

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

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

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Haoues Narimane

**Etude des Propriétés Structurales, Electroniques et
Magnétiques des Semi-conducteurs Magnétiques Dilués
 $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cu, Ni, V)**

Sous la Direction de : Dr. Yahi Hakima

septembre 2020

Dédicaces

Avant tout, merci *Allah*, qui est toujours présent avec moi dans ma vie.

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donnée la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, ma mère.

A mon père, le héros de ma vie, qui me donne l'aide et me protège.

A mon encadreur, madame Yahi Hakima, et j'espère être comme elle un jour ; patiente, intelligente, gentille.....

A mes chers frères,

à ma chère sœur,

à mes proches amis,

à tous ceux qui me sont chères,

à tous ceux qui m'aiment,

à tous ceux que j'aime,

je dédie ce travail.

♥ *Haoues_Narimane* ♥

Remerciements

Je remercie *Allah*, le tout-puissant, de m'avoir donnée le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Toute mon estime et mes premiers remerciements vont à celle qui a dirigé ce travail, madame Yahi Hakima, Maître de Conférences "A" à l'université de Guelma, d'avoir accepté de m'encadrer et de me proposer un sujet aussi passionnant et intéressant, de sa disponibilité permanente, son aide et son soutien dont je suis particulièrement reconnaissante. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je remercie également tous les membres de jury, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.

J'exprime mes profonds respects et mes reconnaissances à tous les enseignants qui ont attribué à ma formation durant l'année théorique et pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mon oncle, monsieur Mounir Chabane, pour son aide précieuse qu'il m'a apportée pendant mes dernières années. Je n'oublierai pas la vertu de sa présence et de son soutien.

Finalement un grand merci va à mon adorable famille : à mes parents et surtout maman, le trésor de ma vie, pour tous ce qu'ils ont fait pour moi. Je remercie spécialement ma chère sœur Fida, je lui souhaite de tout mon cœur plein de succès durant ses études et de bonheur dans sa vie. Je n'oublierai jamais les deux petits princes, Kenze Eddine et Ouatine Arkane, mes chers frères, que *Dieu* les protège et leur accorde le succès et le bonheur.

Résumé

Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V).

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

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

Les résultats de calculs de structures de bandes d'énergie et de densités d'états (DOS) montrent que les composées $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V) présentent un gap direct au point de haute symétrie Γ . De plus, le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$ présente un comportement métallique, tandis que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ sont semi-métalliques.

L'hybridation $p-d$ entre les états $S-p$ et les états Cu/Ni/V-d réduit le moment magnétique des atomes magnétiques Cu, Ni et V et produit des petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Cd et S.

Mots clés :

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

Abstract

Our work concerns the study of the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Cu, Ni, V).

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

The results obtained from the study of structural properties such as the lattice parameter, a_0 , the compressibility module, B_0 and its derivative, B'_0 , are in good agreement with the available data.

The results of calculations of structures energy bands and densities of states (DOS) show that the $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Cu, Ni, V) compounds have a direct gap at the point of high symmetry Γ . In addition, the $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$ compound exhibits a metallic behavior, while the two $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ compounds are half-metallic.

The p-d hybridization between the S-p states and the Cu/Ni/V-d states reduces the magnetic moment of the magnetic atoms Cu, Ni and V and produces small local magnetic moments on the non-magnetic Cd and S sites.

Keywords:

Diluted magnetic semiconductors, Ab-initio calculations, DFT, Electronic structure, Magnetic properties.

ملخص

الهدف منعملنا هو دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية لأشباه النواقل

المغناطيسية ($SMT_{0.25}Cd_{0.75}$ (MT = Cu, Ni, V)

للقيام بهذا العمل ولإجراء هذه الدراسة ، استخدمنا طريقة مدارات Muffin-Tin الخطية ذات الكمونات الكاملة (FP-LMTO) ، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، بناءً على تقريب التدرج المعمم (GGA).

النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ، a_0 ، ومعامل الانضغاط، B_0 ومشتقته ، B'_0 ، تتوافق بشكل جيد مع المعطيات المتاحة.

تظهر نتائج حسابات أشرطة الطاقة وكثافات الحالات (DOS) أن كل المركبات $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ المدروسة لها شريط طاقة مباشر عند نقطة التناظر العالي Γ . بالإضافة إلى ذلك، يظهر المركب $Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$ سلوكًا معدنيًا ، في حين أن المركبين $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ و $Cd_{0.75}V_{0.25}S$ لهما سلوك نصف معدني.

لاحظنا أيضا ان التهجين p-d بين الحالات s-p و الحالات Cu / Ni / V-d يقلل من العزم المغناطيسي للذرات المغناطيسية Cu و Ni و V وينتج عزوم مغناطيسية محلية صغيرة على المواقع غير المغناطيسية Cd و S.

كلمات البحث:

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

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	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.	7
I.2	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes.	8
I.3	Représentation schématique des structures cristallographiques des semi-conducteurs de type II-VI. a) Zinc blende et b) Wurtzite.	9
I.4	Représentation schématique des deux empilements compacts a) empilement compact ABC et b) empilement compact AB.	10
I.5	Représentation schématique du gap direct dans un semi-conducteur. $E_c(\vec{k})$ et $E_v(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence.	10
I.6	Représentation schématique des sites tétraédriques dans les phases a) zinc blende, b) wurtzite.	12
I.7	Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin.	13
II.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	27
II.2	Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.	28
III.1	Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.	34
III.2	Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX.	36
III.3	Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nk.	36
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.	38
III.5	Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.	39
III.6	Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.	40

III.7	Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V).	42
III.8	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V).	44
III.9	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$.	46
III.10	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$.	48
III.11	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$.	49

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
I.1	Quelques grandeurs physiques du CdS (ZB) à 300 K	15
III.1	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0 du CdS à l'équilibre.	38
III.2	Gap énergétique E_g du CdS.	39
III.3	Paramètres de réseaux 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=Cu, Ni, V), calculés à l'équilibre.	41
III.4	Valeurs calculées des gaps d'énergie $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et des gaps semi-métalliques G^{HM} (eV) des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Ni, V).	45
III.5	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{Tot} (μ_B), moments magnétiques atomiques des éléments Cu, Ni, V, Cd et S (μ_B) des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V).	50

Table des matières

Introduction générale	2
Références	4
Chapitre I: Généralités	5
I.1. Introduction.....	6
I.2. La spintronique.....	6
I.3. Les semi-métaux	7
I.4. Les semi-conducteurs magnétique dilués (DMSs).....	8
I.4.1. Structure cristalline du semi-conducteur hôte.....	9
I.4.2. Structure de bandes d'énergie.....	10
I.4.3. Propriétés magnétiques des DMSs de type II-VI.....	11
I.5. Caractéristiques du CdS.....	11
I.5.1. Structure cristalline.....	11
I.5.2. Structure de bandes.....	13
Références	16
Chapitre II : Approche ab-initio	18
II.1. Introduction.....	19
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.2.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	20
II.2.2. Equations de Kohn -Sham.....	21
II.2.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	23
II.2.3.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	23
II.2.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
II.3.1. Choix d'une base.....	25
II.3.2. Cycle auto-cohérent	26
II.4. Méthode des orbitales Muffin -Tin linéarisées (LMTO)	27

II.4.1. Méthode des Orbitales Muffin -Tin : MTO's.....	28
II.4.2. Linéarisation des orbitales MTO's.....	29
II.4.3. Densité électronique et potentiel effectif.....	31
Références	32
Chapitre III : Résultats et discussion	33
III.1. Introduction.....	34
III.2. Détails de calculs.....	34
III.2.1. Tests de convergence.....	35
III.3. Etude du semi-conductrice hôte (CdS).....	37
III.3.1. Propriétés structurales.....	37
III.3.2. Structure de bandes d'énergie.....	38
III.3.3. Densités d'états électroniques (DOS).....	39
III.4. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cu, Ni, V).....	41
III.4.1. Propriétés structurales.....	41
III.4.2. Structures de bandes d'énergie.....	43
III.4.3. Densités d'états électroniques (DOS).....	45
III.4.4. Propriétés magnétiques.....	50
Références	51
Conclusion générale	53



Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont été menées sur la recherche de nouveaux groupes de semi-conducteurs aux propriétés uniques, dans le but de les employer comme composants spintroniques[1]. Ces semi-conducteurs portent le nom de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs : Diluted Magnetic Semiconductors) [2]. Ce sont des semi-conducteurs ordinaires dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits en substitution pour leur conférer, en plus de leurs propriétés semi-conductrices, des propriétés magnétiques qui leurs seront utiles pour le stockage de l'information [3].

Ainsi, une nouvelle science appelée « spintronique » est née dans le monde de l'électronique [4]. Elle est considérée aujourd'hui comme l'un des importants verrous technologiques, dont l'idée générale consiste à gérer l'information non seulement en utilisant la charge de l'électron, mais aussi son spin, afin de réaliser de nouvelles générations des composants électroniques ou optoélectroniques [5].

Les DMSs jouent un rôle principal et très important, car ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique. En outre, les DMSs présentent des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optique, électronique et magnétique [5].

Le calcul des propriétés physiques des matériaux repose sur l'utilisation de plusieurs techniques qui ont été mises au point au cours de dernières décennies, parmi lesquelles, on trouve en particulier les méthodes ab-initio méthodes de premiers principes. Elles sont devenues un outil de base pour ce type de calcul parce qu'elles permettent la prédiction de nouveaux matériaux en donnant des résultats aussi fiables que ceux des mesures expérimentales.

La plus part des méthodes de calcul sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [6]. C'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. Elle est dite de premier principe

car elle ne fait intervenir qu'un nombre très limité de données d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience.

