres dans le matériau.

Pour calculer les propriétés physiques des matériaux, plusieurs techniques sont mises au point au cours de dernières décennies. Parmi ces techniques, on trouve en particulier les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour ce type de calcul et permettent ainsi la prédiction de nouveaux matériaux. Les méthodes ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats aussi plus fiables que ceux des mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin, utilisant un potentiel total (FP-LMTO) pour les électrons de valence, s'avère très intéressante et efficace actuellement pour le calcul de la structure électronique et les propriétés structurales des solides. Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6] dans sa version LDA, approximation de la densité locale, aussi bien que dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé. La DFT, 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.

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution de recherche sur les semi-conducteurs, plus spécifiquement les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur CdS, dopé avec des métaux de transition Co, Fe et Mn, par la méthode de simulation numérique ab-initio FP-LMTO. Ce choix est survenu parce que c'est un matériau

relativement facile à déposer en couches minces [7] qui sont utilisées comme fenêtre dans diverses configurations de cellules solaires et cellules photoélectriques [8]. En plus, il est utilisé dans la production des matériaux d'écran laser, des téléviseurs de projection en couleur, des détecteurs de radiations nucléaires [9], des transistors à couches minces, des détecteurs optiques, des photo-catalyseurs [10], des matériaux optiques non linéaires [11], et des mémoires magnéto-optique et non-volatile [12].

Ce mémoire est reparti en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons les bases théoriques sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Puis, dans le deuxième chapitre nous décrivons en détail la méthode de calcul FP-LMTO ainsi que les différentes approximations adoptées qui interviennent dans sa mise en œuvre.

Ensuite, dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn).

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe l'essentiel des résultats obtenus.

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] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2) (2004) 323.
- [3] J.K. Furdyna, *J. App. Phys.* 64 (4) (1988) R29.
- [4] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J M. Daughton, S.V. Molnar, M L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [5] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R4790.
- [6] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [7] H.M.D. Smith, *High Performance Pigments*, Eds; Wiley-VCH.ISBN 3527302043, (2002).
- [8] V. Ruxandra, S. Antohe, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 727.
- [9] B. Su, K.L. Choy, *Thin Solid Films* 361 (2000) 102.
- [10] S. Aksua, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yılmaz, I. Polat, M. Altunbas, M. Turksoy, R. Topkaya, K. Ozdoğan, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 340.
- [11] S. Chandramohan, A. Kanjilal, T. Strache, J.K. Tripathi, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 465.
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.

Chapitre I
La théorie de la fonctionnelle de
la densité (DFT)

Chapitre I

I.1 Introduction

Depuis le développement de la mécanique quantique, la physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant entre eux. De ce fait, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables pour résoudre des problèmes particuliers de la mécanique quantique.

Parmi les diverses méthodes qui permettent de se rapprocher de cet idéal, mentionnons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Sham [2]. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique, dans des codes de calculs numériques dits *ab-initio*, pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale, car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

I.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de N_e électrons, de coordonnées \vec{r}_i , de masse m_e et de charge e , et de N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N , de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [3]:

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

Tel que, E est l'énergie de l'état fondamental du cristal, décrite par la fonction d'onde Ψ du cristal, H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces

électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{TOT} = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (I.2)$$

T_e est l'énergie cinétique des électrons, avec :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (I.3)$$

T_N est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_K^M \Delta_K \quad (I.4)$$

V_{N-N} est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq K}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_l}{|\vec{R}_K - \vec{R}_l|} \quad (I.5)$$

V_{e-e} est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$$

V_{e-N} est l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau :

$$V_{e-N} = - \sum_K^M \sum_{i \neq K}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (I.7)$$

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, il faut faire des approximations.

I.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [4] ont proposé une simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. On néglige donc le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Alors, l'énergie cinétique des noyaux sera négligée et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.8})$$

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 [5].

I.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Le problème de nombre de corps quantique obtenu après l'approximation du premier niveau (Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que le premier, mais il reste beaucoup trop difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation (I.2) à une forme approximative mais modifiable. La méthode de Hartree-Fock (HF), décrite dans de nombreux manuels sur la matière condensée, est une méthode historiquement très importante.

Elle fonctionne très bien pour les atomes et les molécules et est donc très utilisée en chimie quantique. Pour les solides, elle est cependant moins précise.

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

Au cours de ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) [6]. Dans cette théorie, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique ρ .

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

I.3.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné. Ce théorème est valide quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative, et quand il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée.

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime [2]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.9)$$

Avec, $T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{e-e}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel externe.

I.3.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{I. 10})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode vibrationnelle.

I.3.2 Equation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [2] ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham sera de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i^2 + V_{eff}(r) \right] | \varphi_i(r) \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i(r) \rangle \quad (\text{I. 11})$$

Le potentiel effectif s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \quad (\text{I. 12})$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (I.13)$$

La densité ρ est définie comme étant une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

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

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

I.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la DFT est que le potentiel d'échange et de corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA: Approximation de la densité locale) et l'approximation du gradient généralisé (GGA: Approximation du gradient généralisé) [4].

I.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à approximer localement l'énergie réelle de corrélation d'échange d'un système par l'énergie de corrélation d'échange associée à un gaz d'électrons homogène de même densité. Le gaz homogène est le seul système pour lequel la forme de l'énergie de corrélation d'échange est connue avec précision. La LDA ne dépend que de la densité locale, et l'énergie totale s'écrit généralement comme suit [9]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}(r) \quad (I.15)$$

Où, $\varepsilon_{XC}(r)$ est l'énergie de corrélation d'échange par électron d'un gaz électronique homogène et dont la densité électronique est précisément $\rho_0(r)$ à chaque point r . Le potentiel d'échange et de corrélation V_{XC} est obtenu à partir de l'équation :

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

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow]dr^3 \quad (I.17)$$

I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de la densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Afin de tenir compte de la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [10]. Donc, l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r) |] dr^3 \quad (I.18)$$

$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r) |]$: Représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

I.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent). On 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 $V_{eff}(\rho^{in})$ 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'arrête, 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), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique ρ^{out} auto-cohérente.

