

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



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité :

PHYSIQUE

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) : $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$

Par

Chahrazed BOUROUIS

Devant le jury :

Président :	N. BOUKHAROUBA	Professeur,	Université 8 Mai 1945 Guelma
Rapporteur :	A. MEDDOUR	Professeur,	Université 8 Mai 1945 Guelma
Examineurs :	N. BENSLIM	Professeur,	Université Badji Mokhtar Annaba
	A. DOGHMANE	Professeur,	Université Badji Mokhtar Annaba
	H. BAAZIZ	M. C. A.,	Université de M'sila,
	S. CHETTIBI	M. C. A.,	Université 8 Mai 1945 Guelma

Remerciements

*A man can only attain knowledge with
the help of those who possess it.
This must be understood from the very beginning.
One must learn from him who knows.*

George Gordjjeft.

*L*A réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule. Je souhaiterais ici remercier, sincèrement, toutes les personnes grâce auxquelles ce travail de thèse a été rendu possible. J'espère n'y oublier aucune d'entre elles...

Toute mon estime et mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, monsieur MEDDOUR Athmane Professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma qui a dirigé ma thèse avec enthousiasme. La confiance qu'il m'a donnée et son implication m'ont permis de mener ce travail dans les meilleures conditions. Que son apport inestimable soit ici remercié.

Je suis très honoré que Monsieur BOUKHAROUBA Noureddine, professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma, ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur BENSILIM Noureddine, professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter d'être rapporteur de cette thèse.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur DOGHMANE Abdelaziz, professeur, à l'université Badji Mokhtar d'Annaba en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Que Monsieur BAAZIZ Hakim, Maitre de conférences à l'université de M'sila, trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de cette thèse.

J'exprime mon profond respect et ma reconnaissance à madame CHETTIBI Sabah, maitre de conférences à l'université 8 Mai 1945 Guelma, qui a accepté de juger ce travail.

***F**INALEMENT un grand merci va à mon adorable famille : à mon mari, à mes parents, à mes sœurs, à mes frères et à mes enfants Serine et Siraje (vous êtes mon trésor), merci à vous tous. C'est sûr j'ai de la chance d'avoir une si belle famille et plus encore sans vous, cela aurait été beaucoup, beaucoup plus difficile à réaliser.*

*Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ;
elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries.*

Marcel Proust

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I	
Semiconducteurs magnétiques dilués pour la spintronique	5
I.1 Spintronique comme un domaine émergent pour l'électronique du futur.....	6
I.1.1 La magnétorésistance géante.....	7
I.1.2 La magnétorésistance tunnel.....	9
I.1.3 Exemples d'applications.....	11
I.1.3.1 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM).....	11
I.1.3.2 SpinFET.....	12
I.1.3.3 SpinLED.....	13
I.1.4 Nouveaux matériaux magnétiques pour la spintronique.....	14
I.1.4.1 Métaux ferromagnétiques.....	14
I.1.4.2 Semiconducteurs ferromagnétiques.....	15
I.1.4.3 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS.....	17
I.1.4.4 Demi-métaux ferromagnétiques.....	23
I.1.5 Origine du ferromagnétisme.....	25
I.1.5.1 Interactions magnétiques mises en jeu.....	25
I.1.5.1.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés :.....	25
I.1.5.1.2 Interactions entre atomes magnétiques.....	28
I.1.5.1.2.1 Echange direct et superéchange.....	28
I.1.5.1.2.2 Double échange.....	29
I.1.5.1.2.3 RKKY.....	30
I.1.5.2 Modèles décrivant l'origine du ferromagnétisme dans les DMS ...	30
I.1.5.2.1 Modèle de Dielt.....	31
I.1.5.2.2 Modèle de Zener.....	31
I.1.5.2.3 Modèle de polarons magnétiques.....	34
I.2 Etat de l'art et motivation de cette thèse.....	35
I.2.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI.....	35

I.2.1.1 Pourquoi tant d'intérêts	35
I.2.2 Généralités sur le sulfure de Cadmium CdS.....	38
I.2.2.1 Structure cristalline.....	38
I.2.2.2 Structure de bande	40
I.2.3 Pourquoi le CdS ?.....	43
I.2.4 Le choix de l'ion magnétique (Fer).....	45
CHAPITRE II	
Théorie de la fonctionnelle de densité	47
II.1 Introduction	48
II.2 Equation de Schrödinger à un électron	49
II.2.1 L'équation à plusieurs corps	49
II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	51
II.2.3 Méthode de Hartree-Fock	53
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	54
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	56
II.3.2 Approche de Kohn et Sham	57
II.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	59
II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	60
II.3.3.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	63
II.4 Procédure de résolution des équations de Kohn Sham	
Le cycle auto-cohérent.....	64
CHAPITRE III	
Techniques de calcul ab initio et Méthode FP-LMTO	66
III.1 Différentes implémentations de la DFT.....	67
III.1.1 Techniques de résolution	67
III.1.1.1 Le théorème de Bloch	67
III.1.1.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin	69
III.1.1.3 Supercellule	70
III.1.1.4 Choix de la base	71
III.1.2 Méthodes de résolution	72
III.2 Méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital)	73
III.2.1 Potentiel Muffin-Tin	73
III.2.2 Méthode des Orbitales Muffin-Tin's : MTO's	75
III.2.2.1 Calcul pour un seul site.....	76
III.2.2.2 Calcul sur plusieurs sphères.....	80
III.2.2.3 Condition d'annulation des terminaisons (queues).....	83
III.2.2.4 Linéarisation des orbitales MTO's	84
III.3 Méthode FPLMTO (Full potential linear muffin-tin orbital)	87

CHAPITRE IV

Resultats et discussion	94
IV.1 Etude du binaire CdS	95
IV.1.1 Détails de calculs	95
IV.1.2 Paramètres de convergence	98
IV.1.3 Propriétés structurales.....	102
IV.1.4 Propriétés électroniques.....	106
IV.1.4.1 Structure de bandes d'énergie.....	106
IV.1.4.2 Densité d'états électronique (DOS).....	109
IV.1.5 Conclusion	113
IV.2 Etude des semiconducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Fe_xS$	114
IV.2.1 Détail de calcul	114
IV.2.2 Propriétés structurales.....	115
IV.2.3 Structures de bandes d'énergie	119
IV.2.4 Densité d'état électronique (DOS)	124
IV.2.5 Propriétés magnétiques.....	129
IV.2.6 Constantes d'échange	131
IV.2.7 Robustesse	132
IV.2.8 Conclusion	133
Conclusion et perspective	135
ANNEXE A	
Principe variationnel	139
Bibliographie	141

Introduction générale

*Quel que soit le chemin où va l'homme,
ses pas ne sont jamais qu'à la dimension de ses pieds.
Al-Moutanabbi,
Jacques Schmidt Maxi proverbes arabes.*

LA recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur dans le monde de l'industrie actuelle. Un des meilleurs exemples qu'on peut donner est la prédiction de matériaux destinés à la spintronique ; cette branche de la physique, qui pourrait déclencher la prochaine révolution dans le monde de l'électronique, occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur notre quotidien.

La croissance exponentielle de la consommation des composants semi-conducteurs a nécessité l'exploration de nouveaux champs d'applications pour la recherche d'autres matériaux performants qui peuvent remplacer le silicium [1].

Avant l'apparition de la spintronique, le spin de l'électron a toujours été négligé dans l'électronique qui repose sur une propriété essentielle de l'électron : sa charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant.

La spintronique [2] permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est son moment magnétique (ou "spin"). C'est une nouvelle technologie émergente permettant de nombreuses applications dans le domaine

du stockage des données ; elle s'est développée après la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988 [3] et elle est, aujourd'hui, en pleine expansion. Ses applications les plus directes se situent dans les domaines de la micro et nano électronique ; les dispositifs les plus représentatifs sont : l'utilisation de la GMR à la lecture des disques durs, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques (JTM) [4]. La spintronique a permis de donner naissance à plusieurs applications allant des disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) tout en passant par des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire tel que le transistor de spin, la spin-LED ou la logique magnétique reprogrammable [2] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la micro-électronique.

Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique. Le domaine de la spintronique avec comme élément de base les semi-conducteurs est aujourd'hui une alternative pour la découverte de nouveaux effets physiques. Pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte.

L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer partie à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques par l'utilisation directe des semi-conducteurs magnétiques pour réaliser des dispositifs innovants combinant les propriétés de ces deux classes de matériaux en les liant par l'utilisation du spin des électrons.

Depuis une dizaine d'années, beaucoup de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin ou spintronique. Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [5] forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui remplissent l'écart entre les ferromagnétiques et les semi-conducteurs. Il s'agit de semi-conducteurs (matrice hôte) dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits (métaux de transition ou terres rares) en faible quantité (quelque % atomique). Ceci permet au semiconducteur hôte de gagner des propriétés magnétiques tout en gardant ses propriétés électriques.

Les DMS ont un rôle très important dans l'injection de spin dans les semi-conducteurs; fonction qui ne peut pas être accomplie par un métal, mais ils permettent aussi de contrôler leurs propriétés magnétiques ou électriques avec l'application d'un champ électrique ou magnétique externe.

Les qualités exceptionnelles dont jouissent les DMS ont poussé les chercheurs à intensifier leurs recherches afin de trouver une classe de DMS avec une température de transition ferromagnétique (température de Curie, T_C) qui dépasse largement la température ambiante.

Dans le même temps, la physique du solide a connu dans les dernières années un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides et plus précises, permettant d'obtenir les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique.

L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes proches du réel ; en effet, leur caractère prédictif est aujourd'hui exploité par les expérimentateurs.

Le travail de recherche mené au cours de cette thèse, s'inscrit dans cette double démarche :

- La compréhension de systèmes physiques originaux, et en proposer de nouveaux, en essayant de prédire certaines de leurs propriétés dans le cadre de la recherche des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante dans le but de réaliser des composants innovants pour la spintronique.
- La compréhension des propriétés physiques originales doit beaucoup à la détermination de leur structure électronique rendue possible à la fois par les diverses méthodes de calculs qui se basent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [6].

Dans ce contexte, cette thèse est dédiée à la compréhension des différentes propriétés du semiconducteur CdS pur qui est la matrice hôte et a également pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués de type $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ par la méthode de simulations numériques ab initio FPLMTO.

Le présent manuscrit contient quatre chapitres.

Le premier chapitre est divisé en deux parties :

Un état d'art sur les DMS est présenté dans la première partie du chapitre où on décrit les différentes étapes d'évolution de l'électronique du spin avec un aperçu sur les aspects fondamentaux de la spintronique à base des semi-conducteurs. L'origine du ferromagnétisme dans les DMS est également présenté dans cette partie. La deuxième partie contient des généralités sur les propriétés du semi-conducteur hôte CdS ainsi qu'un état d'art sur les DMS de type II-VI et le choix des matériaux à étudier : $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

Dans le Chapitre II sont présentées les méthodes ab initio utilisées dans l'étude de la structure électronique des DMS. La théorie de la fonctionnelle densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse sont également décrites.

Le Chapitre III traite la mise en œuvre de la DFT ainsi que le principe de la méthode FP-LMTO.

Enfin, le dernier chapitre est dédié aux calculs des propriétés physiques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ où sont présentés les résultats de nos calculs avec discussion et interprétation ; il est subdivisé en deux parties : la première est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur CdS pur et la deuxième à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétique dilués : $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

Ce texte s'achève par une conclusion générale sur les résultats obtenus et la proposition du $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ comme un nouveau matériau semiconducteur magnétique dilué, susceptible de conduire à de futures applications pour la spintronique.

CHAPITRE I

Semiconducteurs magnétiques dilués pour la spintronique

Science.....

*never solves a problem without creating ten more
ne résout jamais un problème sans créer dix autres.*

George Bernard Shaw

DANS ce premier chapitre, nous présentons l'essentiel des connaissances en rapport avec la thèse, puis nous exposons l'intérêt et la motivation du sujet. Dans un premier temps, nous traiterons le contexte scientifique dans lequel se situe le travail de thèse en particulier, la spintronique réalisée avec les matériaux semiconducteurs. Il s'agit d'une branche de recherche multidisciplinaire et en rapide évolution de la spintronique qui vise à exploiter non seulement la charge mais aussi le spin des porteurs qui permet d'utiliser le même dispositif pour le traitement et le stockage des informations. Nous expliquerons tout d'abord pourquoi l'électronique de spin est un domaine si prometteur tout en évoquant les limitations qui freinent son développement. On donnera un aperçu des applications possibles et des exemples de dispositifs permettant de souligner l'importance des DMS (Diluted magnetic semiconductor) dans la réalisation de composants de l'électronique de spin.

Nous verrons ensuite un bref historique sur les travaux effectués pour le développement des nouveaux matériaux magnétiques pour la spintronique afin de contourner ces obstacles. Nous évoquerons également les différents types d'interactions magnétiques existant au sein des DMS et les modèles établis pour expliquer le ferromagnétisme dans ces derniers.

Nous présenterons enfin un état de l'art des propriétés optiques et électroniques du CdS. Cette partie sera présentée succinctement compte tenu des très nombreuses études existantes sur le CdS. Nous présenterons les propriétés structurales, chimiques et électriques du CdS, puis nous présenterons l'état de l'art sur les DMS à base de CdS, c'est-à-dire les résultats publiés jusqu'à présent et nous présenterons la motivation de notre choix des matériaux $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ et de leurs nouveautés par rapport au CdS.

I.1 Spintronique comme un domaine émergent pour l'électronique du futur

L'industrie microélectronique basée sur le silicium a été le moteur technologique de la société moderne, notamment avec les inventions du transistor en 1947 [7] et du circuit intégré en 1958 [8]. Le point clé pour un progrès rapide dans ce domaine est la miniaturisation en continu des dispositifs, car comme disait déjà Richard P Feynman en 1959 : « il y a beaucoup de place en bas » (« there is plenty of room at the bottom ») [9]. Grâce à la miniaturisation des transistors, l'évolution logique tend vers une intégration croissante des fonctions électroniques sur une même puce. Cela permet de réduire le poids et d'augmenter les densités d'intégration des circuits tout en améliorant leurs performances (rapidité, consommation...). Cela permet aussi de tirer un maximum de rendement sur chaque cm^2 d'une plaquette ou « wafer » de silicium.

Jusqu'à aujourd'hui, les progrès réalisés ont suivi, à quelques corrections près [10], la célèbre prédiction énoncée en 1965 par Gordon Moore (co-fondateur de la société Intel) qui annonçait que le nombre de transistors incorporés dans une puce carrée dans les circuits intégrés serait amené à doubler tous les 18 mois [1]. Cependant, la tendance à l'intégration croissante répondant à la loi de Moore a mené à une réduction continue des dimensions des composants électroniques élémentaires. Cette fulgurante évolution met, néanmoins, en exergue les limites de la miniaturisation des composants électroniques basés sur le transport des charges, car en se rapprochant de l'échelle nanométrique, les lois qui régissent le fonctionnement des transistors ne s'appliqueront plus pour de telles dimensions. Des restrictions liées aux lois de la physique apparaissent [11], notamment en raison de problèmes de finesse lithographique à cette dimension mais également à cause des fluctuations thermiques [12] et des effets quantiques qui se manifestent, qu'ils soient désirables ou non. Serait-on réellement proches de la fin de la loi de Moore ? Dans quelle mesure ils peuvent être toujours plus rapides, plus petits et à moindre coût.

Le monde de la microélectronique doit donc se pencher sur de nouveaux axes de recherche pouvant supplanter l'électronique classique aux dimensions nanométriques, pour franchir ce mur à la fois technologique et financier et pour se projeter dans son proche avenir.