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

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

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

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

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

Références

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76** (2), (2004) 323.
- [2] J.K. Furdyna, J. App. Phys. 64 (4), (1988) R29.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [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.



Chapitre I
Généralités

I.1. Introduction

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

I.2. La spintronique

La spintronique ou électronique de spin est un domaine de recherche relativement nouveau. Il existe à l'interface de l'électronique et le magnétisme. Il consiste à utiliser non seulement la charge de l'électron pour coder l'information mais aussi son spin qui est totalement négligé en électronique classique. Ceci va permettre de donner lieu à des phénomènes physiques nouveaux et d'offrir des résultats intéressants en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation de l'énergie et de non-volatilité de l'information [1].

La spintronique est née avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par les équipes d'Albert Fert en France [2] et de Peter Grünberg en Allemagne [3]. Ces chercheurs ont mis en évidence l'effet spintronique dans des multicouches composées d'une alternance de couches d'un métal ferromagnétique et d'oxyde isolant dans lesquelles, ils ont observé que la résistance dépende de l'état magnétique des couches ; lorsque les moments des couches sont antiparallèles, la résistance des multicouches est importante et elle devient faible si les moments basculent vers l'état parallèle. Ceci signifie que le phénomène de transport des électrons est étroitement lié à l'orientation de leurs spins.

Parmi les applications de la spintronique, on trouve aussi la magnétorésistance tunnel (TMR) qui ressemble à la magnétorésistance géante, elle a été observée dans les jonctions tunnels [4-6] puis développée par IBM-Almaden [7-9] afin d'augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, pour pouvoir l'utiliser pour le stockage magnétique dans les disques durs d'ordinateurs.

De ce fait, la spintronique permet de développer de nouveaux dispositifs de têtes de lecture dans le but d'augmenter la densité des disques durs des ordinateurs. D'autres applications consistent à fabriquer des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) [10-12], qui ont des caractéristiques très intéressantes alliant à la fois la rapidité et la non-volatilité de l'information même en absence de tension d'alimentation.

I.3. Les semi-métaux

Les semi-métaux sont des matériaux qui présentent une asymétrie de spin égale à 100% à leur niveau de Fermi [13]. C'est un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence ; les électrons de spin majoritaire (ou minoritaire). 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.1). La polarisation P de spin au niveau E_F de Fermi est exprimée par la relation :

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

Où $N^\uparrow(E_F)$ est la densité d'états de spin majoritaire (spin up) au niveau de Fermi et $N^\downarrow(E_F)$ est la densité d'états de spin minoritaire (spin down) au niveau de Fermi.

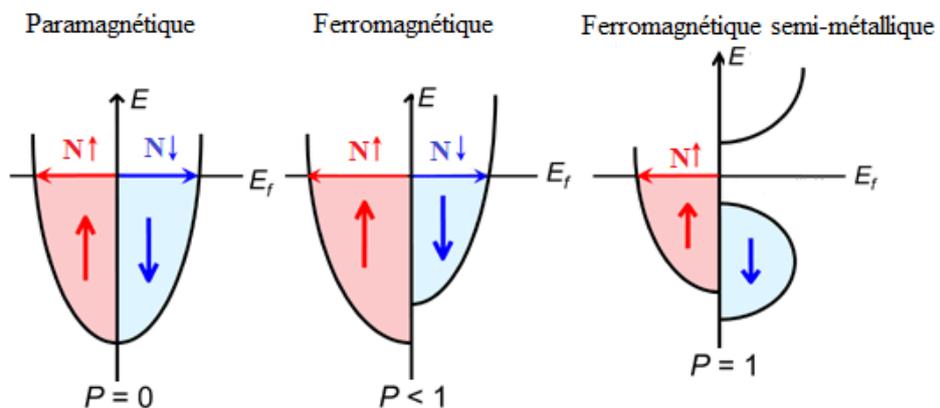


Figure I.1 : Représentation schématique de la densité d'états et de la polarisation en spin d'un semi-métal à l'égard d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique [2].

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

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

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

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des alliages semi-conducteurs dans lesquels, une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques en substitution, c'est-à-dire une fraction x des cations est substituée aléatoirement par des ions magnétiques à couches $3d$ ou $4f$ partiellement remplies. Ils existent sous différents types II-VI, IV, III-V, I-VII (Figure I.2). Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux DMS de la famille II-VI qui font l'objet de notre étude.

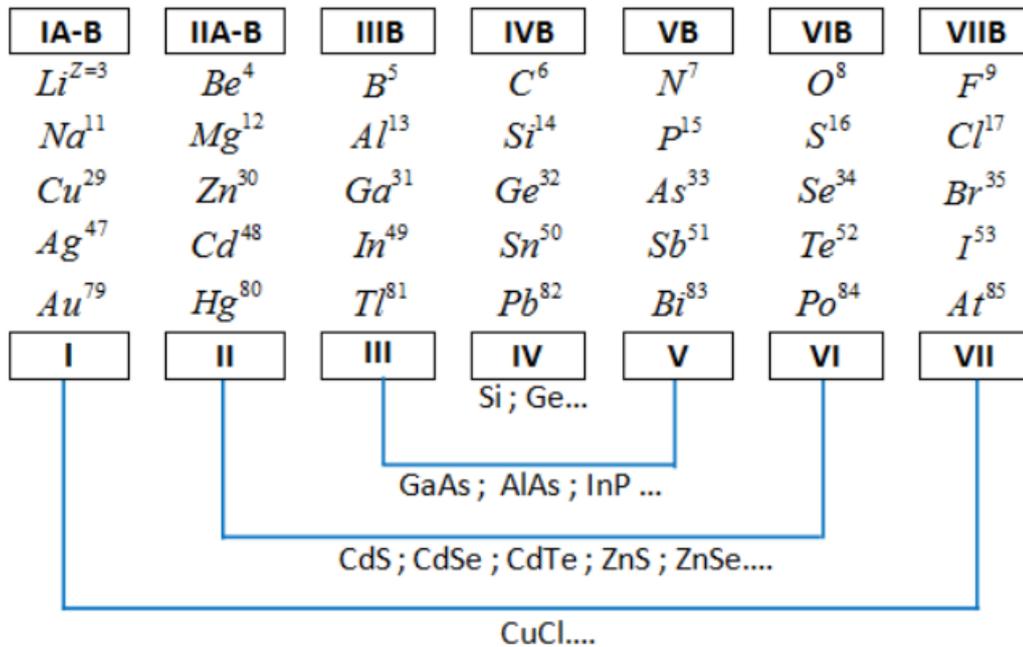


Figure I.2 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes [24].

I.4.1. Structure cristalline du semi-conducteur hôte

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

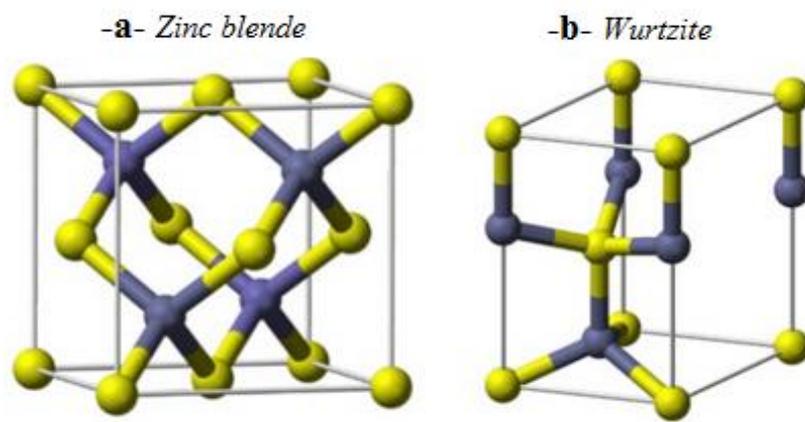


Figure I.3 : Représentation schématique des structures cristallographiques des semi-conducteurs de type II-VI. a) Zinc blende et b) Wurtzite.

La structure zinc blende est formée d'un empilement compact de plans de type ABCABCA..., (Figure I.4.a), tandis que la structure wurtzite est formée d'un empilement compact de plans de type ABABAB...(Figure I.4.b). Les semi-conducteurs qui cristallisent dans la structure zinc blende appartiennent au groupe d'espace $F\bar{4}3m$, tandis que ceux qui cristallisent dans la structure wurtzite appartiennent au groupe d'espace $P63mc$.

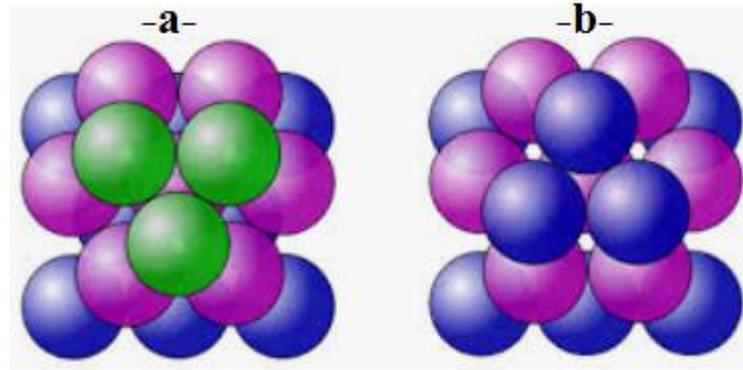


Figure I.4 : Représentation schématique des deux empilements compacts. a) Empilement compact ABC et b) Empilement compact AB.

I.4.2. Structure de bandes d'énergie

Les semi-conducteurs de type II-VI ont généralement un gap direct (> 2 eV), c'est-à-dire, le niveau E_V le plus haut de la bande de valence et le niveau E_C le plus bas de la bande de conduction sont situés au même point Γ de la première zone de Brillouin (Figure I.5).