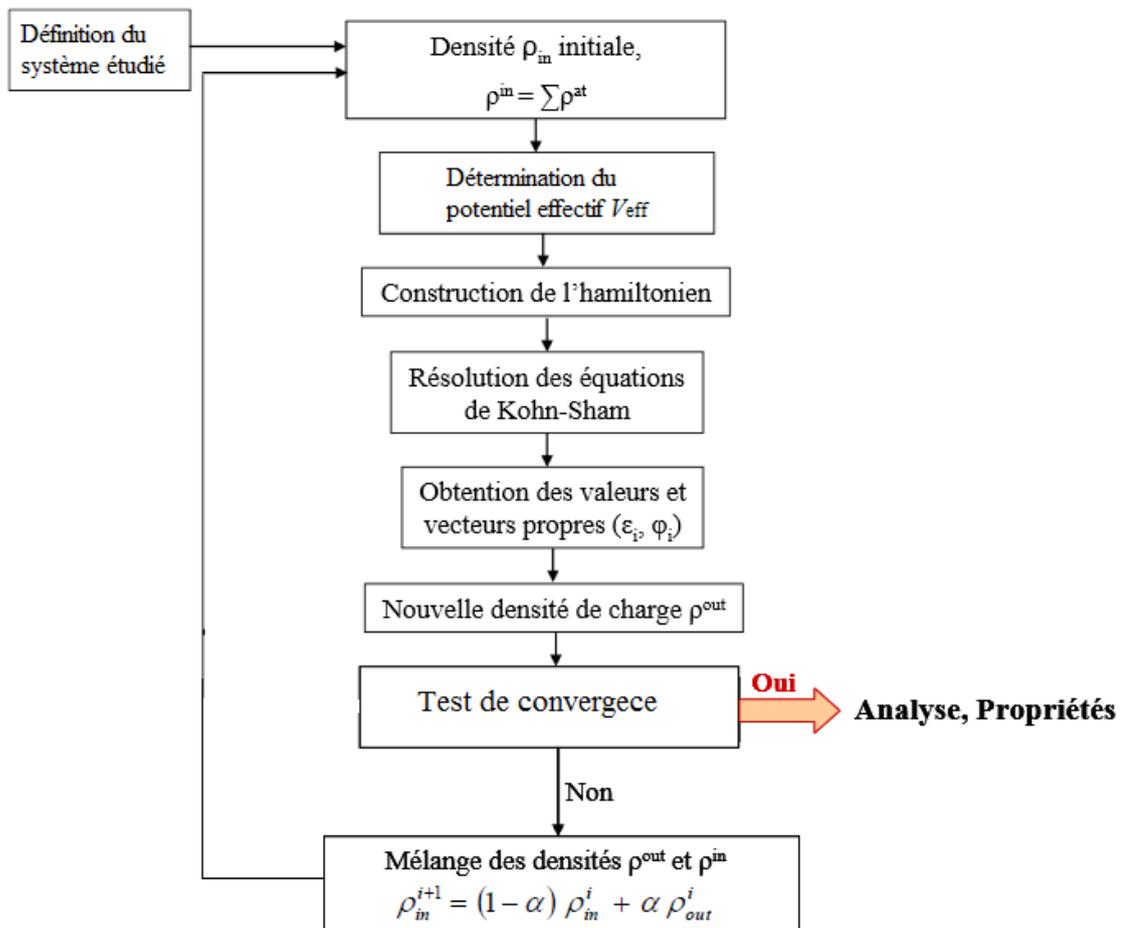


Figure I.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136(1964) B864.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [4] M. Born. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, August 6, (2004).
- [6] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, J. Molec. Struct.,762 (2006) 1.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., 23 (1927) 542.
- [8] E.Z. Fermi, Phys., 48 (1928) 73.
- [9] P.G. Jambrina and J. Aldegonde, “InComputer Aided Chemical Engineering”, (2016).
- [10] R. G. Parr and W. Yang., “Density-Functional Theory Of Atoms And Molecules”, Oxford University Press, (1989).

Chapitre II

Méthode de calcul

FP-LMTO

Chapitre II

II.1 Introduction

Il existe plusieurs approches pour calculer des propriétés des solides. Leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon autocohérente. Cependant, leurs points de différence apparaissent dans le choix de la base, la façon de représentation du potentiel et des orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham et la méthode mathématique utilisée pour résoudre l'équation à un électron. En ce qui concerne les fonctions de base, on peut retrouver des ondes planes, des orbitales sphériques, gaussienne ou de type Slater. Par contre pour le potentiel, on retrouve l'approximation des sphères atomiques (ASA), approximation des orbitales sphériques, pseudo potentiel ou potentiel total. 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.

Dans cette partie, nous présentons la méthode FP-LMTO (Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) que nous avons utilisée dans nos calculs.

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

La méthode linéaire de l'orbitale Muffin-Tin (LMTO) a été développée par Anderson en 1975 [5], cette méthode est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Le raisonnement de cette approche est de fournir une interprétation satisfaisante de la structure électronique des matériaux en termes de bases minimales des orbitales. Elle est basée sur l'approximation Muffin-Tin où le potentiel utilisé est sphérique à l'intérieur de la sphère MT et les fonctions d'ondes sont des combinaisons linéaires de la fonction radiale et sa dérivée. Dans cette méthode, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle ne sont pas

exprimées par la superposition des ondes planes mais sont approximées en une superposition des ondes sphériques centrées dans différents atomes. Les fonctions d'ondes à l'intérieur et à l'extérieur des sphères MT sont liées par des conditions similaires à celles de la méthode APW. Cependant, même si cela est fait avec rigueur, ces ondes sphériques ne font pas une bonne base à l'extérieur des sphères.

Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation de la fonction de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début.

II.2.1. Approximation Muffin-Tins (MTA)

L'approximation Muffin-Tin a été proposée pour la première fois par Slater [4], elle consiste à diviser le cristal en deux régions :

1. Région des sphères Muffin-Tin dans laquelle le potentiel à une symétrie sphérique.
2. Région des zones interstitielle dans laquelle le potentiel est lisse (Figure II.1).

Le potentiel total de Muffin-Tin s'écrit alors :

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

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.

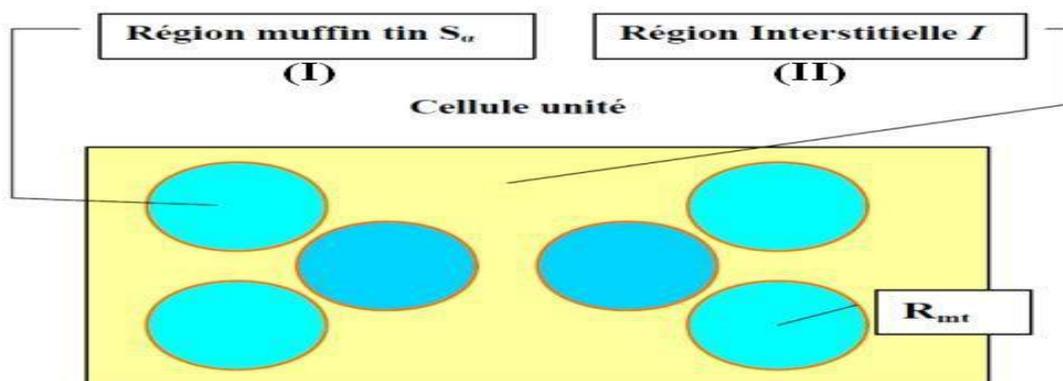


Figure II.1: Division d'une cellule unité en une région Muffin-Tin (I) et une région interstitielle (II).

II.2. 2. Instructions de base

On suppose que l'espace cristallin soit divisé en sphères d'atomes centrés et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{\tau L}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II. 2})$$

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{\tau L}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (\text{II. 3})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{KL})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II. 4})$$

$$\psi_{K\lambda}(r) = \sum_{LK\tau} A_{LKX}^{K\lambda} \chi_{LK\tau}^K(r) \quad (\text{II. 5})$$

Et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{LK\tau} \langle \chi_{L'K'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{LK\tau}^k \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{L'K'\tau'}^k | \chi_{LK\tau}^k \rangle A_{LKX}^{K\lambda} = 0 \quad (\text{II. 6})$$

II.2.3 Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères Muffin-Tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel, multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie, prises à un certain niveau d'énergie ϵ_p . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de

Helmholtz $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$, avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$.

La stratégie générale réside dans l'inclusion des termes du potentiel total (FP) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformées de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding.

De ce fait, la technique LMTO est développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier [6]. Les ondes planes partielles ou orbitales Muffin-Tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{LK\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{LK\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

$\Phi_{LK\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_V et Φ_V avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.2.4 Sphères Muffin-Tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\begin{aligned} \chi_{LK\tau}^K(r) &= \sum_R e^{ikR} \chi_{LK\tau}(r - R - \tau) \\ &= \Phi_{LK\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lx\tau}(r - R - \tau) \end{aligned} \quad (\text{II. 8})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'K\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^K(K) \quad (\text{II. 9})$$

Pour que les constantes de la structure $S_{L'l\tau'L\tau}^K$ se stabilisent, et la valeur de $\gamma_{l\tau'} = \frac{1}{sr(2l+1)}$ on obtient :

$$\chi_{LK\tau}^K(r_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'K\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l\tau'}S_{L'l\tau'L\tau}^K(K) \quad (\text{II. 10})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :

$J_{LK\tau}(r_{\tau'}) \rightarrow \Phi_{LK\tau}^J(r_{\tau})$, où $\Phi_{LK\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de Φ_v et Φ'_v avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{LK\tau}^K(r_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'K\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l\tau'}S_{L'l\tau'L\tau}^K(K) \quad (\text{II. 11})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \Phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \Phi'_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II. 12})$$

$$\Phi_{LK\tau}^{\tau}(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \Phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \Phi'_{LK\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II. 13})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\Phi'_{lvk\tau}H_{lk\tau}\} \quad (\text{II. 14})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\Phi_{lvk\tau}H_{lk\tau}\} \quad (\text{II. 15})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\Phi'_{lvk\tau}H_{lk\tau}\} \quad (\text{II. 16})$$

$$a_{lk\tau}^J = -W\{\Phi_{lvk\tau}H_{lk\tau}\} \quad (\text{II. 17})$$

Avec $W_{fg} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficients $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec les propriétés d'orthonormalisation qui sont :

$$\int_0^{s\tau} \Phi_{lvk\tau}^2(r)r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W\{\Phi_{lvk\tau}, \Phi_{lvk\tau}\} = 1 \quad (\text{II. 18})$$

$$\int_0^{s\tau} \Phi'_{lvk\tau}(r_{\tau}), \Phi_{lvk\tau}(r_{\tau})r_{\tau}^2 dr_{\tau} = 0 \quad (\text{II. 19})$$

II.3 Méthode FP-LMTO (Full Potential Linearized Muffin-Tin Orbitals)

La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (FP-LMTO), est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [6, 7], pour un système électronique dans le domaine de la matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

II.3.1 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

Les fonctions lisses de Hankel [8] sont définies de la manière suivante : La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r) = e^{-kr}/r$, où k définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r = |r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II. 20})$$

Où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative.