Une des alternatives est l'application d'un autre degré de liberté. En effet, les connaissances des propriétés de l'électron a permis de penser à un autre degré de liberté qui va permettre de dépasser les limites technologiques et de concevoir d'autres applications. Ce degré de liberté est le « spin » de l'électron qui est la propriété d'une particule qui pourrait être décrite comme la rotation de cette particule sur elle-même. C'est l'équivalent quantique du moment cinétique en physique classique. Le moment cinétique quantique est à l'origine du moment magnétique que porte une particule possédant un spin; de ce fait toute particule possédant un spin peut être vue comme un minuscule aimant. Grâce à l'exploitation de cette propriété supplémentaire, de concepts nouveaux basés sur le transport et la manipulation du spin ont vu le jour tout en conduisant à une nouvelle discipline de la physique de l'état solide dite l'électronique de spin [2]. Cette discipline est prometteuse car à cette échelle l'interaction d'échange devient appréciable. La spintronique ou électronique de spin, aussi connue sous le nom de magnéto électronique [13,14], est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle électronique dite des spins est basée non seulement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semiconducteurs, mais elle est aussi basée sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles, sans pour autant modifier totalement la technologie bien maîtrisée du silicium [15].

I.1.1 La magnétorésistance géante

Historiquement, les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [16] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay [3] et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [17]. Au cours de leurs études sur le Fe/Cr/Fe en superréseaux et en tricouches respectivement, ils ont observé que la résistivité du courant électrique d'une couche à l'autre dépend de l'alignement relatif de l'aimantation de chaque couche de Fe. Cet effet de magnétorésistance se manifeste dans des structures multicouches alternant

matériau ferromagnétique et matériau non magnétique (figure I.1). Sous l'application d'un champ magnétique externe, la résistance électrique de l'ensemble diminue considérablement.

Ce phénomène s'explique par le passage d'un état antiparallèle à un état parallèle des couches magnétiques successives. Il lui a été donné le nom de magnétorésistance géante (GMR) car le changement relatif de résistance observé sous champ magnétique, de l'ordre de 50 % à température ambiante, était beaucoup plus grand que tous les phénomènes de magnétorésistance connus jusque-là dans les métaux.

Cette découverte, qui a valu le prix Nobel de physique 2007 au Français Albert Fert et à l'Allemand Peter Gründberg [18, 19, 20], est considérée comme fondatrice de l'électronique de spin. Elle a stimulé les études sur ces phénomènes d'interaction entre magnétisme et transport de charge.

Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. En effet, en 1990 les vanes de spin qui sont des matériaux présentant une magnétorésistance géante à champ faible, ont été mises au point pour réaliser des capteurs de champs magnétiques ultrasensibles. La première application industrielle de composants spintroniques a concerné l'introduction des vanes de spin dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs en 1998. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997.

Beaucoup plus sensibles aux champs magnétiques, ces têtes ont permis de réduire fortement la dimension des bits magnétiques, conduisant à une augmentation vertigineuse de la densité d'information stockée sur un disque dur. Cette densité est ainsi passée de 0,15 Giga-bit/cm², juste avant l'apparition des têtes vanes de spin à 13 Giga-bits/cm² dans les meilleurs disques actuels (soit l'équivalent d'environ 2 500 romans de taille moyenne par cm²). La capacité de certains disques durs atteint maintenant 400 Gigas-octet, ce qui leur donne accès à de nouveaux marchés grand public, tels que le magnétoscope de salon. En parallèle, des micro-disques (2 cm de diamètre) ont pu être développés pour des applications nomades comme la photographie numérique. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm.

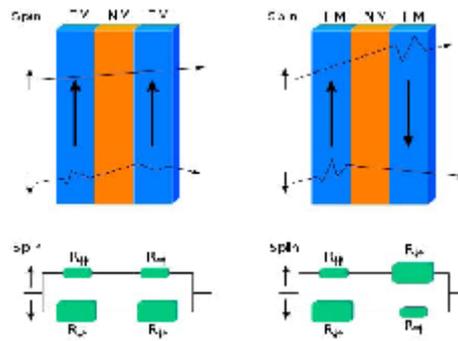


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'une vanne de spin (couches ferromagnétiques (FM) séparées par une barrière métallique non magnétique (NM)) utilisant l'effet de la magnétorésistance géante (GMR). Si les couches FM ont des aimantations opposées, la résistance est nettement plus importante que lorsque les aimantations sont parallèles. On obtient donc une sorte d'interrupteur permettant de déterminer le sens d'aimantation (donc l'information binaire 0 ou 1) par mesure de la résistance de l'empilement. Le même type de structure permet d'obtenir l'effet de la magnétorésistance tunnel (TMR) en remplaçant le métal non magnétique par une fine couche d'oxyde non magnétique utilisée comme barrière tunnel

I.1.2 La magnétorésistance tunnel

Une autre étape marquante en électronique de spin a été l'observation d'effets de magnétorésistance tunnel dans des jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Tunnel Junctions ou MTJ) à température ambiante. Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches FM/NM/FM mais à la différence des vannes de spin dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique (typiquement en cuivre) ; il s'agit ici d'une fine couche de matériaux isolants (par exemple la couche d'alumine d'une épaisseur de 1,5 nm) qui constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Les électrons peuvent néanmoins la traverser par un effet purement quantique ; c'est l'effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle entre le spin des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit l'électron

après son passage. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes, le courant d'électrons à travers la jonction dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes.

Cet effet avait été observé pour la première fois par le Français, Michel Jullière, en 1975 [4], à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium. La magnétorésistance tunnel (TMR) est alors définie par le rapport des résistances dans l'état parallèle (R_p) et antiparallèle (R_{AP}) des aimantations. Suivant le modèle phénoménologique de Jullière [18], la TMR peut être reliée à la polarisation en spin des deux électrodes ferromagnétiques par la relation :

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_p}{R_p} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (I.1)$$

P_1 et P_2 sont les polarisations des électrodes 1 et 2.

Après une vingtaine d'années, les jonctions tunnel ont connu un essor avec l'observation par Moodera, Kinder et al. en 1995 [21] de la magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions amorphes à base d'alumine présentant des amplitudes de magnétorésistance de 30 à 70 %. Depuis, d'énormes progrès ont été réalisés dans les matériaux constituant les barrières tunnels. En particulier, des jonctions magnétiques cristallisées à base d'oxyde de magnésium (MgO) ont été mises au point, présentant des amplitudes de magnétorésistance supérieures à 400 % à température ambiante. Cette augmentation considérable d'amplitude de magnétorésistance des jonctions à base de MgO par rapport aux jonctions amorphes à base d'alumine provient de la nature cristallisée des barrières de MgO.

Outre l'intérêt de ces phénomènes du point de vue fondamental, ces jonctions tunnel suscitent un intérêt considérable pour différents types d'applications. Elles permettent tout d'abord la réalisation de capteurs de champs magnétiques encore plus sensibles que les vannes de spin du fait de leur plus grande amplitude de magnétorésistance. Ces capteurs sont déjà utilisés dans la dernière génération de têtes de lecture de disques durs mais pourraient aussi être utilisés dans des codeurs de position ou codeurs angulaires pour la robotique, l'automobile, ou encore comme boussoles électroniques.

I.1.3 Exemples d'applications

I.1.3.1 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)

La MTJ est le premier dispositif spintronique en courant vertical (courant perpendiculaire aux couches). Cette géométrie verticale permet de l'insérer dans des circuits de très haute densité de la microélectronique. Ainsi, des MTJs de petite taille (quelques centaines de nanomètres) sont à la base d'un nouveau type de circuits mémoires désignés par MRAM (Magnetic Random Access Memory) [22,23,24].

Dans cette application, chaque point mémoire est constitué d'une jonction tunnel magnétique. Un bit d'information est stocké en mettant la jonction tunnel, soit dans la configuration magnétique parallèle (état de basse résistance représentant un "0" logique), soit dans la configuration magnétique antiparallèle (état de forte résistance représentant un "1" logique). L'information écrite sur le bit est relue en mesurant le niveau de résistance de la jonction tunnel (figure I.2).