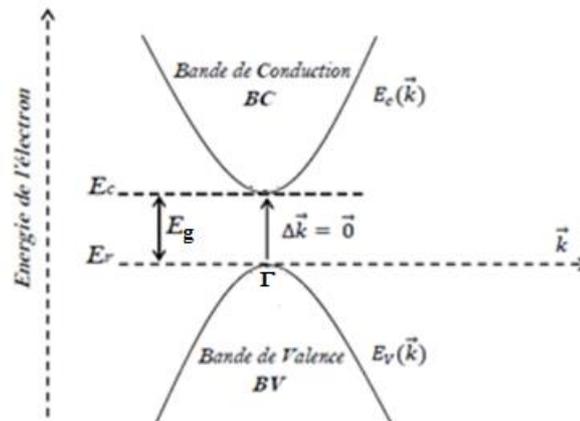


Figure I.5 : Représentation schématique du gap direct dans un semi-conducteur. $E_C(\vec{k})$ et $E_V(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence.

Cette propriété les rend de bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Certains d'entre eux, sont dotés d'une structure cristallographique compatible avec des dispositifs électroniques existants. Ils peuvent ainsi être intégrés en tant que couche

d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. En plus, le grand temps de vie des porteurs polarisés, atteignant les 100 ns, permettait leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres. De ce fait, ils sont très efficaces dans la polarisation et l'injection de spin et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Joignons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux comme l'ajustement de gap et du paramètre de maille en fonction des besoins technologiques.

I.4.3. Propriétés magnétiques des DMSs de type II-VI

Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base des semi-conducteurs II-VI sont très présents dans les recherches sur la spintronique grâce aux propriétés magnétiques intéressantes dont ils disposent. En effet, la présence de moments magnétiques localisés sur les couches incomplètes $3d$ des éléments de transitions, incorporés dans la matrice hôte, est susceptible de créer des couplages entre les électrons $3d$ des ions magnétiques et les électrons des bandes. Par conséquent, ce couplage est responsable du comportement semi-métallique et de la polarisation complète au niveau de Fermi. Cette propriété confère à cette famille de DMS un atout particulièrement appréciable dans l'étude des propriétés électroniques et optiques des hétérostructures semi-conductrices.

Les DMSs à base des semi-conducteurs II-VI permettent également de contrôler indépendamment les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices, car les impuretés magnétiques n'apportent pas de porteurs libres [25].

I.5. Caractéristiques du CdS

I.5.1. Structure cristalline

Le sulfure de cadmium (CdS) se cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite). Cependant, il peut être synthétisé dans la phase cubique à faces centrées B3 (zinc blende), lorsqu'il est élaboré à hautes températures ou déposé sur certains substrats de symétrie cubique [26, 27]. 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 [28]. L'application d'une grande pression

hydrostatique au CdS de structure wurtzite, le transforme en phase NaCl B1 (rocksalt) qui est métastable [29].

La structure zinc blende, 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 à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre du quart ($1/4$) de la diagonale du cube. Le taux de compacité de la structure zinc blende est de l'ordre de 0.34 ; ce qui fait d'elle une structure ouverte, d'où la possibilité d'introduire d'atomes légers.

La structure wurtzite, de paramètres de maille $a = 4.135 \text{ \AA}$ et $c = 6.74 \text{ \AA}$, appartient au groupe d'espace $P63mc$ (N^0 186) et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts, décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{3}{4}c$.

Dans les deux phases zinc blende (ZB) et wurtzite (WZ), chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique (T_d), par quatre atomes de l'espèce opposée (Figure I.6). 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 [26].

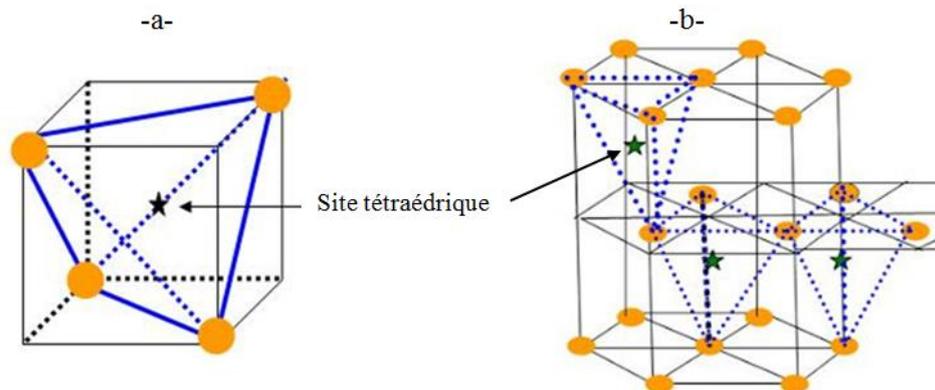


Figure I.6 : Représentation schématique des sites tétraédriques dans les phases a) zinc blende, b) wurtzite.

I.5.2. Structure de bandes

Le CdS est un composé polaire, appartenant à la famille II-VI des semi-conducteurs. Sa maille élémentaire est constituée de deux éléments ; un de la colonne II (Cd) et l'autre de la colonne VI (S) du tableau périodique. Le cadmium (Cd) fournit 2 électrons de valence, provenant de l'orbital $5s$, et le sulfure (S) en fournit 6 (2 de l'orbital $3s$ et 4 de l'orbitale $3p$) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément. Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons interatomiques de type sp^3 où chaque cation (Cd^{2+}) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anions (S^{2-}) et réciproquement. Ces liaisons ont ainsi un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [30].

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

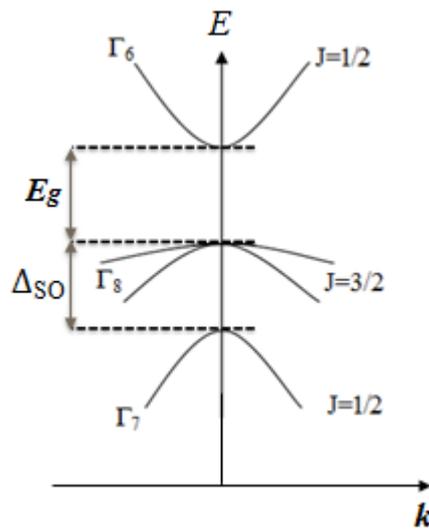


Figure I.7 : Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin [31].

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 : heavyhole). 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 [31].

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

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

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

Où T est la température absolue. A la température ambiante, le gap énergétique E_g du CdS vaut 2.42 eV et la densité de porteurs intrinsèques est très faible, de ce fait la conductivité est contrôlée par la présence de défauts et des impuretés [28].

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(ZB) à 300 K [28].

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

Références

- [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] M. Jullière, Phys. Lett. **A 54**,(1975) 225.
- [5] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn.Mater. **151**,(1995) 403.
- [6] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. **74** (16), (1995) 3273.
- [7] W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, Y. Lu. *etal.*, J. Appl. Phys. **81**,(1997) 3741.
- [8] Y. Lu, R.A. Altman, A. Marley, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **70**,(1997) 2610.
- [9] S.A. Rishton, R.A. Altman, Y. Lu *et al.*, Microelectronic Engineering **35**,(1997) 249.
- [10] S. Parkin *et al.* (invited), J. Appl. Phys **85**,(1999) 5828.
- [11] J. Anesky, J. Calder, IEEE Transactions on Magnetism **36**,(2000) 2752.
- [12] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Desein, G. Borghs, Semicond. Sci. Tech. **17**,(2002) 342.
- [13] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**,(1983) 2024.
- [14] W.–H. Xie, B.–G. Liu, J. Appl. Phys. **96** (2004) 3559.
- [15] X.–F. Ge, Y.–M. Zhang, J. Magn. Magn. Mater., **321**,(2009) 198.
- [16] C.–W. Zhang *et al.*, Comp. Mater. Sci. **43**,(2008) 710.
- [17] Ch. Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Magn.Mater. **324**, (2012) 1040.
- [18] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, J. Phys. Chem. **A 113**, (2009) 6022.
- [19] A. Nabi, Comp. Mater. Sci. **112**,(2016) 210.
- [20] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, Ali Hussain Reshak, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **14**, (2010) 1.
- [21] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, J. Magn. Magn.Mater. **322**, (2010) 3214.
- [22] H. Yahi, A. Meddour, J. Magn. Magn.Mater **401**, (2016) 116.

- [23] H. Yahi, A. Meddour, J. Magn. Mater. **432**, (2017) 591.
- [24] F. Benhaddou, Thèse de Doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdillah, Fès, (2018).
- [25] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, J. Appl. Phys. **97**, (2005) 43904.
- [26] 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.
- [27] O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, Phys. Rev. **B 62**, (2000) 13064.
- [28] B.O. Seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer-Verlag, New York **31**, (1979) 220.
- [29] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi, J. Sol. Stat. Chem. **33**, (1980) 197.
- [30] A. Arnould, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1998).
- [31] H. Yahi, Thèse de Doctorat, Université 8 mai 1945, Guelma, (2016).