Ainsi, la valeur $(\Delta + \varepsilon)$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r = 0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $(\Delta + \varepsilon)$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = 4\pi g_0 \quad (\text{II. 21})$$

Une normalisation convenable est donnée par la fonction $g_0(r) = C \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{R_{sm}^2}\right)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r pour $r \rightarrow 0$ (Figure II.2).

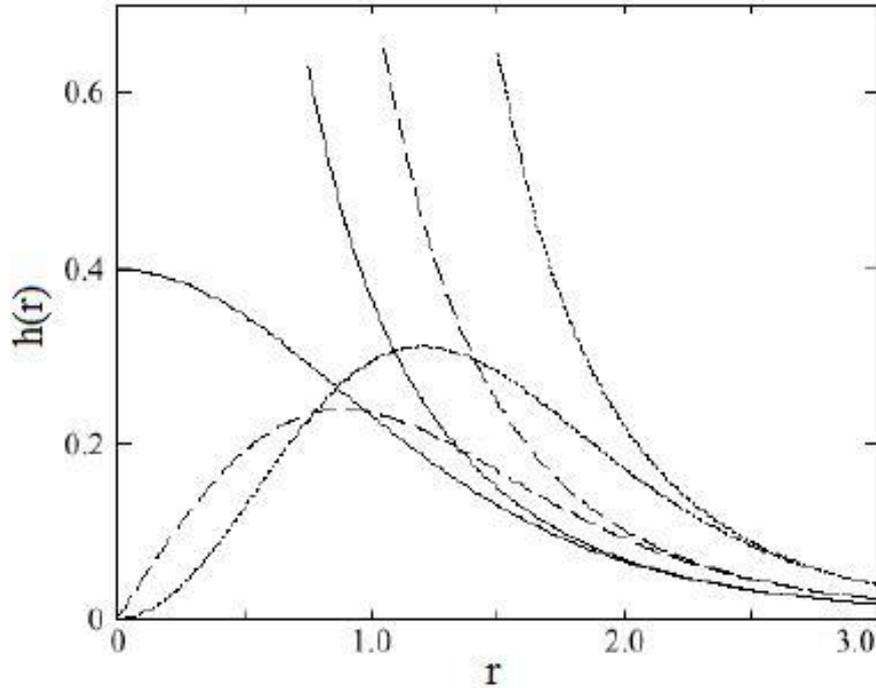


Figure II.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standards et lisses.

Les fonctions lisses de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $y_L(-\nabla)$, défini comme suit: Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = \frac{1}{r} Y_L$ est un polynôme en x , y et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x, \partial_y$ et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite. En l'appliquant aussi à $g_0(r)$, il donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II. 22})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [9].

II.3.2 Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO

Comme toute méthode de calcul, la méthode FP-LMTO possède des avantages et des inconvénients.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme Muffin-Tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- L'inconvénient principal de cette méthode est la complexité de l'approche qui doit être soulignée, en plus du plus grand effort de l'exécution.

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] J. P. Perdew, A. Zunge. Phys. Rev., B 23 (1981) 5048.
- [7] J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” Solid State Physics, 54 (2000) 1-218.
- [8] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, P.C. Schmidt, J. Math. Phys. 39 (1998) 3393.
- [9] S. R. White, G.E. Margues and L. J. Sham, Sci. Technol., 21 (1982) 544.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Chapitre III

III.1 Introduction

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils sont constitués de l'association des atomes des colonnes II et VI du tableau périodique des éléments chimiques. Ils ont, en général, une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2eV.

Les semi-conducteurs du groupe II-VI sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance, tels que les organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. Ils sont aussi exploités en tant que matériaux pour la spintronique. Ceci est dû à leur comportement semi-métallique ferromagnétique, résultant de leur dopage avec des impuretés magnétiques dans une configuration de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

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

III.2 Etat de l'art

Parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI, le sulfure de cadmium (CdS), qui fait l'objet du présent travail. C'est un semi-conducteur de type n et à gap direct. C'est un matériau relativement facile à déposer en couches minces [1]. Il a des applications potentielles pour 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 [2]. En plus, il est utilisé dans la production des matériaux d'écran laser, des téléviseurs de projection en couleur, des détecteurs de radiations nucléaires [3], des

transistors à couches minces, des détecteurs optiques, des photo-catalyseurs [4], des matériaux optiques non linéaires [5], et des mémoires magnéto-optique et non-volatile [6].

III.2.1 Propriétés physiques de CdS

III.2.1.1 Structure cristalline

Le CdS peut exister sous trois structures cristallines différentes: la phase cubique B3 (zinc blende) (Fig. III-1.a) et la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite) (Fig. III-1.b) qui sont stables et la phase rocksalt (sel en pierre) qui est métastable [7]. 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 [8].

Dans nos calculs, nous nous sommes intéressés par la phase zinc blende qui est la structure de base des semi-conducteurs constituant les dispositifs électroniques tels le silicium et le germanium. La structure zinc blende est composée de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube (Fig. III-1.a). A chaque nœud, deux atomes Cd (II) et S(VI) sont associés.

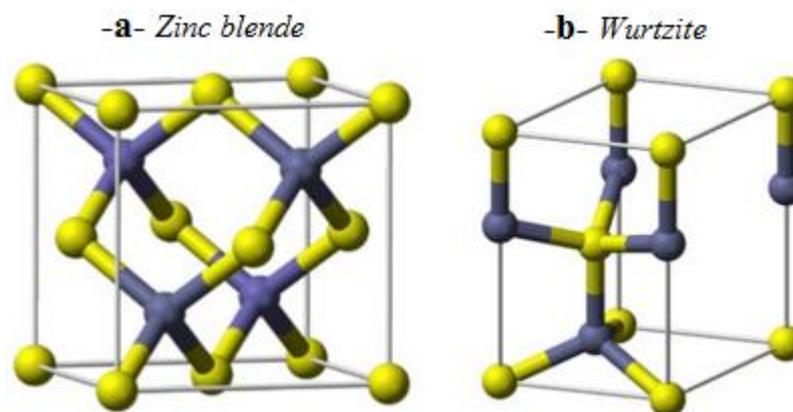


Figure III. 1: Représentation schématique des structures cristallographiques du CdS, montrant l'environnement tétraédrique (Td) dans les deux phases :
a) Zinc blende et b) Wurtzite.

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

Pour une structure zinc blende, cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Fig.III.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie et des lignes.

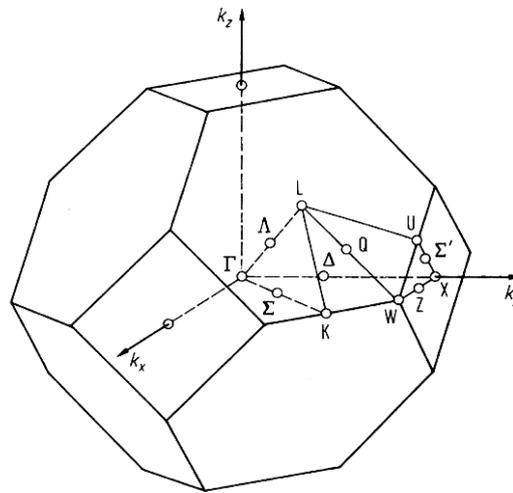


Figure III.2 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

III.2.1.2 Structure de bandes

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie est $E_g = 2.42$ eV [9]. Sa bande de conduction 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 III.3.