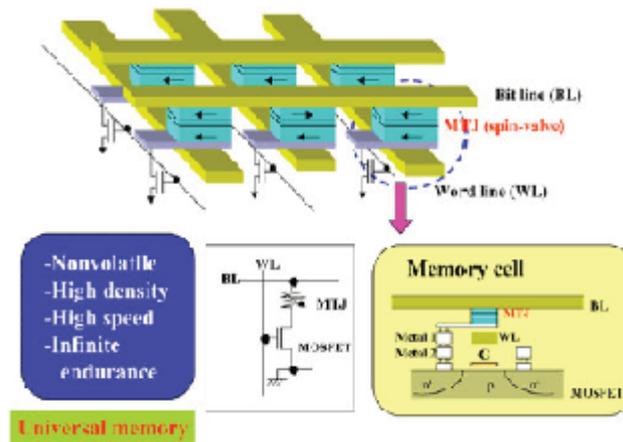


Figure I.2 : Représentation schématique des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM)

Les MRAM annoncées par les industriels devraient avoir des densités et des temps d'accès semblables à ceux des mémoires semiconducteurs actuelles à accès rapide, de type DRAM (Dynamic random access memory) ou SRAM (Static random access memory), mais avec l'avantage considérable d'être non volatiles, c'est-à-dire de conserver l'information même quand l'ordinateur (ou le téléphone

portable) n'est pas sous tension. Les MRAM permettront d'éliminer, par exemple, le temps aujourd'hui nécessaire pour charger (« booter ») le système d'exploitation à la mise en marche des ordinateurs actuels. Elles seront également moins gourmandes en énergie que les DRAM actuelles dont il faut « rafraîchir la mémoire » environ tous les millièmes de seconde. Elles seront donc très intéressantes pour l'électronique nomade, les ordinateurs ou les téléphones portables, les agendas électroniques, etc.

I.1.3.2 SpinFET

Les applications que nous venons de voir utilisent des métaux, tels que le fer ou le chrome. L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semiconducteurs. Il s'ouvrira alors un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation d'un transistor à spin (SPINFET, figure I. 3) comme décrit par Datta et Das [25].

Dans ce dispositif, les électrodes de source et de drain sont ferromagnétiques. Le courant est ainsi polarisé par l'électrode de source et le magnétisme de l'électrode de drain permet de mesurer la polarisation en sortie de canal. Le champ électrique créé par la grille n'a plus alors pour but de peupler ou dépléter le canal, mais de faire précesser le spin des porteurs de charge par couplage de Rashba-Bychkov [26]. On s'attend donc à observer une oscillation du courant passant en fonction de la tension de grille.

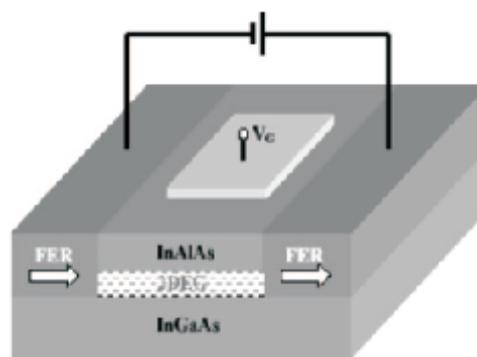


Figure. I.3 : Transistor à effet de champ ou spin-FET (Field Effect Transistor) imaginé par Datta et Das en 1990 [25]. Le courant est polarisé en spins lors de l'injection par une des électrodes ferromagnétiques (FER). La tension de grille (V_G) induit une précession des spins des électrons qui sont collectés ou non par l'autre électrode ferromagnétique suivant leur état de spin.

I.1.3.3 SpinLED

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la Spin LED constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puit quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué. La figure I.4 montre le schéma d'un tel dispositif [27]. Des trous spin-polarisés sont injectés via un semiconducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puit quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K, température de Curie de GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [28].

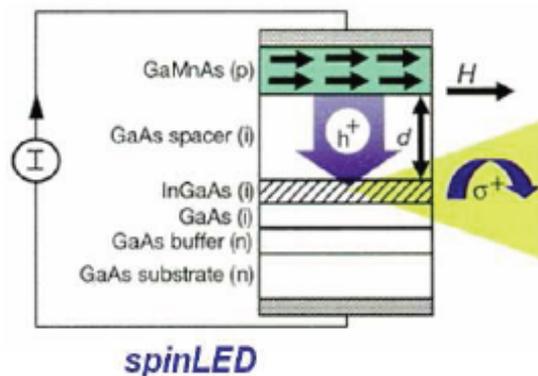


Figure. I.4: Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode).

Il y a bien d'autres applications imaginables lorsque l'on marie la spintronique à la technologie des semiconducteurs. Malheureusement, plusieurs problèmes de taille ont jusqu'à présent empêché cette union.

La révolution technologique ainsi initiée impose donc un choix spécifique des matériaux de base pour concevoir et fabriquer de nouveaux matériaux et dispositifs.

I.1.4 Nouveaux matériaux magnétiques pour la spintronique

Depuis une dizaine d'années, beaucoup de chercheurs se sont investis dans la recherche et le développement des matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin. Si l'électronique classique utilise principalement des interactions mettant en jeu la charge de l'électron, l'exploitation de ces nouveaux matériaux fait intervenir le spin de l'électron plutôt que sa charge.

La réalisation de dispositifs exploitant ce concept nécessite des matériaux dont les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques sont fortement couplées. Cette fonctionnalité est présente dans les matériaux ferromagnétiques dans lesquels les interactions d'échange ont des valeurs importantes. Ces matériaux doivent donc être ferromagnétiques avec des températures de Curie supérieures à la température ambiante.

I.1.4.1 Métaux ferromagnétiques

L'asymétrie de la structure des bandes des métaux ferromagnétiques entraîne des populations d'électrons de spin up et down inégales ; de ce fait, le courant issu de ces métaux sera polarisé en spin. A l'échelle microscopique, un métal ferromagnétique possède un moment magnétique spontané même en absence d'un champ magnétique appliqué. Selon le décalage et la position du niveau de Fermi E_F , la bande d peut être totalement remplie (les matériaux ferromagnétiques forts comme le nickel ou le cobalt) ou partiellement remplie (matériaux ferromagnétiques faibles comme le fer) comme le montre la figure I.5. Ces métaux sont appelés métaux de transition, parmi lesquels, on cite le fer, le nickel, le cobalt et leurs alliages.

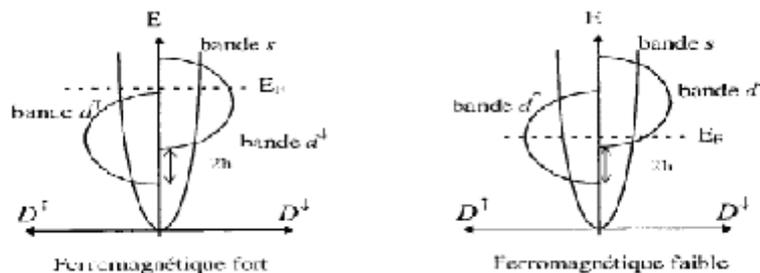


Figure I.5 : Structures de bandes d'un ferromagnétique fort et faible.

$2h$: distance séparant les bas des deux bandes $d \uparrow$ et $d \downarrow$.

Jusqu'à présent, la réalisation de dispositifs pour l'électronique de spin a été limitée par la problématique de l'injection d'électrons avec une direction de spin contrôlée. Le plus évident semblait d'injecter des électrons de spins polarisés à partir d'un matériau ferromagnétique, dans lequel tous les spins des électrons de conduction sont intrinsèquement alignés.

Zhu et al ont utilisé le fer comme injecteur du spin dans du GaAs [29]. D'autres groupes ont utilisé le CoFe [30], le Ni [31] et le cobalt. Mais les premières tentatives d'injection du spin depuis un métal ferromagnétique vers des semiconducteurs en utilisant un contact ohmique ferromagnétique/semi-conducteur n'ont pas abouti à des résultats concluants.

Le problème majeur rencontré dans ce cas de figure est l'interface entre le matériau ferromagnétique et le semiconducteur, qui constitue une barrière à une injection de spin efficace. Il a notamment été montré dans le système Fe/GaAs, qu'il se formait à l'interface une couche magnétiquement morte, où les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire. Des calculs ont établi que l'injection de spin était limitée à 0.1% entre un métal ferromagnétique et un semiconducteur en raison du désaccord de résistance à l'interface. Cette absence d'injection de spin a été attribuée à la grande différence de conductivité entre le ferromagnétique et le semi-conducteur qui réduit considérablement l'efficacité de l'injection du spin. En effet la conductivité dans les métaux est supérieure à 3 ou 4 ordres de grandeurs à celle des semiconducteurs.