Chapitre II
Approche ab-initio

II.1. Introduction

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

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une théorie fondée sur des lois de premier principe de la mécanique quantique. Avant de devenir l'une des méthodes de calcul les plus populaires, la DFT est passée par de différentes étapes où plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger [1]. Cette dernière a pour but d'étudier les propriétés physiques d'un système composé de M noyaux et de N électrons gravitant autour de ces derniers. Elle est donnée par la relation suivante :

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

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

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N + 3M$), et d'interactions mises en jeu dans ce type de problème, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est une tâche impossible à réaliser d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

La DFT est la théorie qui a permis le grand développement que l'on connaît du calcul ab-initio. Elle a été développée par Hohenberg-Kohn en 1964 [6] puis Kohn-Sham en 1965 [7]. Elle consiste à reformuler le problème quantique à N corps, en un problème mono corps avec comme seule variable la densité électronique $\rho(r)$, définie comme suit :

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

II.2.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui sont les suivants [6] :

- 1) l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit :

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

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

- 2) il existe une fonctionnelle $E(\rho)$ exprimant l'énergie minimale en fonction de la densité électronique ρ et que cette dernière n'est d'autre que la densité électronique exacte de l'état fondamental ρ_{fond} . On a donc :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 4})$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] \quad (\text{II. 5})$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique et $V[\rho(r)]$ 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.2.2. Equations de Kohn-Sham

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

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II. 6})$$

$$V_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' \quad (\text{II. 7})$$

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

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)] + V[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)] \quad (\text{II. 8})$$

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

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

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II. 9})$$

avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II. 10})$$

Et le potentiel d'échange et de corrélation :

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

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

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

Le terme ε_i représente les énergies de Kohn-Sham.

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

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

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

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

II.2.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

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

II.2.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] d^3r = \int \rho(r) \{ \varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{hom}[\rho(r)] \} d^3r \quad (\text{II. 14})$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$, $\varepsilon_X^{hom}[\rho(r)]$ est la partie échange calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10]. La partie corrélation,

$\varepsilon_C^{hom}[\rho(r)]$, est quant à elle estimée à partir du calcul Monte Carlo quantique par David M. Ceperly et Berni J. Alder (CA) [11] et ensuite paramétrée en différentes formes.

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 15})$$

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

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II. 16})$$

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II. 17})$$

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

$$V_{XC,\uparrow\downarrow}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]}{\delta \rho_{\uparrow\downarrow}(r)} \quad (\text{II. 18})$$

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

Par ailleurs, l'ajustement et la paramétrisation de l'énergie et du potentiel d'échange et de corrélation ne cessent de s'améliorer continuellement, donnant naissance à ceux de J.P. Perdew et A. Zunger [12], de J.P. Perdew et Y. Wang [13, 14], de S.H. Vosko, Wilk et Nusair [15] et de Hedin et Lundqvist [16] et son extension LSDA par Von Barth et Hedin [17]. Notons que toutes ces paramétrisations sont à la

base de la phase aléatoire (RPA : Random Phase Approximation) et sont utilisées pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

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

II.2.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.19})$$

où $f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient. Plusieurs paramétrisations, sous forme analytique, sont faites pour cette fonction parmi lesquelles on trouve celles de Langreth et Mehl [18], Lee, Yang et Par (LYP) [19], Becke (B88) [20], Perdew et Wang (PW91) [21] et Perdew, Burke et Ernzerhof [22].

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

II.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

II.3.1. Choix d'une base

La résolution des équations (II.13) de Kohn-Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde mono-électronique, pour cela, il est nécessaire de les exprimer comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions d'onde de la base. Les orbitales de Kohn-Sham sont alors décrites par :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \chi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 20})$$

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.3.2. Cycle auto-cohérent

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

Tout commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques (R_{at}) et les numéros atomiques (Z_{at}) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale ρ^{in} , correspondant à la superposition des densités atomiques ρ^{at} du système, est injectée. La densité initiale ρ^{in} permettra alors de construire le potentiel effectif $V_{eff}(\rho^{in})$ 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.

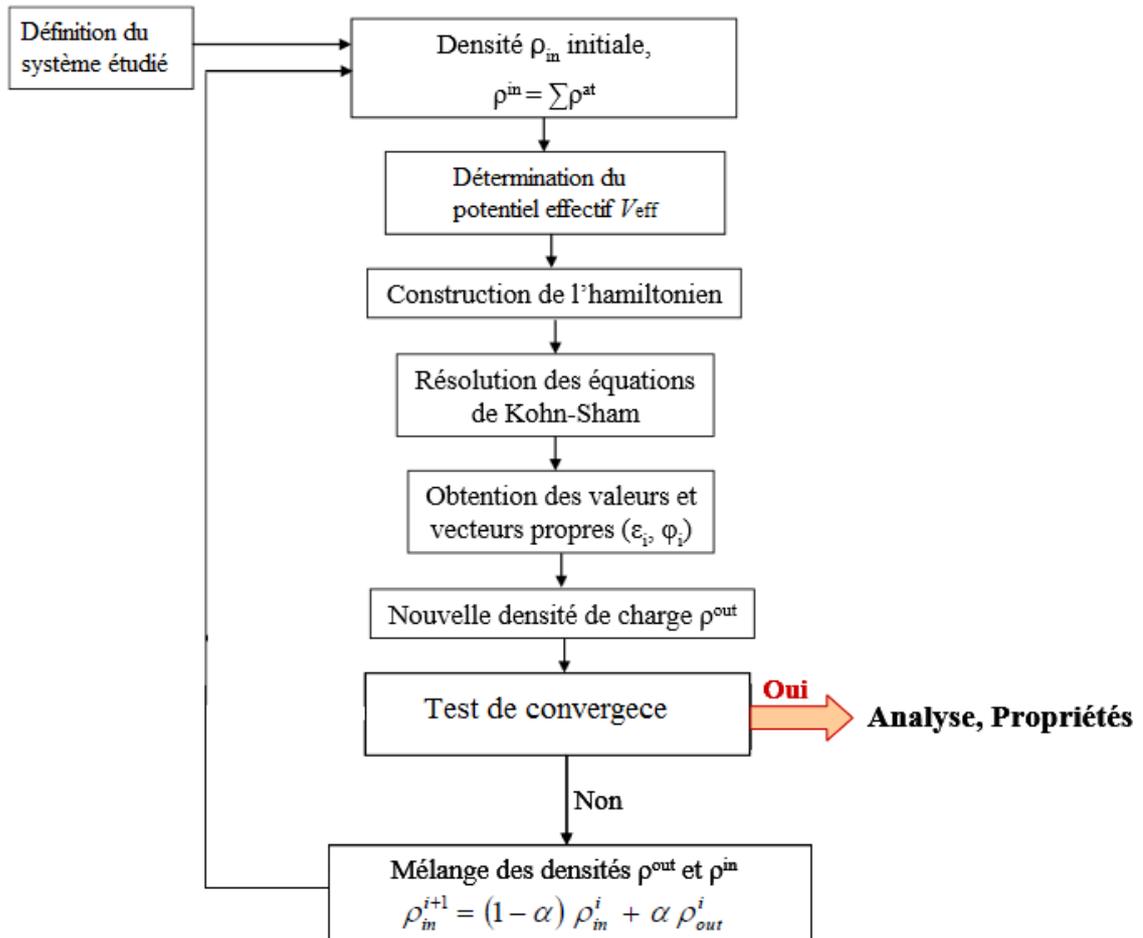


Figure II.1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.4. Méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO)

La méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées [23] 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 :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq R_{MT} \\ V_{MTZ} & \text{si } r \geq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 21})$$

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

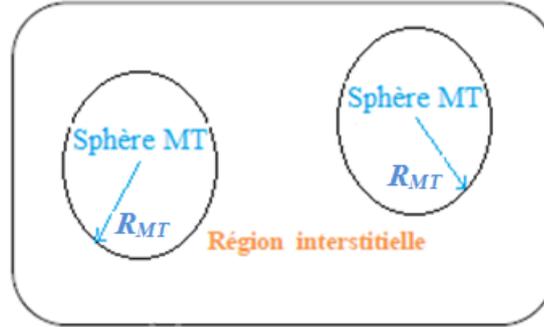


Figure II.2 : Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

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

II.4.1. Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's

La méthode des orbitales Muffin-Tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en calculant les solutions propres variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$ et les énergies E_{jk} correspondantes aux états électroniques $\{|jk\rangle\}$. Les fonctions d'ondes variationnelles $|\Psi_{jk}\rangle$, représentées dans la base MTO's, sont construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ qui sont des fonctions indépendantes de l'énergie de symétrie $L \equiv (l, m)$ et centrées sur des sites atomiques \vec{R} en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin [24] :

$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{II. 22})$$

où \vec{k} désigne le vecteur d'onde électronique, j l'indice de la bande, L l'abréviation du moment angulaire (l, m) et $A_{jk,RL}$ désigne les coefficients d'expansion. L'utilisation de la forme de l'Eq. (II.22) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL}\} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (\text{II. 23})$$

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

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 24})$$

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

II.4.2. Linéarisation des orbitales MTO's

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

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

$$\begin{aligned} |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} \underbrace{(E_{jk} - E_{RLv}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} h_{k,R'L'RL} \cdot |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 25})$$

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. (III.25) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle = \frac{1}{N_{RLv}} |\chi_{RLv}\rangle = |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'L'RL} \quad (\text{II. 26})$$

D'une manière générale, un terme supplémentaire est ajouté à l'Eq. (II.26) pour constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle = |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'L'RL} + \frac{1}{N_{RLv}} |K_{RLv}\rangle^i \quad (\text{II. 27})$$

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

II.4.3. Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{n}_R(\vec{r}) - n_R(\vec{r}) \quad (\text{II. 28})$$

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

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

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, (1926) 361.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**,(1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Phys. **61**, (1930) 126.
- [5] V. Fock, Z. Phys. **62**, (1930) 795.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B 136**,(1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **137**, (1965)A1697.
- [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) 2064.
- [17] V. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. **C 5**,(1972) 1629.
- [18] D.C. Langreth, M.J. Meht, Phys. Rev. **B 28**,(1983) 1809.
- [19] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. **B 37**, (1988) 785.
- [20] A.D. Becke, Phys. Rev. **A 38**, (1988) 3098.
- [21] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B 45**,(1992) 13244.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**,(1996) 3865.
- [23] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgubta, R.W. Tabk, C. Arcngeli, O. Jepsen, G. Krier, "Electronic Structure and Physical Properties of Solids" The use of the LMTO Method, Eds. H. Dreyssé, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin) **3** (2000).
- [24] O.K. Andersen, Phys. Rev. **B 12**, (1975) 3060.