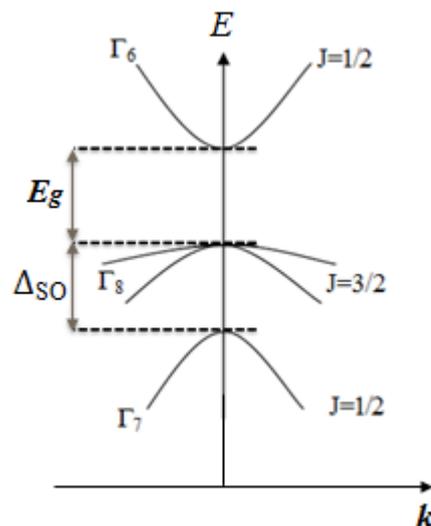


Figure III.3 : Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin.

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 . Γ_6 représente la bande de conduction vide qui est deux fois dégénérée. Elle est formée de fonctions d'onde de symétrie sphérique Γ_6 et possède un moment cinétique total $J = 1/2$. La bande de valence, formée d'orbitales de symétrie Γ_8 , est quatre fois dégénérée et possède un moment cinétique total $J = 3/2$. Le quadruplet 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 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.

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

Tableau III.1 : Quelques grandeurs physiques du CdS à 300 K [9].

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

III.3 Détails de calculs

Les calculs effectués sont basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Langreth-Mehl [10], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11], en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code « LM suite 7 » [12].

Les configurations électroniques du cadmium (Cd), du soufre (S), du cobalt (Co), du fer (Fe) et du manganèse (Mn) sont les suivantes :

Cd : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$, S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$, Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, Mn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

Les états de valence sont considérés comme suit :

Cd : $4d^{10} 5s^2$, S : $3s^2 3p^4$, Co : $3d^7 4s^2$, Fe : $3d^6 4s^2$, Mn : $3d^5 4s^2$.

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

III.3.1 Tests de convergence

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

Les 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. Puis, pour chacune de ses valeurs, on calcule l'énergie totale du système qui sera représentée, par la suite, en fonction de ces valeurs (figure III.4.a). 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. Pour chacune de ses valeurs, on calcule l'énergie totale puis on trace la courbe illustrée sur la figure III.4.b, 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.

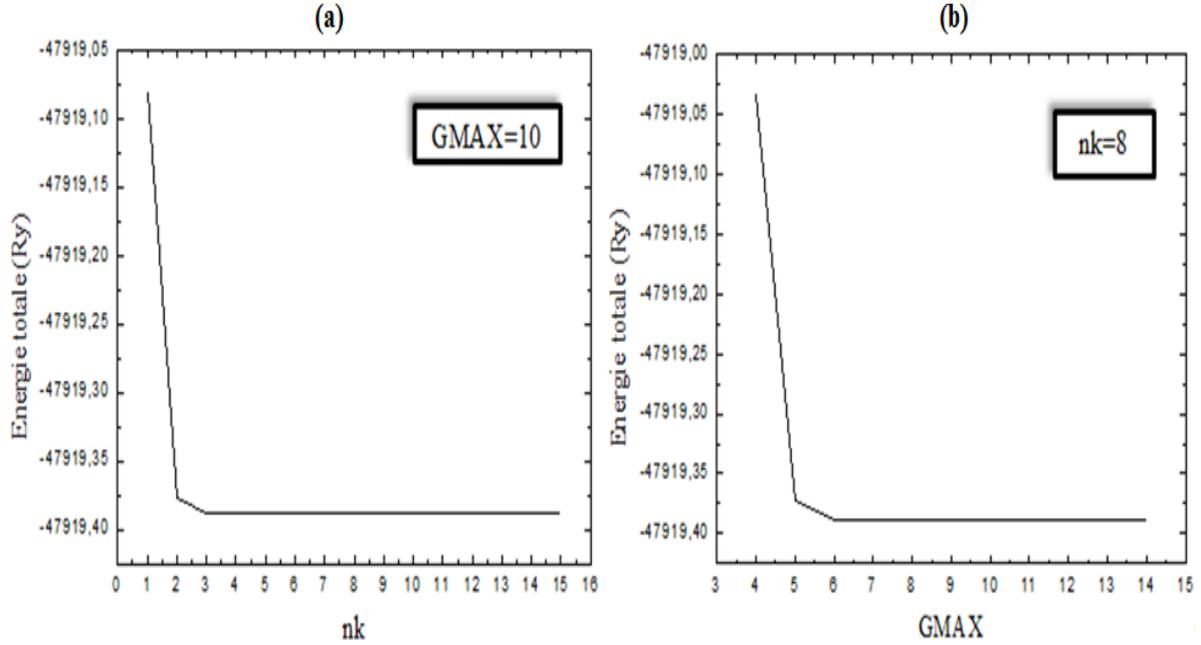


Figure III.4 : Evolution de l'énergie totale en fonction (a) du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX, (b) de GMAX pour une valeur fixe de nk.

III.3.2 Etude du semi-conductrice hôte (CdS)

III.3.2.1 Propriétés structurales

La première étape du calcul consiste à 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' . On commence donc par le calcul de l'énergie totale, d'une façon auto-cohérente, pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a (on prend des valeurs de a au voisinage de la valeur expérimentale a_{exp} (5.83 Å) [13]). Ensuite nous interpolons ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [14] :

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

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 :

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

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

La figure III.5 montre la variation de l'énergie totale du CdS, en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc blende. Les résultats obtenus pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont reportés dans le tableau III.2. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également d'autres résultats théoriques [15, 16] et expérimentaux [17-19] relatifs au CdS.

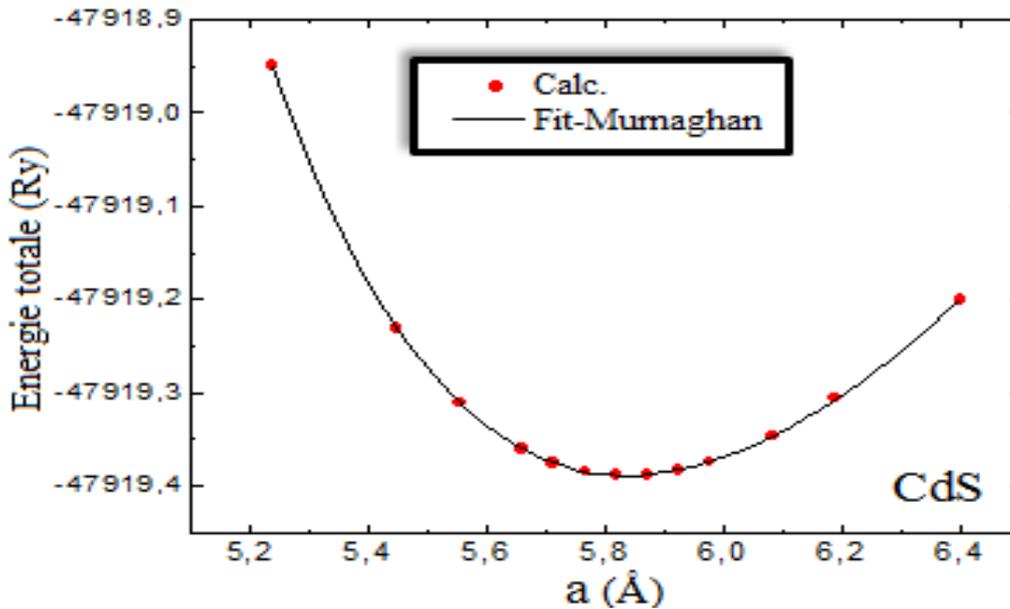


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS pur.

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 :

$$E_{coh} = \sum_i E_i^{atom} - E_{tot}^{bulk} \quad (\text{III. 4})$$

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.

Tableau III.2 : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 et l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) du CdS à l'équilibre.

CdS	a_0 (Å)		B_0 (GPa)	B'_0	E_{coh} (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. [15], ^b Ref. [16], ^c Ref. [17], ^d Ref. [18], ^e Ref. [19].

Le tableau III.2 montre que l'énergie de cohésion (5.93 eV) est surestimée (de 3.31 %) par rapport à la valeur expérimentale (5.74 eV). Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

III.3.2.2 Structure de bandes d'énergie

Nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du composé binaire CdS le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La courbe obtenue est illustrée sur la figure (III.6). On note que le CdS, dans la structure zinc blende, possède un gap direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . La valeur du gap d'énergie que nous avons calculée est reportée dans le tableau III.3, comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. Elle est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est largement sous-estimée comparée avec la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [20].