Parmi les solutions proposées à ce problème, l'utilisation des semi-conducteurs magnétiques comme injecteurs des spins pour s'approcher de la conductivité des semi-conducteurs [32,33].

I.1.4.2 Semiconducteurs ferromagnétiques

La physique des semiconducteurs et le magnétisme sont deux domaines bien établis de la physique du solide et qui continuent pourtant de dévoiler une grande variété de phénomènes, souvent liés à de nouveaux types de matériaux. Ils ont connu un essor considérable, car une grande synergie est très vite apparue entre recherche fondamentale et développements applicatifs dans des domaines tels que l'électronique. L'idée du magnétisme dans les semiconducteurs n'est pas nouvelle. La question de savoir si la charge et le spin peuvent coexister dans le même

matériau pour améliorer ses propriétés a été abordée depuis de nombreuses années. Alors que le magnétisme dans les matériaux métalliques et isolant était bien connu, la possibilité d'ordre magnétique dans les semiconducteurs n'a été découverte qu'au milieu des années 1990.

Dans les années 1960 et 1970, le comportement semiconducteur dans un matériau ferromagnétique a été découvert avec l'envisagement de nouveaux matériaux comme par exemple des chalcogénures à base d'euporium (EuO et EuS par exemple) [34] ou de chrome de structure spinelle (CdCr₂S₄ et CdCr₂Se₄ [35] par exemple) ordonnés selon un réseau périodique. Ces matériaux sont de véritables semiconducteurs ferromagnétiques dans le sens qu'ils ont des atomes magnétiques intégrés dans le sous réseau du cristal (figure I.6).

Le ferromagnétisme dans ce cas est expliqué par un couplage indirect entre les moments magnétiques locaux des ions d'euporium (de symétrie *f*) ou de chrome (de symétrie *d*) via les porteurs de charge délocalisés (de symétrie *s*), démontrant ainsi l'importance de l'interaction entre les propriétés magnétiques et semiconductrices. Néanmoins, les recherches concernant ces matériaux ont été abandonnées pour plusieurs raisons : la structure cristalline de ces composés est très différente de celle du silicium ou de l'arséniure de gallium GaAs ce qui les rend incompatibles avec les technologies semiconductrices existantes et la croissance dans ce cas n'est pas aisée. De plus, la température de Curie de ces alliages est bien loin de la température ambiante, indispensable pour une application industrielle.

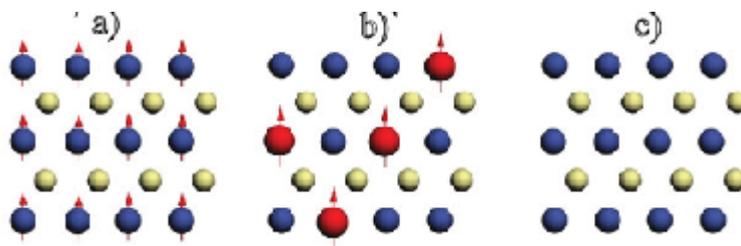


Figure. I.6 : Représentation schématique de trois types de semiconducteurs. a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné. b) les éléments magnétiques répartis aléatoirement sur le réseau hôte. c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques (d'après H. Ohno [36]).

Une autre stratégie pour obtenir des matériaux semiconducteurs magnétiques consiste à élaborer des semiconducteurs aussi proches que possible des semiconducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques. Cette stratégie permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique et de construire une électronique de spin « tout semiconducteur », et d'intégrer dans un même composant les fonctions de stockage et de traitement de l'information.

C'est cette piste qui ouvre une voie prometteuse dans la recherche de nouveaux matériaux combinant à la fois propriétés semiconductrices et ferromagnétisme. Ces matériaux sont appelés semiconducteurs magnétiques dilués (DMS).

I.1.4.3 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductors) [37], appelés aussi semiconducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semiconducteurs classiques (II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI₂) dans lesquels une fraction des cations non magnétiques est remplacée par des ions magnétiques de métaux de transition ou des métaux des terres rares.

Il existe plusieurs types de DMS que nous distinguerons en fonction de la matrice semiconductrice hôte. Les semiconducteurs des groupes II-VI et IV-VI dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semiconducteurs magnétiques des groupes III-V, IV et II-IV-VI₂ est plus récente.

Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI présentent un écart stœchiométrique qui leur permettent d'avoir une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ depuis 1986 [38]. Toutefois, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

Les DMS à base des semiconducteurs IV (semiconducteurs de base de l'électronique) ont fait jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques.

On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé avec Mn [39] ou Cr [40], ou sur le SiC dopé avec Fe, Ni ou Mn [41].

La famille des DMS à base des semiconducteurs II-IV-VI₂ est plus "exotiques". A ce jour, uniquement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été reportés ($T_c \gg 310K$) [42,43]. Les chalcopyrites présentent l'avantage d'avoir des températures de Curie supérieures à 300K mais ces composés sont difficilement incorporables dans les structures semiconductrices traditionnelles de l'électronique actuelle. Cependant, ces chalcopyrites ont la particularité de posséder une phase ferromagnétique pour des composés de type p ou n [44].

Les DMS des groupes II-VI et III-V semblent plus attrayants pour leurs intégrations dans des hétérostructures semiconductrices ; ils ont été intensivement étudiés et font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications [37].

Historiquement, les DMS ont commencé à voir le jour vers le début des années 80 par l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semiconducteur de la famille des semiconducteurs du groupe II-VI, comme par exemple ZnSe ou ZnS. Dans ces matériaux, le cation magnétique vient en substitution au cation de l'hôte semiconducteur comme par exemple dans les tellurures : $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [45,46]. L'utilisation du manganèse dans l'élaboration des DMS du groupe II-VI trouve son intérêt dans sa solubilité exceptionnelle pouvant atteindre 90% dans cette famille de semiconducteurs. Comparativement, le manganèse est beaucoup moins soluble dans les semiconducteurs du groupe III-V. Par ailleurs les échantillons obtenus présentent une excellente qualité cristalline [47], ce qui les rend particulièrement intéressants pour des études de diffraction de neutrons. Cependant, dans les semiconducteurs du groupe II-VI, la substitution du cation de valence 2 par Mn^{2+} ($[Ar]^{3d5}$) apporte un spin localisé $S = 5/2$ mais ne fournit pas de porteurs de charges. Les interactions magnétiques dominées par l'échange direct antiferromagnétique entre les atomes de manganèse conduisent à des phases antiferromagnétiques, paramagnétiques ou verre de spin.

T. Dietl et al. ont montré que des semiconducteurs dopés au manganèse, pouvaient présenter une phase ferromagnétique s'ils sont de type p. En utilisant le modèle de Zener [48], ils montrent que l'ordre magnétique tire son origine de

l'interaction d'échange p-d entre les ions magnétiques et les porteurs itinérants. La valeur de l'énergie d'échange p-d étant fortement liée au nombre d'électrons dans la bande d et à la configuration de ces électrons (configuration haut spin ou bas spin), l'état magnétique et la valeur de la température de Curie dépendent de l'impureté magnétique incorporée et du semiconducteur hôte. Ainsi selon que le niveau d'énergie du métal de transition se situe dans la bande de valence ou au milieu du gap du semiconducteur, on pourra obtenir une phase ferromagnétique ou non.

La figure I.7 représente la position des niveaux d'énergie des états accepteurs (A(0/-)) et donneurs (D(0/+)) correspondant à l'introduction d'éléments de transition dans des matrices hôtes des groupes II-VI et III-V par rapport au haut (ou bas) de la bande de valence (ou de conduction). Les carrés et les triangles représentent les niveaux d'énergie des états donneurs et accepteurs correspondant aux bandes inférieures et supérieures de Hubbard.