Chapitre III
Résultats et Discussion

III.1. Introduction

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

III.2. Détails de calculs

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

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

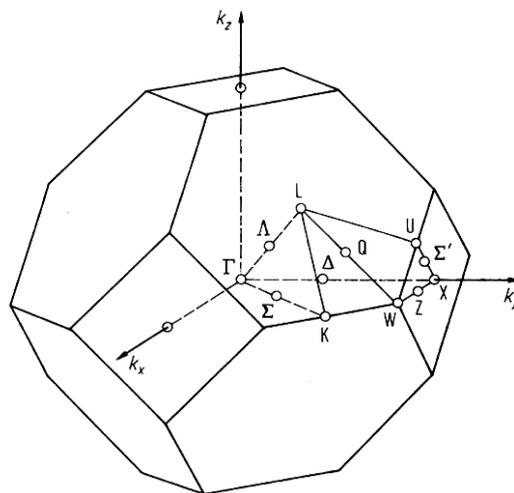


Figure III.1 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de haute symétrie.

Les calculs effectués sont basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Langreth-Mehl[1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans le code « LM suite 7 » [3].

Les configurations électroniques du cadmium (Cd), du soufre (S), du cuivre (Cu), du nickel (Ni) et du vanadium (V) 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 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,
- Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$,
- Ni : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$,
- V : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

Les états de valence sont considérés comme suit :

- Cd : $4d^{10} 5s^2$,
- S : $3s^2 3p^4$,
- Cu : $3d^9 4s^2$,
- Ni : $3d^8 4s^2$,
- V : $3d^3 4s^2$.

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, Cu, Ni et V est 2.43 a.u, tandis que celle choisie pour l'atome S est 2.33 a.u . Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à 10^{-5} Ry.

III.2.1. Tests de convergence

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

La figure III.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX et la figure III.3 représente la variation de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe de nk . Ainsi, des valeurs de $GMAX = 10$ et $nk = 8$ sont suffisantes pour assurer la convergence des énergies de Harris-Foulkers et de Hohenberg-Kohn-Sham.

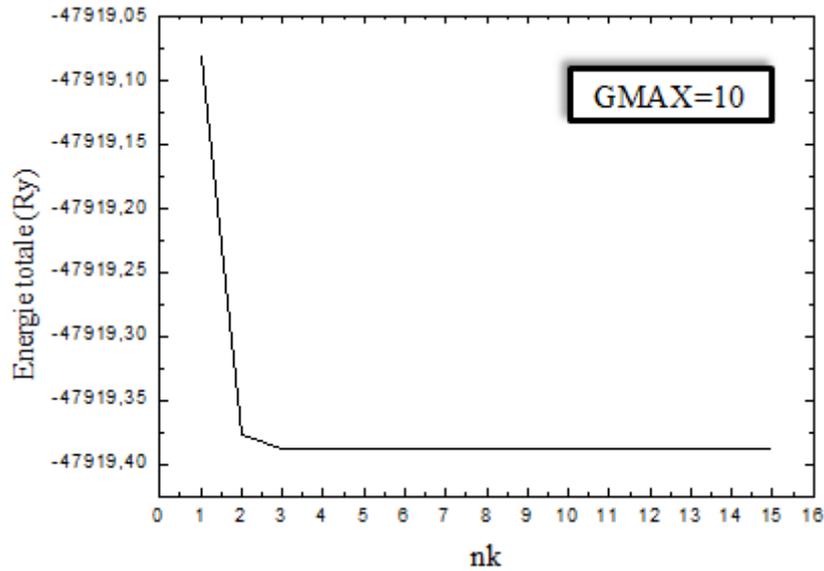


Figure III.2 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe de GMAX.

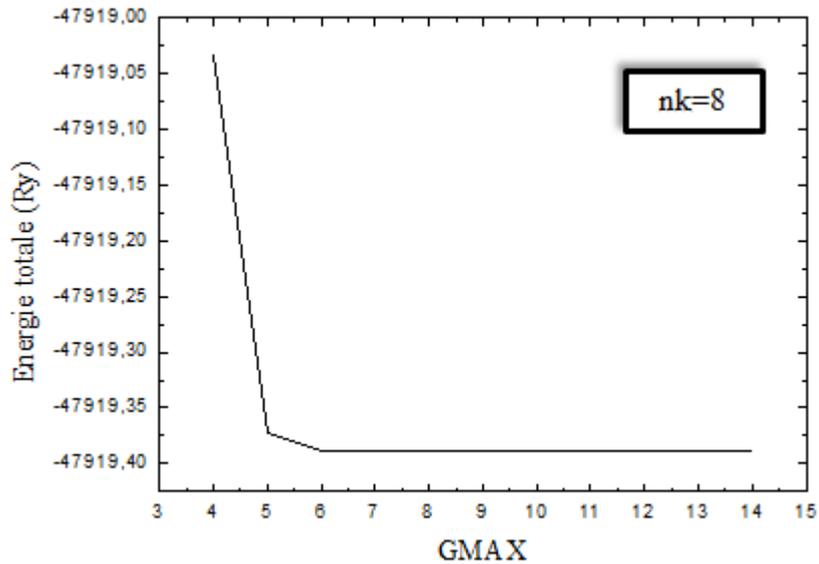


Figure III.3 : Evolution de l'énergie totale en fonction GMAX pour une valeur fixe de nk .

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

III.3.1. Propriétés structurales

Cette étape consiste à calculer l'énergie totale du système, 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) [4]). Ainsi, on pourra 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' 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 :

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

et sa dérivée B_0' est évaluée à partir de la relation :

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

La figure III.4 représente la variation de l'énergie totale du CdS, en fonction de la constante de réseau 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.12. Ils sont comparés à d'autres résultats théoriques [6, 7] et expérimentaux [8, 9] relatifs au CdS. Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

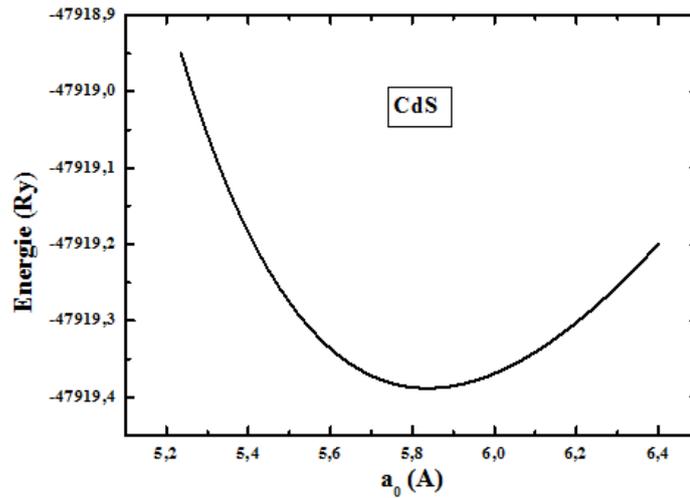


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.

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

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

^a Ref. [6], ^b Ref. [7], ^c Ref. [8], ^dRef. [9]

III.3.2. Structure de bandes d'énergie

Nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du composé binaire CdS le long des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La courbe illustrée sur la figure III.5 montre 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.2, comparée à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. Elle est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est largement sous-estimée comparée avec la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [2].

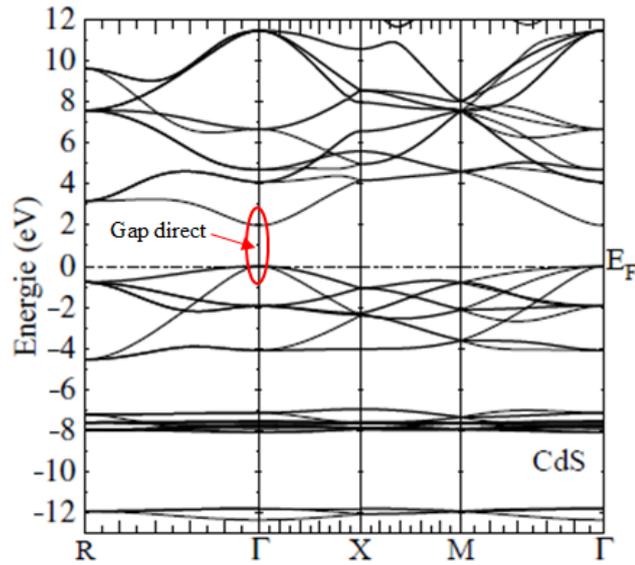


Figure III.5 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Tableau III.2 : Gap énergétique E_g du CdS.

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

^aRef. [6], ^e Ref. [10], ^f Ref. [11], ^gRef.[12].

III.3.3. 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.6 représente 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-s avec une faible contribution des états Cd-

d. La région intermédiaire de la bande de valence provient principalement des états Cd-*d* avec une légère contribution des états S-*p* et S-*s*. La région la plus haute de la bande de valence est constituée principalement des états S-*p* avec une faible contribution des états Cd-*s*. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F (0 eV), la figure III.6 montre qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques Cd-*s* et S-*p*.

Enfin, on voit clairement, à partir des courbes de densités d'états, la forte hybridation entre les états *s* et *p* de Cd et les états *p* de S.