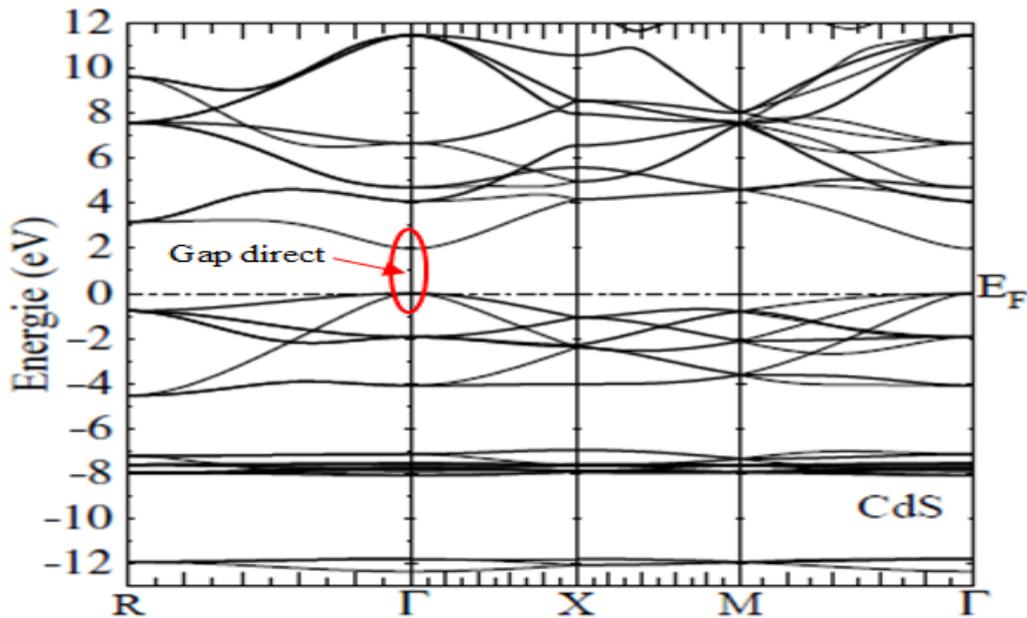


Figure III.6 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Tableau III.3 : 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

^aRef. [15], ^f Ref. [21], ^g Ref. [22], ^h Ref.[9].

III.3.2.3 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie. Elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

La figure III.7 présente les densités d'états totale et partielle du composé CdS. D'après cette figure, on distingue quatre régions séparées par des bandes interdites, dont l'une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F . La région la plus profonde de la bande de valence est

dominée par les états s du soufre (S) avec une faible contribution des états d du cadmium (Cd). 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 (0 eV), la figure III.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.

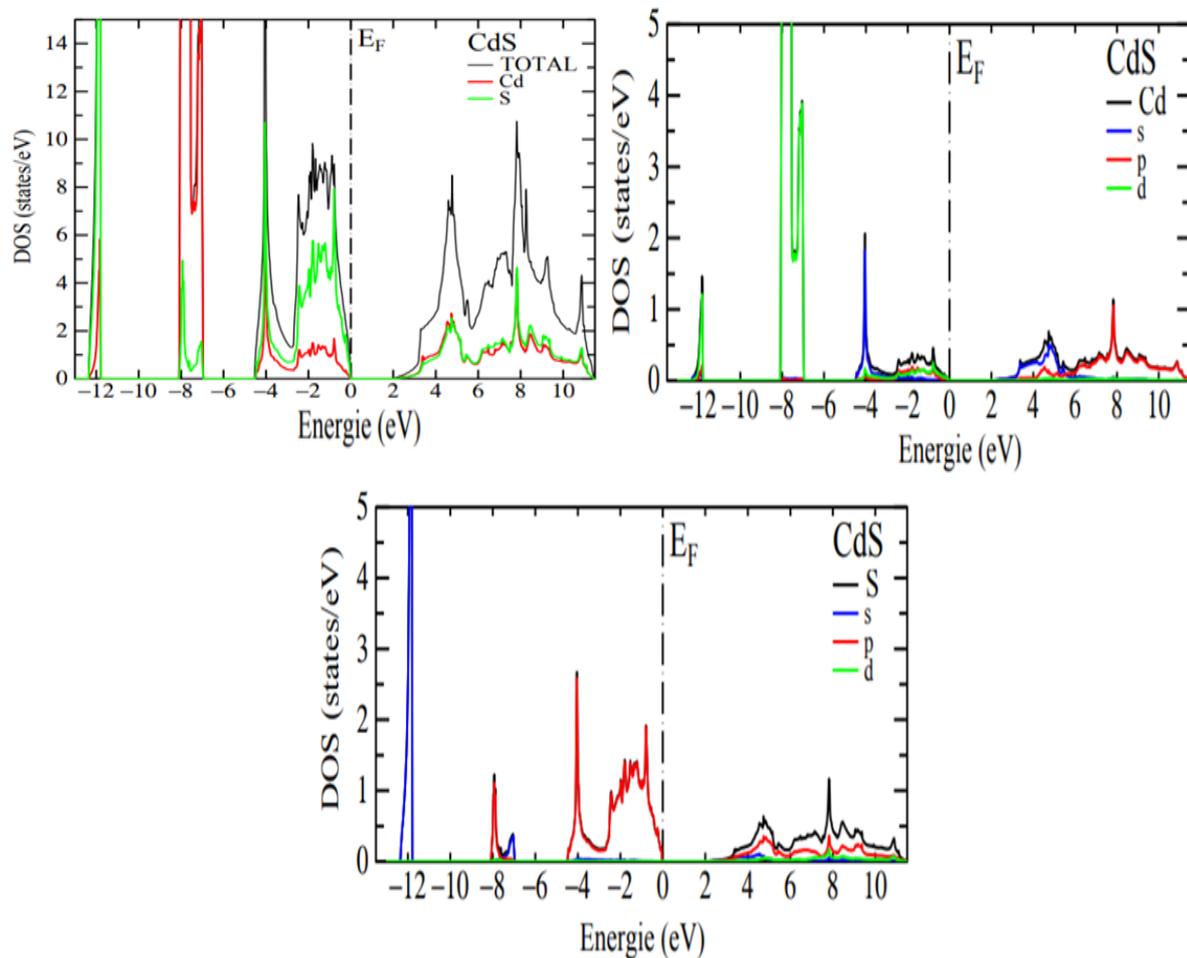


Figure III.7 : Densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zinc blende.

III.3.3 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn)

Pour simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn), on a utilisé une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de CdS dans la phase zinc blende, contenant huit atomes, puis on a remplacé un seul atome de Cd sur le site vertex, par un atome dopant. Dans ces conditions, toutes nos structures simulées ont une structure cubique avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (N°. 215).

III.3.3.1 Propriétés structurales

La figure (III.8) représente les variations de l'énergie totale de nos composés en fonction des paramètres de réseau. L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental ainsi que les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée comparées aux valeurs expérimentales, et théoriques des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn) sont rassemblés dans le tableau III.4.