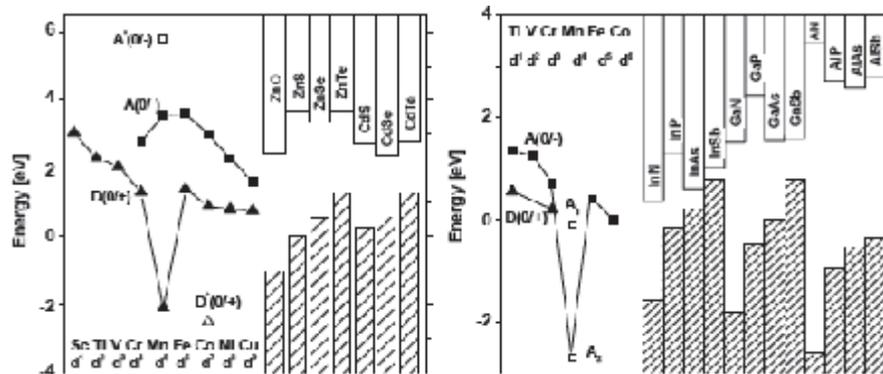


Figure I.7 : Positions des niveaux des métaux de transition par rapport aux bandes de conduction et de valence de semiconducteurs des groupes II-VI et III-V. Les triangles représentent les états donneurs et les carrés les états accepteurs (d'après Dietl et al. [49,50]).

Dans le cas des semiconducteurs du groupe II-VI, les positions des niveaux donneurs sont associés à la transition d'un ion M^{2+} à M^{3+} , tandis que celles des niveaux accepteurs elles correspondent à la transition d'un ion M^{2+} à M^+ . Or, on observe que pour les semiconducteurs II-VI, la position des niveaux accepteurs est située au dessus du sommet de la bande de valence. Pour obtenir des phases ferromagnétiques, il y a alors nécessité d'apporter des porteurs de charge afin de

changer le signe des couplages magnétiques. L'introduction de porteurs peut se faire de plusieurs manières possibles : par application d'une tension de grille, ou en procédant à un co-dopage lors de la croissance des échantillons (par exemple dopage en azote en épitaxie par jets moléculaires) ou alors en utilisant un élément magnétique d'une autre valence comme le Chrome ou le Cobalt.

Expérimentalement, une phase ferromagnétique a été observée dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [51] et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [52] dopés à l'azote et au phosphore ; cependant, il a été montré qu'on pouvait obtenir une phase ferromagnétique pour le semiconducteur ZnO de type n dopé au cobalt [53] et au vanadium [54]. L'origine du ferromagnétisme de ces derniers composés reste encore à élucider. Il est, en effet, possible d'atteindre de très forts taux de dopage en trous dans les matériaux du groupe II-VI [55]. Malheureusement, les températures de Curie des échantillons ferromagnétiques obtenus n'excèdent pas quelques Kelvin.

La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [56] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semiconducteur III-V $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ a marqué le début d'une nouvelle ère. Il s'agissait alors d'un événement majeur car pour la première fois en l'absence de codopage, des températures de Curie de quelques dizaines de Kelvin étaient atteintes dans un semiconducteur magnétique. Cette découverte a ensuite motivé de nombreuses études sur les semiconducteurs du groupe III-V dopés par le manganèse. Il a fallu attendre la fin des années 1990 pour atteindre des températures de Curie de l'ordre de 110 K avec l'élaboration des DMS à base de semiconducteur GaAs du groupe III-V dopés à 5% de manganèse [57,58]. Il faut souligner que cette proportion relativement importante de dopants magnétiques a été rendue possible dans les matériaux du groupe III-V par la mise au point de la croissance hors d'équilibre par épitaxie par jet moléculaire à température relativement basse [58,56].

C'est cette découverte qui a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de l'électronique de spin. D'ailleurs, cet espoir n'a fait que s'amplifier au début des années 2000, lorsque Dietl et ses collaborateurs prédisent une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [57]. L'étude des semiconducteurs magnétiques dilués III-V semble alors être la voie à suivre pour voir émerger des températures critiques atteignant, voire dépassant, l'ambiante.

Pour les semiconducteurs du groupe III-V, les états donneurs correspondent à la transition d'un ion triplement ionisé M^{3+} en un ion M^{4+} et les états accepteurs à la transition M^{3+} en M^{2+} . Les états A_1 et A_2 (figure I.7) correspondent aux états accepteurs déterminés expérimentalement pour les composés $(Ga,Mn)P$ [58] et $(Ga,Mn)As$ [59]. Si le niveau accepteur de Mn était situé en A_2 , tous les semiconducteurs du groupe III-V seraient de type p ; les conditions requises pour l'apparition d'une phase ferromagnétique selon le modèle de Zener [48] sont alors satisfaites. Les semiconducteurs GaAs et InSb seraient ferromagnétiques et de type p pour le Mn (en position A_2 ou A_1) et le Co dont le niveau d'énergie est situé dans le gap. Pour le fer dans GaSb et InSb et pour le Co et le Mn (en position A_1) dans GaAs et InAs, les niveaux accepteurs étant à proximité du haut de la bande de valence, on s'attend à avoir un semiconducteur de type p et par conséquent une phase ferromagnétique.

La figure I.8 montre les positions des niveaux d'énergies du manganèse pour divers hôtes semiconducteurs III-V [60]. On observe, pour la plupart de ces composés, que les niveaux d'énergie du manganèse sont proches du haut de la bande de valence. Ce diagramme reflète l'influence de la nature du métal et du semiconducteur sur la position des états donneurs et accepteurs mais à la différence des composés du groupe II-VI, lors de la substitution du cation de valence 3 par un ion Mn^{2+} , on apporte cette fois un trou en plus du spin localisé $S=5/2$ (orbitales d). L'ion manganèse substituant le cation est alors considéré comme un accepteur en termes d'électron ou donneur de trous. La forte interaction d'échange p-d peut donner lieu à la formation d'un complexe ion + trou (un trou reste localisé autour de l'impureté magnétique) qui induit des niveaux dans la bande interdite. L'état fondamental est alors d^{n+1} plus un trou h ($3d^5+h$ pour le Mn dans les semiconducteurs par exemple) et non pas $d^n(d^4)$. La position des niveaux d'énergie du système $3d^{n+1}+h$ est alors situé en haut de la bande de valence des semiconducteurs hôtes ; En effet, dans GaMnAs, il apparaît aujourd'hui bien établi que la configuration électronique majoritaire du manganèse correspond au complexe ion + trou ($3d^5 + h$) figure I.7 [56]. Quelques revues relatent les propriétés de ces semiconducteurs ferromagnétiques III-V, notamment les articles de F. Matsukura et al. [61] et des revues plus théoriques de König et al. [62] et Sanvito et al. [63].

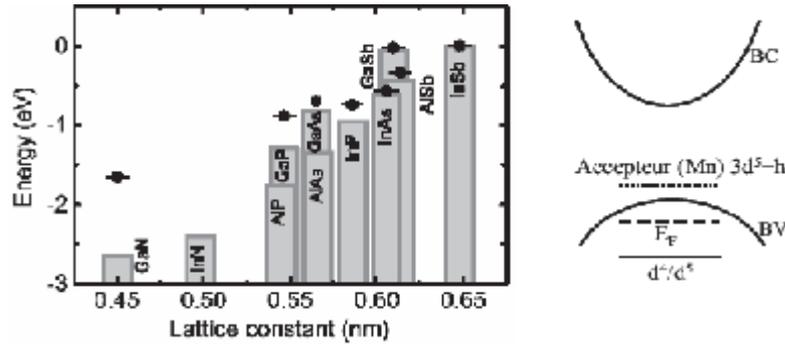


Figure. I.8 : Positions des niveaux d'énergie du Mn, déterminées expérimentalement par différents groupes, par rapport au haut de la bande de valence (d'après Dietl et al. [50]). Positions schématiques des états accepteurs d^4/d^5 , du niveau de Fermi et du niveau $3d^5+h$ dans le cas des semiconducteurs $\text{III}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}$

Un modèle théorique traitant convenablement la structure de bande au voisinage du haut de la bande de valence (point Γ) par un Hamiltonien de Kohn-Luttinger [64] à six bandes mais traitant de façon perturbative le couplage entre les impuretés magnétiques et le gaz de trous, a permis à Dietl et collaborateurs [48] de prédire les températures de Curie pour différents semiconducteurs magnétiques dilués (figure I.9). Ces prédictions ont motivé de nombreux travaux expérimentaux concernant le GaN et le ZnO ; ces derniers étaient alors vus comme les meilleurs candidats pouvant présenter une phase ferromagnétique au delà de la température ambiante.