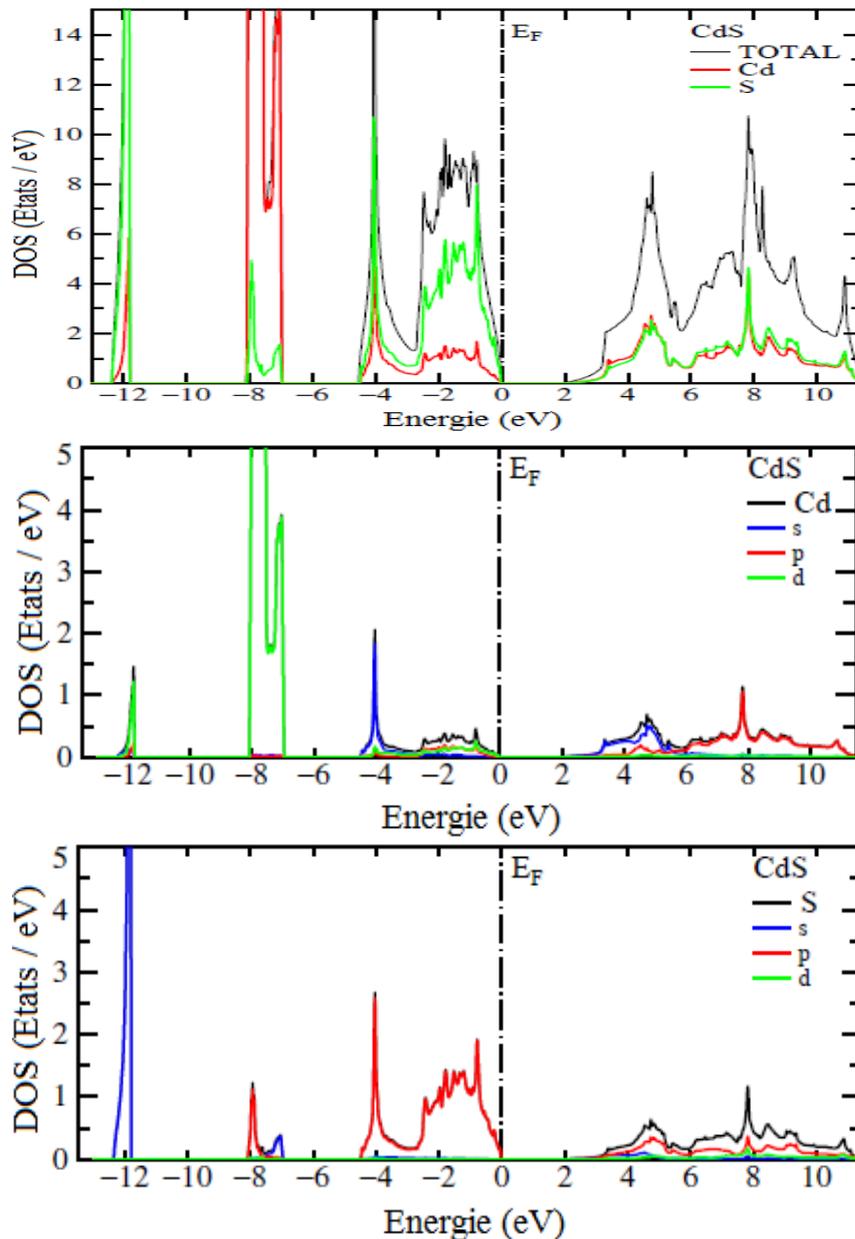


Figure III.6 : Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.

III.4. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués

$\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V)

Les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V) ont été simulées en utilisant une super cellule 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 par un atome dopant.

III.4.1. Propriétés structurales

La figure III.7 représente les variations des énergies totales des composés étudiés en fonction des paramètres de réseaux. L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental ainsi que les valeurs des modules de compressibilité et leurs dérivées, comparés aux valeurs expérimentales et théoriques des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V), sont rassemblés dans le tableau III.3.

Le tableau III.3 montre clairement que les valeurs des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V) sont plus petites, tandis que celles des modules de compressibilité sont plus grandes que celles du CdS pur (voir Tableau III.1). Ceci est certainement dû à la substitution des éléments magnétiques Cu, Ni et V de rayons ioniques 0.72 Å, 0.70 Å et 0.87 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.3, nous pouvons dire globalement que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Tableau III.3 : Paramètres de réseaux 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=Cu, Ni, V), 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.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$	5.7158	-	-	66.735	-	-	4.884	-	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$	5.7110	-	-	69.825	-	-	4.935	-	-
$\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	5.7714	5.787 ^h	-	66.306	64.31 ^h	-	4.548	4.41 ^h	-

^hRef. [13].

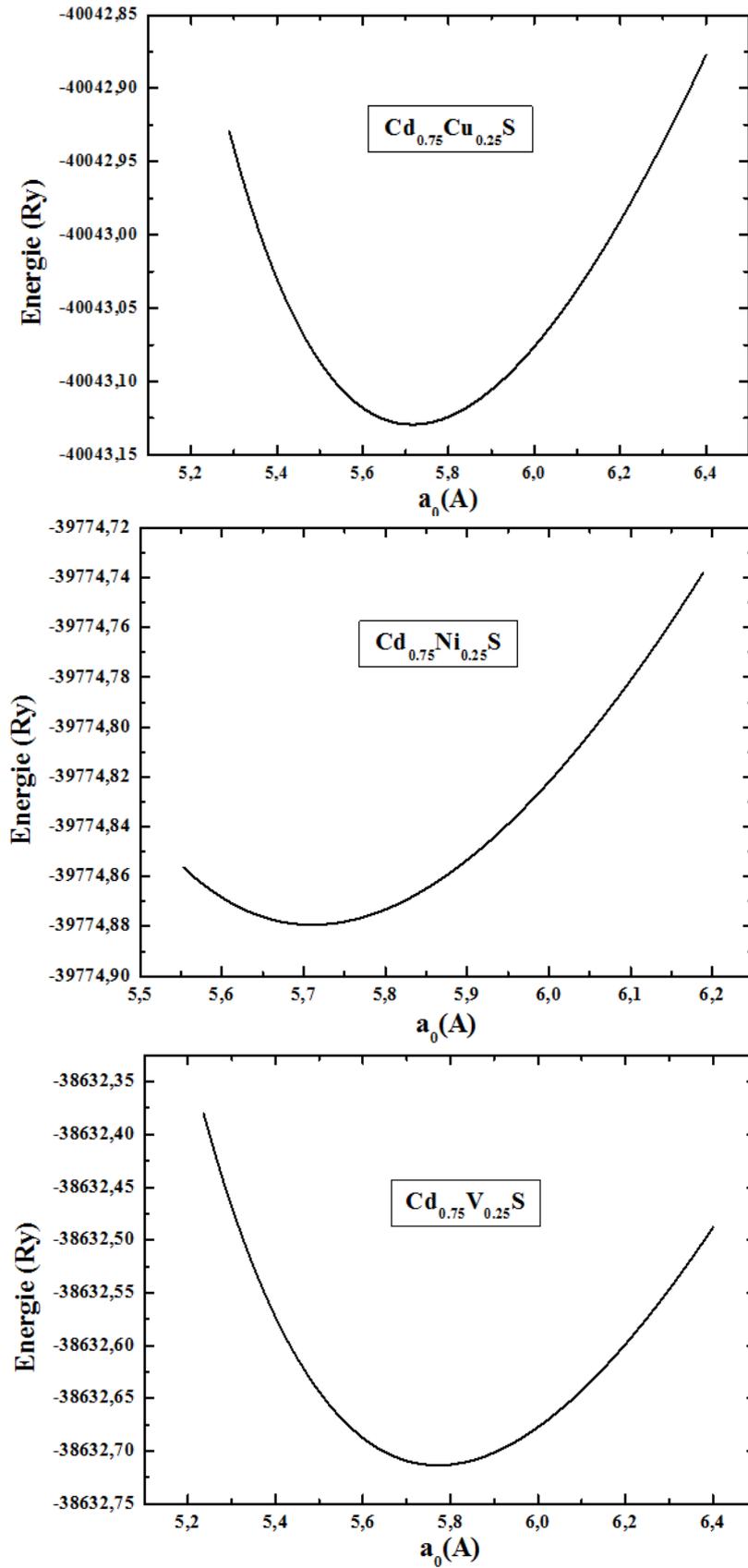


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V).

III.4.2. Structures de bandes d'énergie

La figure III.8 montre les structures de bandes d'énergie des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Cu, Ni, V). Il est clair, à partir de cette figure, que les états de spin majoritaire (spin up) et les états de spin minoritaire (spin down) du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$ traversent le niveau de Fermi ce qui implique qu'il a un comportement métallique. De plus, dans le cas du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, les états de spin majoritaire possèdent un gap énergétique E_g , tandis que ceux du spin minoritaire coupent le niveau de Fermi. Donc le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ est un semi-métal car il a un comportement semi-conducteur pour le spin majoritaire et un comportement métallique pour le spin minoritaire. D'autre part, le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ est aussi un semi-métal parce qu'il a un comportement métallique pour le spin majoritaire et un comportement semi-conducteur pour le spin minoritaire. Par conséquent, l'introduction des atomes Cu, Ni et V de métaux de transition, dans le semi-conductrice hôte CdS, peut conduire à un ordre magnétique dans les différents composés.

Nous remarquons également, en observant les bandes d'énergie des deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT=Ni, V) 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.