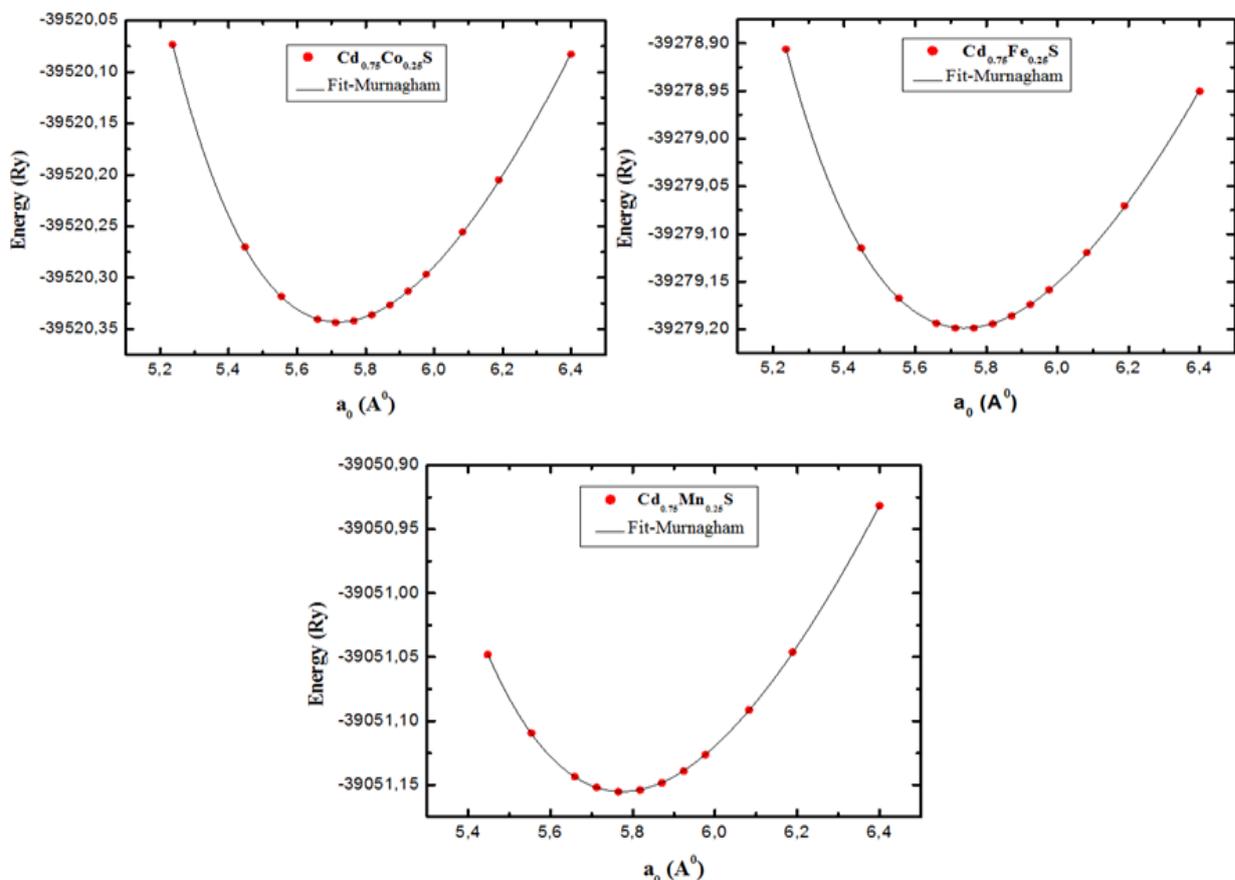


Figure III.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn).

Tableau III.4 : Paramètres de réseau a_0 (Å), modules de compressibilité B_0 (GPa) et leurs dérivées B'_0 des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn), 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	-	68.431	73.1113 ⁱ	-	4.687	4.4943 ⁱ	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	5.7381	5.739 ^j	-	67.807	68.95 ^j	-	4.606	4.465 ^j	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$	5.7740	-	-	67.124	-	-	4.712	-	-

ⁱ Ref. [23], ^j Ref. [15].

Le tableau III.4 montre clairement que les valeurs du paramètre de réseau des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn) sont plus petites, tandis que celles du module de compressibilité sont plus grandes que celles du CdS pur (voir Tableau III.2). Ceci est certainement dû à la substitution des éléments magnétiques Co, Fe et Mn de rayons ioniques 0.73 Å, 0.76 Å et 0.75 Å, respectivement, à la place de l'atome Cd de rayon ionique 0.97 Å, dans la maille du CdS. De ce fait, l'introduction des impuretés magnétiques dans la maille CdS augmente sa dureté.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.4, nous pouvons dire globalement que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la stabilité des dopants Co, Fe et Mn dans nos composés, nous avons calculé l'énergie de cohésion E_{coh} donnée par l'équation III.4 et l'énergie de formation E_f exprimée selon la formule suivante:

$$E_f = E_{tot} - E_{pur} + n(E_{atom}^A - E_{atom}^B) \quad (\text{III.5})$$

où E_{tot} est l'énergie totale de la supercellule contenant $n\text{Cd}$ atomes remplacés par X (X = Co, Fe ou Mn) 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/Fe/Mn à l'état libre.

Les valeurs négatives des énergies de formation, affichées dans le tableau III.5, semblent indiquer que nos composés peuvent être réalisés expérimentalement.

Tableau III.5 : Energies de cohésion E_{coh} (eV) et de formation E_f (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn), calculées à l'équilibre.

Composé	E_{coh} (eV)		E_f (eV)
	Noscal.	Th.	
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	2.124	-	-4.742
$Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$	6.740	6.53 ^j	-3.213
$Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$	6.647	-	-2.840

^j Ref. [15].

III.3.3.2. Structures de bandes d'énergie

La figure III.9 montre les structures de bandes d'énergie des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn). Il est clair, à partir de cette figure, qu'un grand échange de splitting existe 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, Fe et Mn de métaux de transition, dans le semi-conductrice hôte CdS, peut conduire à un ordre magnétique dans les différents composés.

Selon la figure III.9, le spin majoritaire des composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ conserve le comportement semi-conducteur, tandis que les états du spin minoritaire traversent le niveau de Fermi et montrent un caractère métallique. Cependant, les bandes d'énergie du composé $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$ ont un comportement semi-conducteur que ce soit pour le spin majoritaire ou le spin minoritaire. Ceci est justifié par la présence d'un gap dans les deux cas du spin. Ainsi, les composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ ont un comportement semi-métallique HM (HM : Half Metallic), tandis que le composé $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$ conserve son caractère semi-conducteur.

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn) 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.

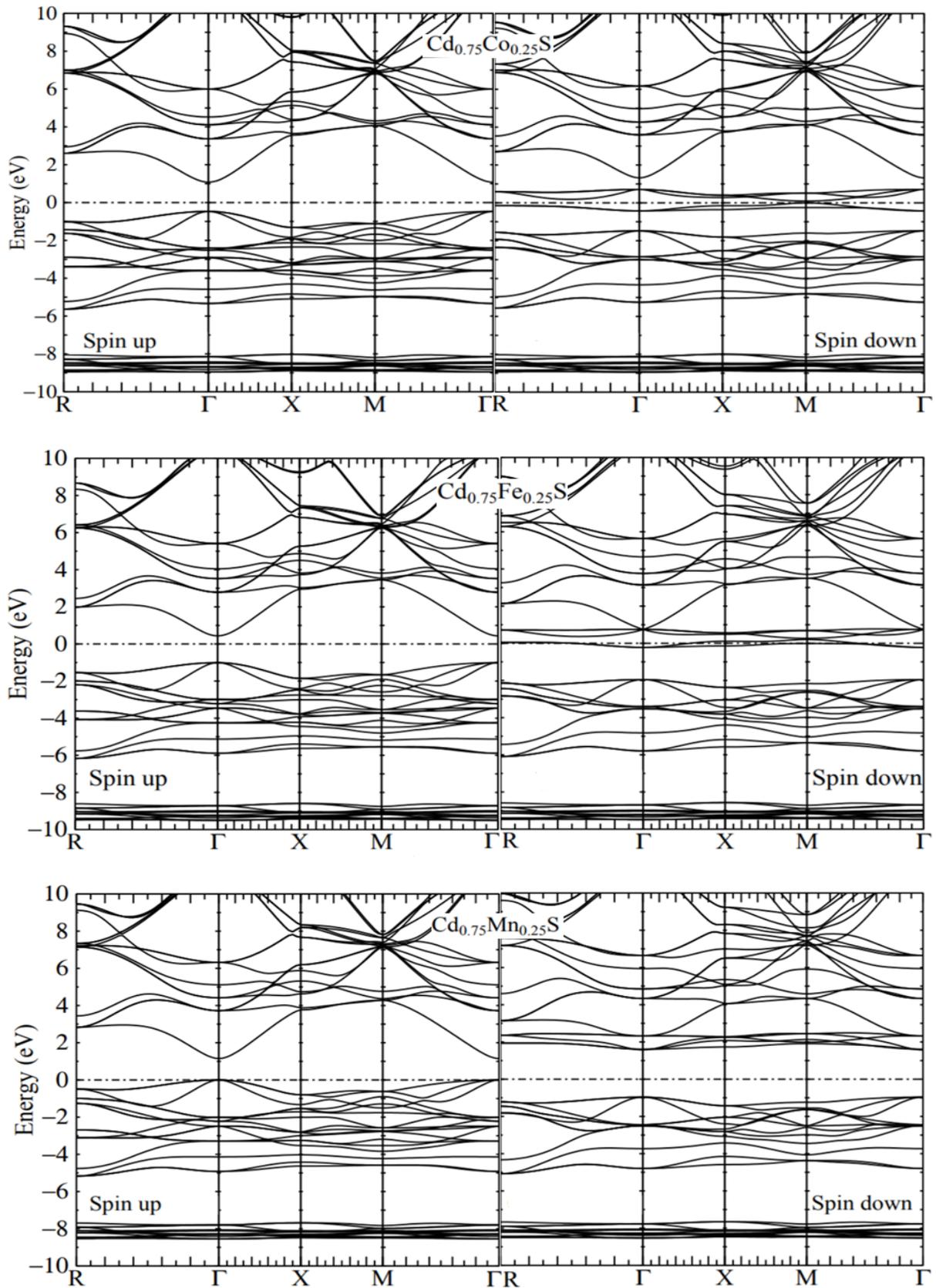


Figure III.9 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn).