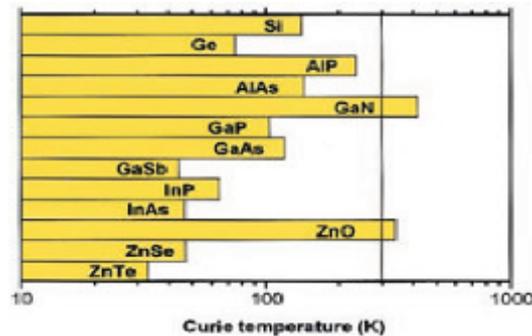


Figure I.9 : Températures de Curie calculées pour divers semiconducteurs de type p contenant 5% de Mn et $3.5 \cdot 10^{20}$ trous par cm^3 (soit une densité de porteur par impureté $y \sim 1/3$ (d'après Dietl et al. [48])

De nombreux articles de revues reviennent sur les semiconducteurs magnétiques et permettent d'avoir une vue d'ensemble sur l'état actuel de la recherche sur les DMS, qui est à l'origine d'un nombre important et croissant de publications depuis une dizaine d'année [65].

Une autre principale voie d'étude explorée en spintronique pour utiliser des propriétés originales consiste à obtenir de forts effets magnétorésistifs (GMR, TMR) à haute température afin de pouvoir les utiliser dans des dispositifs de l'électronique de spin (tête de lecture magnétorésistive, mémoire magnétique à accès aléatoire...). L'obtention de tels effets étant reliée à la polarisation en spin du courant d'électrons (modèle de Jullière), un des enjeux actuels porte sur la recherche de systèmes ayant une plus forte polarisation en spin que celle des métaux ferromagnétiques traditionnels (fer, cobalt, nickel...). Les demi-métaux ferromagnétiques apparaissent alors comme une nouvelle classe de matériaux potentiellement intéressants.

I.1.4.4 Demi-métaux ferromagnétiques

La première apparition du terme « demi-métal » date du début des années 1980 (de Groot et al. [66]). Dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up » ou « down ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisqu'ils ne contribuent à la conduction que par des électrons de spin « up » ou par des électrons de spin « down »

D'une manière plus elucidante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique « 2 en 1 » ; métallique pour une direction des spins et semi-conducteur (magnétique) pour les autres directions des spins (Figure I.10).

Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par calcul de structure de bande.

L'année suivante, les mêmes auteurs effectuent des mesures in situ d'ellipsométrie sur les échantillons polycristallins PtMnSb et NiMnSb [67] ; ils ont mis en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires, compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue

précédemment. Il faut noter que ces mesures ne sont pas d'une interprétation aussi directe que des mesures de photoémission résolue en spin.

Il résulte de cette découverte, une activité de recherche correspondant à la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande : (CrO_2 : [68], Fe_3O_4 : [69], $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: [70], $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$: [71], Co_2MnX ($X=\text{Si,Ge}$) : [72], CuV_2S_4 et CuTi_2S_4 : [73], LaAVRuO_6 ($A=\text{Ca, Sr, and Ba}$) : [74], CrAs : [75]). Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc... [76].

La demi-métalllicité ferromagnétique a été aussi trouvée dans des matériaux semiconducteurs dopés par des impuretés magnétiques. Exemple : GaN dopé par Mn [77], AlN dopé par Cr et par Mn [78] et GeTe dopé par V et le Cr [79] .

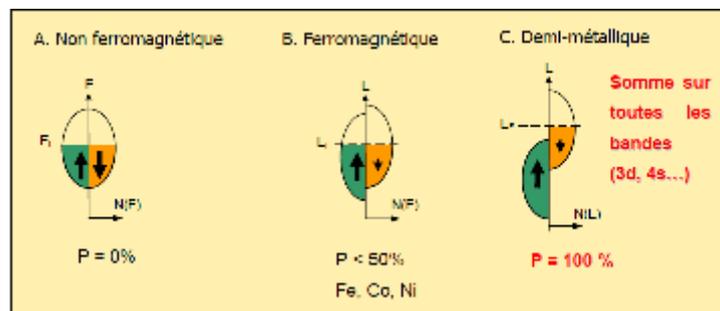


Figure I.10 : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demimétallique (C). On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

I.1.5 Origine du ferromagnétisme

Si les recherches sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont de plus en plus nombreuses depuis une quinzaine d'années, l'origine du ferromagnétisme dans ces composés n'est pas complètement comprise. Elle est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour les III-V, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pour les II-VI) ; cependant, elle est encore soumise à débat pour d'autres ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$).

La compréhension des prédictions et des modèles théoriques, qui régissent et prévoient le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS nécessite de cerner la nature des échanges magnétiques dans ces systèmes désordonnés.

I.1.5.1 Interactions magnétiques mises en jeu

Il y a deux types d'interaction entre les électrons de type d des ions de transition et les électrons du semiconducteur hôte : les interactions magnétiques entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques et les interactions entre les électrons des ions magnétiques.

I.1.5.1.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés :

Pour l'étude de l'interaction sp-d, il est pratique de considérer le semi-conducteur magnétique dilué constitué de deux sous-systèmes électroniques en interaction mutuelle : le premier sous-système correspond aux électrons sp des bandes de valence et de conduction du semiconducteur et le second système correspond aux électrons 3d provenant des moments localisés provenant des ions de l'élément de transition. Ces deux sous-systèmes sont couplés par l'interaction d'échange sp-d, qui modifie ainsi leurs propriétés physiques intrinsèques.

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction Γ_6 , principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence Γ_7 et Γ_8 (au voisinage du centre de la zone de Brillouin), composée essentiellement des

orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition.

Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques.

Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut être décrite par un hamiltonien de type Heisenberg :

$$H_{pd} = \sum_i J_{pd}(r - R_i) S_i \sigma, \quad (1.2)$$

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

En utilisant une approximation de champ moyen, l'opérateur S_i est remplacé par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Cela revient à considérer que chaque spin ressent un moment magnétique moyen créé par l'ensemble des atomes de l'élément de transition et ainsi à négliger tout type de fluctuations. Une autre difficulté provient de la répartition aléatoire des atomes de l'élément de transition dans la matrice du semiconducteur hôte.

Pour s'affranchir de cela, on utilise l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites de l'élément de transition par une moyenne sur tous les sites tétraédriques, pondérée par la concentration en impuretés magnétiques x . L'Hamiltonien d'échange H_{pd} entre les trous et les électrons 3d du l'élément de transition s'écrit alors :

$$H_{pd} = -xN_0\beta\langle S \rangle \cdot \sigma, \quad (1.3)$$

Où N_0 est la concentration volumique des sites cationiques et β l'intégrale de recouvrement des orbitales p et d.

De même, il existe aussi une interaction d'échange s-d entre les électrons de la bande de conduction de symétrie s et les électrons 3d localisés du l'élément de transition.

L'hamiltonien correspondant s'écrit avec les mêmes que précédemment :

$$H_{sd} = -xN_0\alpha\langle S \rangle \cdot \sigma, \quad (I.4)$$

où α est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales s et d.

Les constantes d'échange s-d et p-d, notées $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction anti-ferromagnétique). $N_0\beta$ est généralement plus élevée (en valeur absolue) que $N_0\alpha$. Typiquement, pour quelques matériaux du groupe II-VI, les couplages locaux entre une impureté magnétique et respectivement un trou $N_0\beta$ et un électron $N_0\alpha$ sont résumés dans le tableau I.1.

Dans ce tableau le couplage ferromagnétique $N_0\alpha$ est relatif au couplage électron-spin localisé de l'impureté magnétique dans la bande de conduction. Il y a très peu de données disponibles pour les semiconducteurs du groupe III-V. Néanmoins, l'ordre de grandeur du couplage local semble peu dépendre de la nature du matériau hôte du groupe II-VI ou du groupe III-V. On utilise alors généralement $N_0\alpha = +0.2eV$ (interaction ferromagnétique), qui correspond à la valeur des semi-conducteurs du groupe II-VI [80].

Tableau I.1 : Couplages locaux, dans les bandes de Valence $N_0\beta$ et de conduction $N_0\alpha$ pour différents DMS [80].