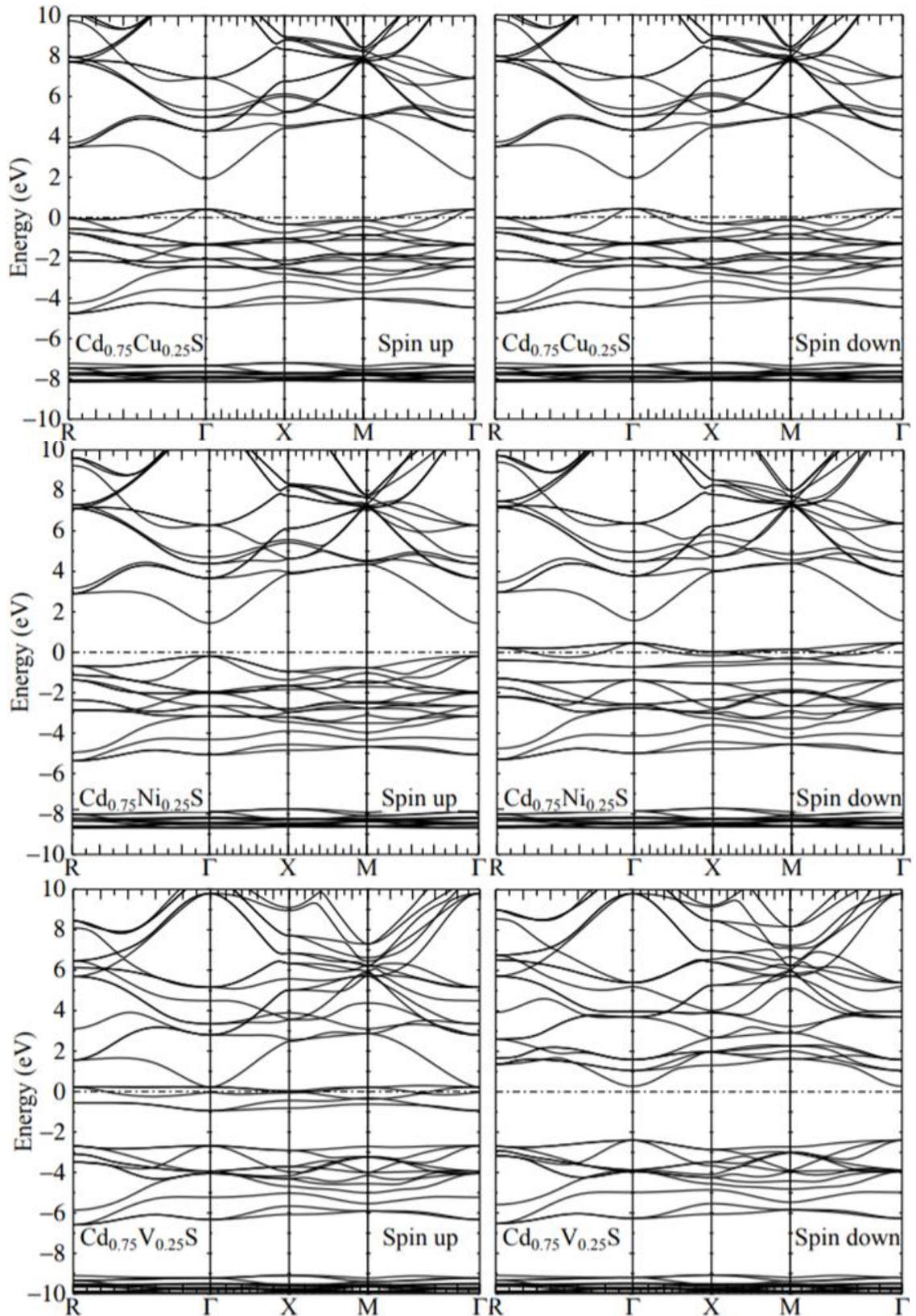


Figure III.8 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ ($\text{MT}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{V}$).

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 [14]. On constate, à partir des résultats du tableau III.4, que les deux composés $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}V_{0.25}S$ 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^{I-I} sont également reportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs calculées des gaps d'énergie E_g^{I-I} (eV) et des gaps semi-métalliques G^{HM} (eV) des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Ni, V).

Composé	E_g^{I-I} (eV)		G^{HM} (eV)	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$	1.62	-	0.23	-
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	2.67	2.36 ^h	0.27	-

^hRef. [13].

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

Les figures III.9, III.10 et III.11 illustrent les densités d'états totales et partielles des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cu, Ni, V). Il est clair d'après la figure III.9 que le composé $Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$ est métallique, tandis que les deux composés $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}V_{0.25}S$ sont semi-métalliques. De plus, la figure III.9 montre que la partie inférieure de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie entre -8.2 eV et -7.4 eV, du composé $Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$ est principalement constituée des états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*p* et S-*s*. Encore, la partie supérieure de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie entre -4.8 eV et 0.7 eV provient principalement des états S-*p* et des états Cu-*d* avec une faible contribution des états Cd-*s* et des états Cd-*d*.

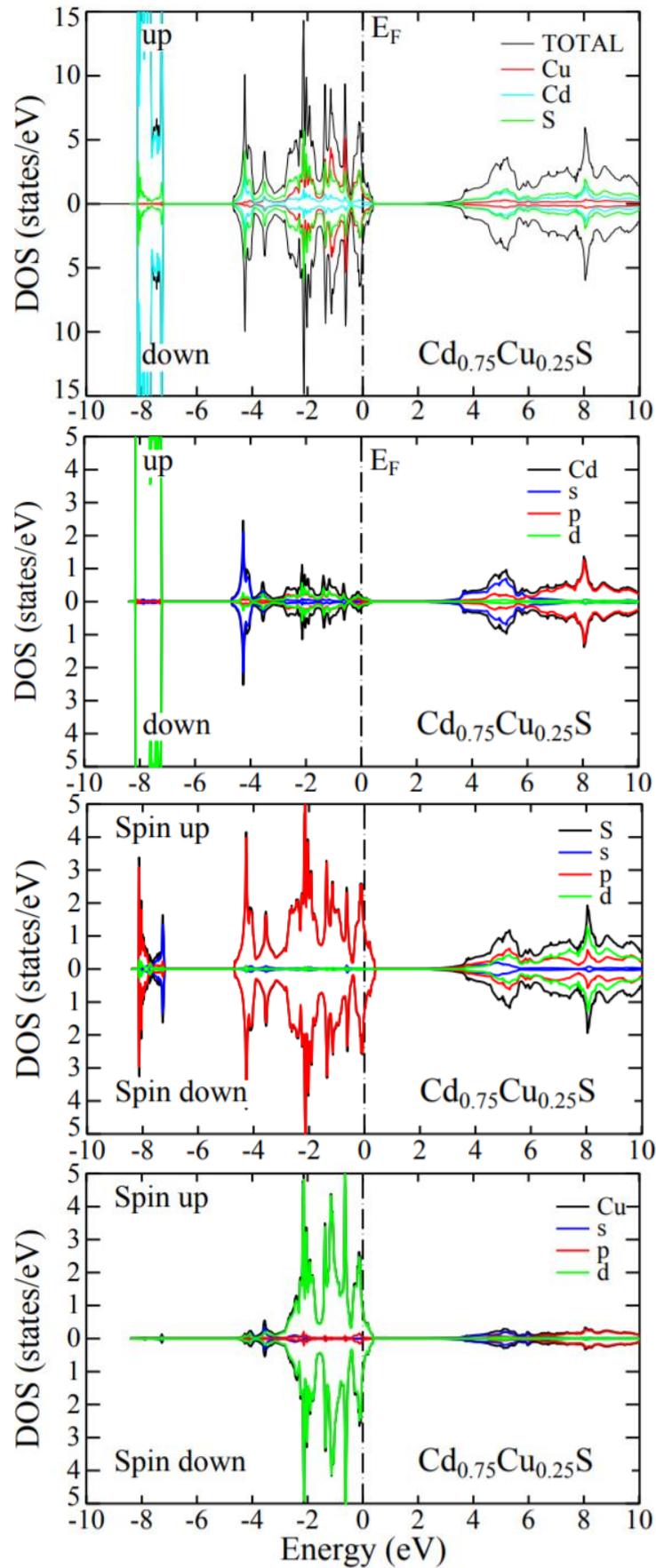


Figure III.9 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$.

La figure III.10 montre que la partie inférieure de la bande de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, située dans l'intervalle d'énergie entre -8.8 eV et -7.8 eV, est dominée par les états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*s* et S-*p*. De plus, la partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.6 eV et -0.4 eV, est dominée par les états S-*p* et les états Ni-*d* avec une faible contribution des états Cd-*s* et Cd-*d*. Encore, la partie intermédiaire de la bande de valence de spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -5.6 eV et -1.4 eV, est dominée par les états S-*p* avec une contribution des états Cd-*s*, Cd-*p* et Ni-*d*. Enfin, la partie supérieure de la bande de valence de spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -0.9 eV et 0.8 eV, est dominée par les états Ni-*d* avec une contribution des états S-*p*.

La figure III.11 montre que la partie inférieure de la bande de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, située dans l'intervalle d'énergie entre -10 eV et -9 eV, est dominée par les états Cd-*d* avec une faible contribution des états S-*s* et S-*p*. De plus, la partie supérieure de la bande de valence de spin minoritaire et intermédiaire de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -6.8 eV et -2.4 eV, est dominée par les états S-*p* avec une contribution des états Cd-*s*, Cd-*p* et V-*d*. Enfin, la partie supérieure de la bande de valence de spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie entre -1 eV et 0.5 eV, est dominée par les états V-*d* avec une contribution des états S-*p*.