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 III.6, que les deux composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ ont des valeurs du gap HM assez rapprochées ce qui indique qu'ils ont le même potentiel d'être utilisés dans des dispositifs spintroniques.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ sont également reportées dans le tableau III.6 et sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature.

Tableau III.6 : Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et des gaps semi-métalliques G^{HM} (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn).

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)		G^{HM} (eV)	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$Cd_{0.75}Co_{0.25}S$	1.54	1.1 ⁱ	0.47	-
$Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$	1.44	1.49 ^j	0.43	0.43 ^j
$Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$	2.54	-	-	-

ⁱ Ref. [23], ^j Ref. [15].

III.3.3.3. Densités d'états électroniques (DOS)

Les figures III.10, III.11 et III.12 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Co, Fe, Mn). Il est clair que les deux composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ sont semi-métalliques, tandis que le composé $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$ est un semi-conducteur magnétique. De plus, ces figures montrent que la partie inférieure de la bande de valence, située à ~ -8.5 eV, est principalement constituée des états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*p* et des états S-*s*. Encore, la partie intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.62 eV et -3.85 eV provient des états S-*p* et Cd-*s*. La partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie comprise entre -3.85 eV et 0 eV, est dominée par les états *d* des métaux de transition Co, Fe et Mn, pour les composés $Cd_{0.75}Co_{0.25}S$, $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Mn_{0.25}S$,

respectivement, et les états S-*p*. La partie inférieure de BC de spin minoritaire est occupée par tous les états Co/Fe/Mn-3*d* avec une petite contribution des états S-*p*.

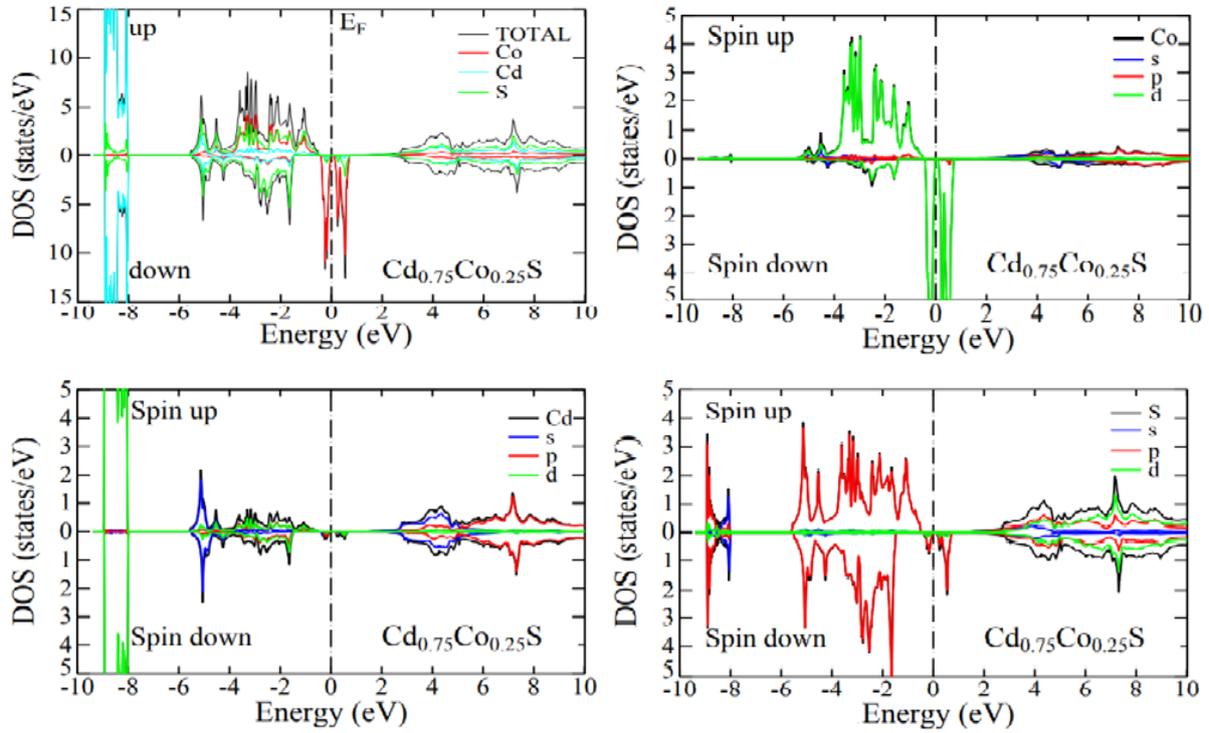


Figure III.10 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$.

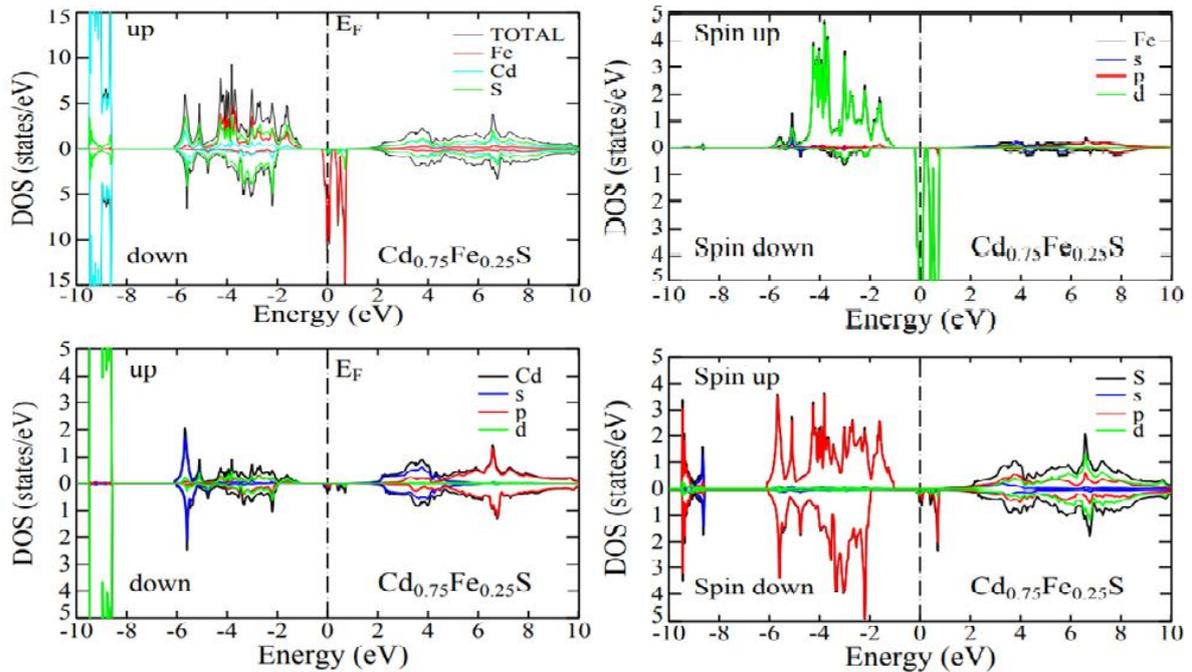


Figure III.11 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

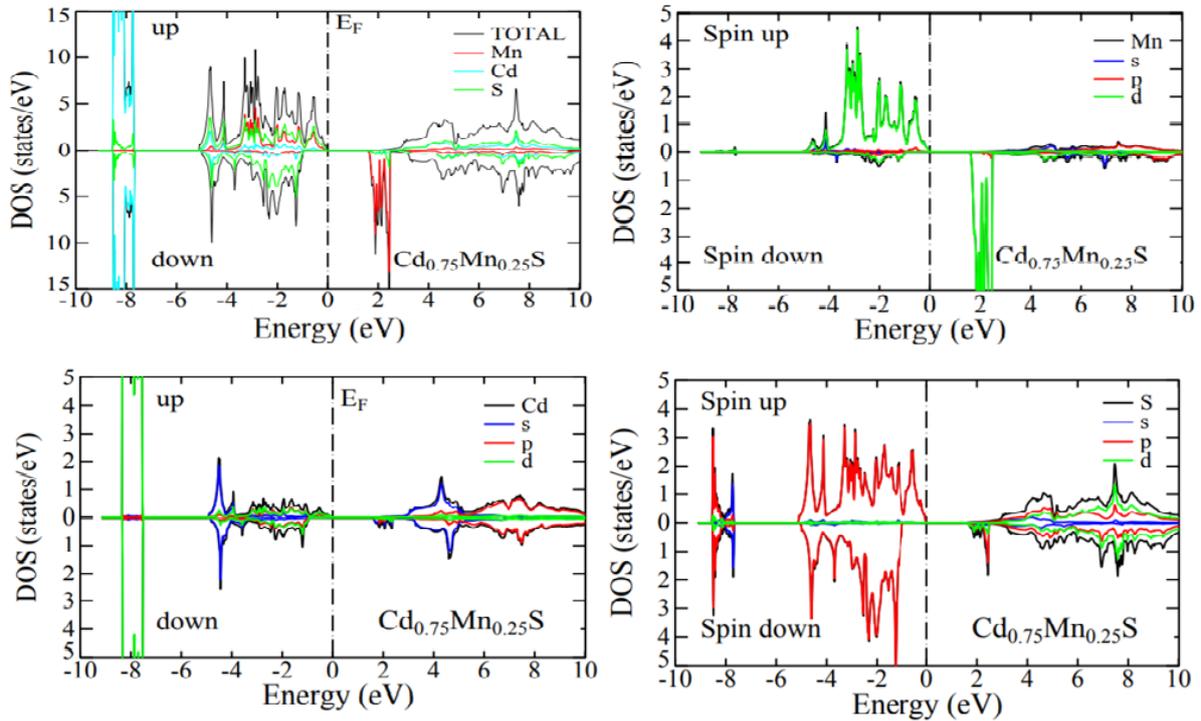


Figure III.12 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$.

III.3.3.4. Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux calculés pour les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn) sont reportés dans le tableau III.7. On peut voir que ces composés ont des moments totaux de valeurs 3, 4 et 5 μ_B par atome de Co, Fe et Mn, respectivement.

D'autre part, l'hybridation entre les états S-p et les états Co/Fe/Mn-d réduit les valeurs des moments magnétiques des atomes Co, Fe et Mn 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/Fe/Mn 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, Fe et Mn sont occupés, tandis que les états de spin minoritaire sont partiellement occupés dans le cas des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et complètement vides dans le cas du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$. 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/Fe/Mn pour les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn). 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.

Tableau III.7 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{Tot} (μ_{B}), moments magnétiques atomiques des éléments Co, Fe, Mn, Cd et S $m(\mu_{\text{B}})$ des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn).

Composé	M^{Tot} (μ_{B})		m^{MT} (μ_{B})		m^{Cd} (μ_{B})		m^{S} (μ_{B})	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	3.00000	3.000 ⁱ	2.51046	2.333 ⁱ	0.00551	0.0181 ⁱ	0.11062	0.0926 ⁱ
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	4.00000	4.000 ^j	3.62398	3.62471 ^j	0.00354	0.00339 ^j	0.09110	0.08957 ^j
$\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$	5.00000	-	4.72492	-	-0.0070	-	0.00203	-

ⁱ Ref. [23], ^j Ref. [15].

III.4 Conclusion

L'étude ab-initio du CdS pur et dopé au cobalt, au fer et au manganèse 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.

Les structures électroniques des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ montrent clairement leur caractère semi-métallique ferromagnétique et les moments magnétiques entiers, calculés par supercellule, proviennent en grande majorité des atomes Co et Fe, respectivement, avec une faible contribution des atomes Cd et S. La structure électronique du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ montre qu'il est un semi-conducteur magnétique.

L'hybridation $p-d$ entre les états Co/Fe/Mn- d et les états S- p réduit les moments magnétiques de Co/Fe/Mn de leurs valeurs de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques de Cd et de S.

Bibliographie

- [1] H.M.D. Smith, High Performance Pigments, Eds; Wiley-VCH.ISBN 3527302043, (2002).
- [2] V. Ruxandra, S. Antohe, J. Appl. Phys. 84 (1998) 727.
- [3] B. Su, K.L. Choy, Thin Solid Films 361 (2000) 102.
- [4] S. Aksua, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yilmaz, I. Polat, M. Altunbas, M. Turksoy, R. Topkaya, K. Ozdoğan, Mater. Chem. Phys. 130 (2011) 340.
- [5] S.Chandramohan, A. Kanjilal, T. Strache, J.K. Tripathi, S.N. Sarangi, R. Sathyamoorthy, T. Som, Appl. Surf. Sci. 256 (2009) 465.
- [6] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [7] B.O. seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer Verlag, New York 31 (1979) 220.
- [8] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi, J. Sol. Stat. Chem. 33 (1980) 197.
- [9] B.O. seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer-Verlag, New York 31 (1979) 220.
- [10] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. B28 (1983) 1809.
- [11] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functinal Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 30 (1944) 244.
- [15] Ch. Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Mater.324 (2012) 1040.
- [16] Ma. Yandong, Y. Dai, B. Huang, Comput. Mater.Sci. 50 (2011) 1661.
- [17] O. Madelung, Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relation- ships in Science and Technology, vol. 7b, Springer, Berlin, 1982.
- [18] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. Hergert Magerl, Thin Solid Films 517 (2009) 2586.

- [19] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids, the Physics of the Chemical Band*, Standford University, CA, USA, 1989.
- [20] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functinal Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2000.
- [21] F. Boutaina, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices and Microstructures* 46 (2009) 823.
- [22] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftciet, *Physica B*373 (2006) 124.
- [23] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *J. Magn. Magn.Mater.*322 (2010) 3214.
- [24] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun.* 133 (2005) 301.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Co, Fe, Mn) dans la phase zinc blende, en employant la méthode numérique FP-LMTO, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La première étape de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur hôte CdS à travers le calcul de son paramètre de réseau d'équilibre a_0 , son module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 ainsi que son énergie de cohésion E_{coh} . Les résultats obtenus étaient en très bon accord avec ceux théoriques et expérimentaux. En ce qui concerne l'étude des propriétés électroniques, le composé binaire CdS possède un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ qui correspond à des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La valeur calculée du gap d'énergie reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités.

Dans la seconde étape, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$. Nous avons déterminé leurs paramètres de réseau d'équilibre a_0 , leurs modules de compressibilité B_0 et leurs premières dérivées B'_0 ainsi que les énergies de cohésion E_{coh} et de formation E_f . Nous avons trouvé des valeurs négatives des énergies de formation ce qui semble indiquer que nos composés peuvent être réalisés expérimentalement.

L'étude de la structure électronique de ses composés montre que les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ sont ferromagnétiques semi-métalliques. Ce comportement est caractérisé par un caractère semi-conducteur de spin majoritaire et un caractère métallique de spin minoritaire. Le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ est un semi-conducteur magnétique.

Enfin, le calcul de propriétés magnétiques montre que l'hybridation $p-d$ entre les états Co/Fe/ Mn- d et les états S- p réduit le moment magnétique de Co, Fe et Mn, de leur valeur de charge d'espace libre, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques Cd et S. Ainsi, les résultats obtenus nous permettent de dire que les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ sont des candidats potentiels pour des applications en spintronique .