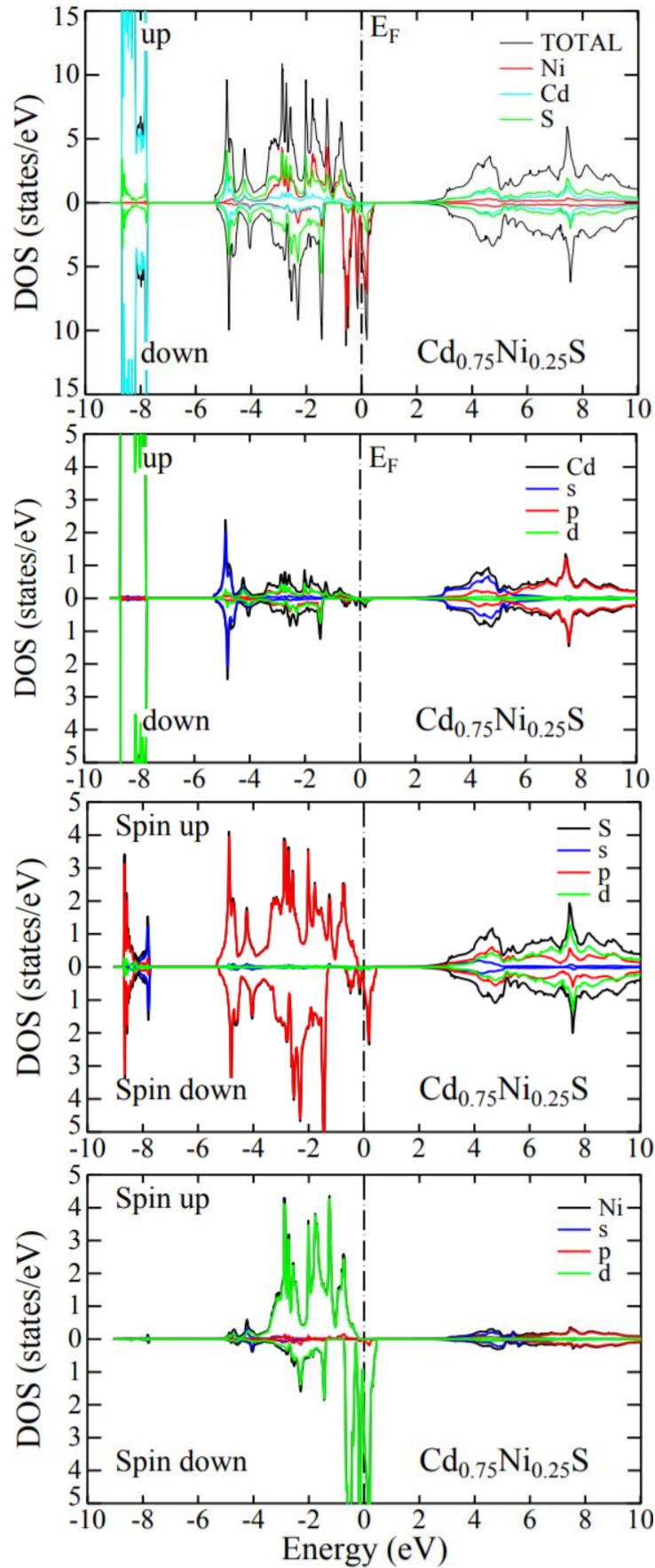


Figure III.10 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$.

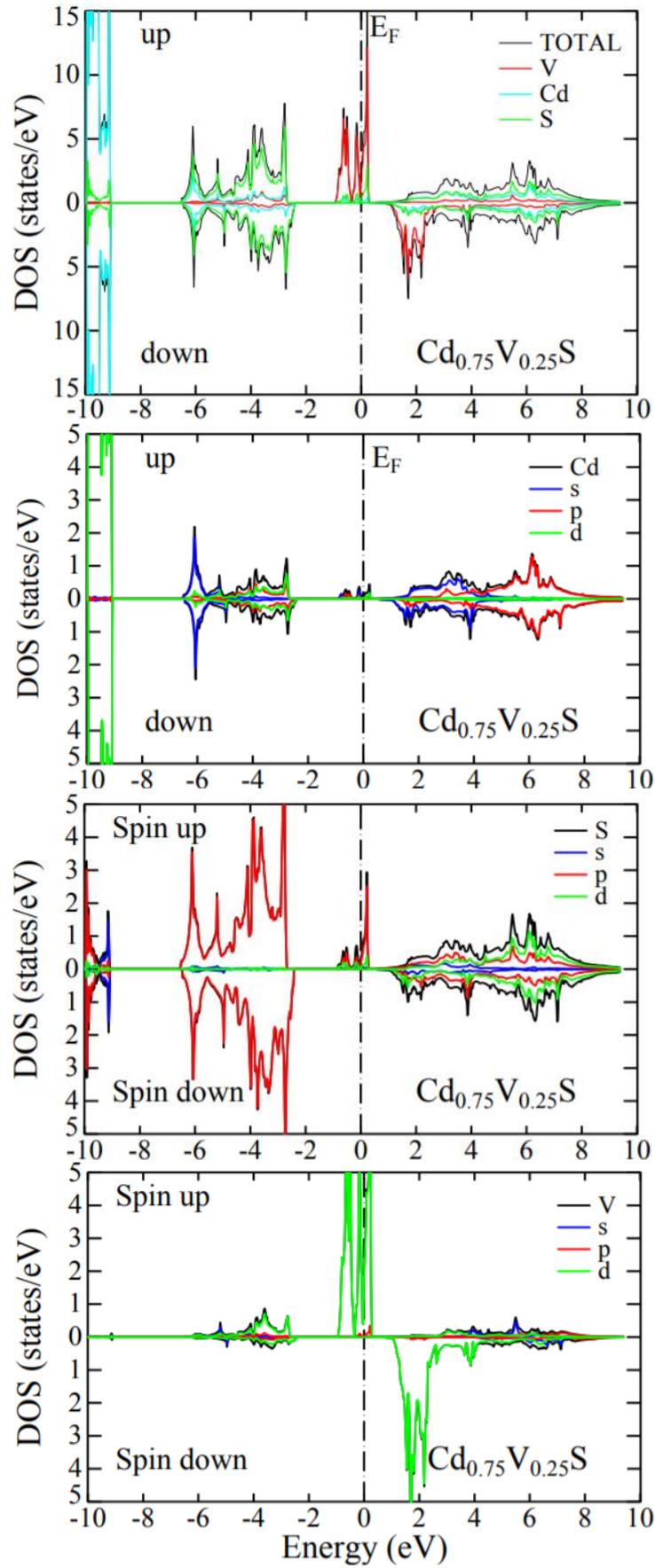


Figure III.11 : Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$.

III.4.4. Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques totaux calculés pour les composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cu, Ni, V) sont reportés dans le tableau III.5. On peut voir que les deux composés $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}V_{0.25}S$ ont des moments totaux de valeurs entières 2 et 3 μ_B , respectivement, ce qui justifie leur comportement semi-métallique, tandis que le composé $Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$ a un moment magnétique total de valeur non entière 0.7936 μ_B ce qui justifie son comportement métallique. D'autre part, l'hybridation entre les états S-p et les états Cu/Ni/V-d réduit les valeurs des moments magnétiques des atomes Cu, Ni et renforce celle de l'atome V et produit de petits moments magnétiques locaux sur les sites non-magnétiques Cd et S. Cette hybridation joue un rôle déterminant dans la formation de moments magnétiques induits dans ces composés.

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

En conclusion, le dopage du CdS avec des métaux de transition nous a permis d'obtenir une variété de matériaux avec des propriétés différentes. En effet, le composé $Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$ est devenu un métal, tandis que les deux composés $Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}V_{0.25}S$ sont devenus de semi-métaux qui auront des applications en spintronique.

Tableau III.5 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux M^{Tot} (μ_B), moments magnétiques atomiques des éléments Cu, Ni, V, Cd et S $m(\mu_B)$ des composés $Cd_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT=Cu, Ni, V).

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.
$Cd_{0.75}Cu_{0.25}S$	0.7936	-	0.02750	-	0.00122	-	0.01276	-
$Cd_{0.75}Ni_{0.25}S$	2.0000	-	1.41294	-	0.00860	-	0.14557	-
$Cd_{0.75}V_{0.25}S$	3.0000	2.991 ^h	3.17737	2.552 ^h	-0.0450	0.016 ^h	0.00281	-0.024 ^h

^hRef. [13].

Références

- [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, Weinheim, Germany (2000).
- [3] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, R.A. Casali, "Electronic Structure and Physical Properties of Solids, The use of LMTO Method" Eds. HuguesDreyssé, Springer LectureNotes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147.
- [4] 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.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, **30**, (1944) 244.
- [6] Ch.Bourouis, 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.A. Monir, H. Baltache, R. Khenata, G. Murtaza, R. Ahmed, W.K. Ahmed, S. B. Omran, A. Bouhemadouk, Int. J. Mod. Phys. B **30**, (2016) 1650034-1.
- [14] 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=Cu, Ni, V) dans la phase zinc blende, en employant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

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 a_0 , son module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 . Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. L'étude des propriétés électroniques du composé binaire CdS montre qu'il possède un gap d'énergie direct au point de haute symétrie Γ de la première zone de Brillouin. La valeur calculée du gap d'énergie reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclue les états excités.

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

L'étude des propriétés électroniques montre que le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{S}$ est un métal, tandis que les deux composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ sont des semi-métaux.

Enfin, le calcul des propriétés magnétiques montre que l'hybridation $p-d$ entre les états $S-p$ et les états $\text{Cu/Ni/V}-d$ réduit le moment magnétique de Cu et Ni et renforce celui de V, de leurs valeurs de charge d'espace libre 1, 2 et 3 μ_B , respectivement, et produit des moments magnétiques sur les sites non magnétiques Cd et S. Ainsi, les résultats obtenus nous permettent de dire que les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ sont des candidats potentiels pour des applications en spintronique .