Composé II-VI	$N_0\beta$ (eV)	$N_0\alpha$ (eV)
Zn _{1-x} Fe _x Se	-1.74	0.22
Cd _{1-x} Co _x Se	-1.87	0.28
Cd _{1-x} Mn _x Se	-1.27	0.23
Zn _{1-x} Mn _x Se	-1.31	0.26
Cd _{1-x} Fe _x Se	-1.53	0.26
Cd _{1-x} Cr _x S	0.48	0.22
Cd _{1-x} Mn _x S	-1.8	0.22

I.1.5.1.2 Interactions entre atomes magnétiques

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques sont au nombre de quatre : l'échange direct, le superéchange, le double échange et l'interaction de type Ruderman-Kittel-Yoshida (RKKY). Les trois dernières interactions d'échange ont un caractère indirect, ou l'échange pouvant mener à un ordre ferromagnétique se fait en l'absence d'un recouvrement direct des orbitales des plus proches voisins. Cette liste n'est pas exhaustive, mais va nous permettre de comprendre les interactions de base sur lesquelles s'appuient les modèles décrivant le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS.

I.1.5.1.2.1 Echange direct et superéchange

Le couplage direct entre ions magnétiques se fait par recouvrement orbitalaire entre plus proches voisins. L'énergie d'échange entre les spins S de deux électrons d'atomes plus proches voisins est donnée à partir du modèle de Heisenberg par la relation :

$$E_{éch} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.5)$$

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

Dans le cas du superéchange indirect, l'échange entre deux ions magnétiques se fait via un anion qui est généralement l'oxygène, entre les atomes plus proches voisins. Les spins des ions magnétiques sont corrélés par une interaction d'échange entre les ions magnétiques et les états p de la bande de valence.

Il n'y a dans ce cas pas de recouvrement orbitalaire entre plus proches voisins magnétiques. En revanche, l'interaction dépend fortement des configurations des orbitales p de l'oxygène et d des ions magnétiques. Dans la plupart des cas, il apparaît un couplage antiferromagnétique lorsque le recouvrement des orbitales p et d est suffisamment fort et que l'angle de la liaison ion magnétique-oxygène vaut 180° . Lorsque le recouvrement orbitalaire est en revanche faible ou nul, les spins s'aligneront de manière parallèle. Ce type d'interaction a été étudié dans

les matériaux isolants par Anderson [81], dont les règles permettent de déterminer le signe et la force de l'interaction.

I.1.5.1.2.2 Double échange

Le mécanisme de double échange proposé par Zener [82] est basé sur l'interaction entre ions magnétiques d'états de charge différents par saut virtuel d'un électron d'un ion à l'autre par interaction avec les orbitales p occupées de l'anion d'oxygène (Figure I.11). Il se distingue du superéchange par la présence de porteurs de charge libres. Adapté au DMS, où les ions magnétiques voisins ont des moments de même sens, cela donne un saut d'électrons d'une orbitale 3d partiellement remplie à une autre. Comme dans le modèle de Zener, ce type d'interaction nécessite un état de valence mixte pour le cation magnétique au sein de la matrice semi-conductrice (cas des manganites à structure perovskite où le manganèse se trouve à l'état Mn^{+3} et Mn^{+4}). Par l'intermédiaire des orbitales p de l'anion, il y a possibilité de transfert d'électrons entre les deux cations.

Ce couplage ferromagnétique n'est possible que pour des cations de valences différentes). De plus, à des faibles concentrations de porteurs dans les oxydes magnétiques, la température de Curie T_C est proportionnelle à la densité des porteurs. Ainsi un modèle basé sur le double échange pour atteindre la température de curie T_c au-delà de la température ambiante et un ordre ferromagnétique à longue distance semble restreint dans les matériaux présentant une forte concentration en porteurs de charge libres.

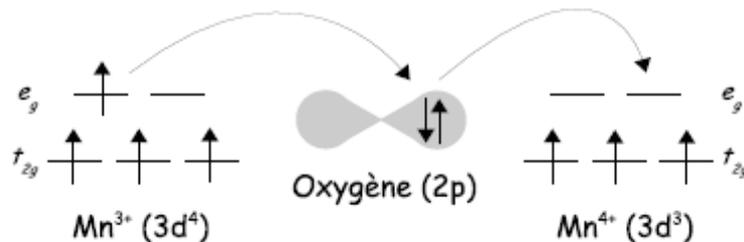


Figure I.11 : Représentation schématique du double-échange Zéner pour des ions manganèse.

I.1.5.1.2.3 RKKY

L'interaction de type RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) entre les moments magnétiques est basée sur le couplage d'échange entre un ion magnétique et les électrons de la bande de conduction [83]. Elle nécessite la présence de porteurs de charge libres- électrons itinérants ou trous. Les fonctions d'ondes s et d étant orthogonales, aucun recouvrement orbitalaire n'est possible dans un système idéal. Le spin de l'électron de conduction s'oriente dans l'environnement de l'ion magnétique, dont la polarisation décroît de manière oscillante avec l'éloignement par rapport à l'ion magnétique.

Cette interaction est à l'origine du couplage entre les couches magnétiques de fer dans les premières multicouches de Fe/Cr/Fe (paragraphe I.1.1), dont la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique dépend de la distance entre les couches magnétiques. Appliquée aux DMS, la théorie RKKY permet de calculer des interactions d'échange indirectes entre moments magnétiques localisés. Cet échange est véhiculé par les électrons et par les trous provenant de niveaux induits par des impuretés [84].

I.1.5.2 Modèles décrivant l'origine du ferromagnétisme dans les DMS

De nombreux modèles ont été développés et étudiés pour expliquer le ferromagnétisme intrinsèque dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Les modèles théoriques basés sur les interactions magnétiques fondamentales que nous venons d'aborder dans le point précédent, sont capables d'expliquer le ferromagnétisme intrinsèque induit par les porteurs de charge libres.

Le Modèle de Dielt [48] montre la nécessité de porteurs de charge libres pour expliquer le ferromagnétisme. Selon la concentration des porteurs, le ferromagnétisme n'est pas induit par les mêmes mécanismes d'interaction. Lorsque la densité de trous est élevée, ces derniers sont délocalisés et le ferromagnétisme peut être décrit par le modèle de Zener ; par contre, lorsque les trous restent localisés (faibles densités de trous), le ferromagnétisme est induit par la formation de polarons magnétiques.

I.1.5.2.1 Modèle de Dietl

Dans ce modèle, l'échange ferromagnétique est véhiculé par des porteurs de charges libres. Cette propriété est essentielle pour l'électronique de spin, puisqu'elle permet la modification du comportement magnétique par la manipulation des charges. Comme exemple, le manganèse Mn introduit des porteurs de charge positive dans les orbitales 4p de GaS ou GaN. Rappelons qu'un dopage p entraîne la création de niveaux accepteurs d'électrons dans la bande interdite juste au dessus de la bande de valence. Ainsi un électron peut passer de la bande de valence à ces niveaux accepteurs vides. Inversement, un dopage n entraîne la création des niveaux donneurs d'électrons d'énergie légèrement inférieure à celle des niveaux de la bande de conduction. Ainsi un électron des niveaux donneurs peut passer dans la bande de conduction.

L'interaction d'échange indirect de type RKKY nécessite la présence de porteurs de charges libres. Dans le cas d'oxydes magnétiques fortement isolant, ce modèle est donc limité, d'autant plus qu'un dopage p avec une densité de porteurs à hauteur de 10^{20} cm^{-3} est très difficile à atteindre.

I.1.5.2.2 Modèle de Zener

Dietl et al. [57] ont montré que le double échange Zener ne pouvait être le mécanisme régissant l'ordre ferromagnétique car les électrons polarisés, étant localisés autour des ions magnétiques, ne contribuent pas au transport de charge. L'origine du ferromagnétisme est alors expliquée par le modèle de Zener qui suppose que la polarisation des spins localisés a pour origine un "spin splitting" des bandes et que le couplage d'échange entre les porteurs et les spins localisés induit une phase ferromagnétique [48 57].

L'interaction entre les porteurs délocalisés de la bande de valence et les électrons des ions magnétiques constitue la caractéristique fondamentale des semiconducteurs ferromagnétiques. Dans la limite $r_c \gg r_s$ (distance entre porteurs très supérieure à la distance entre ions Mn), c'est à dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs étant difficiles à prendre en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors

utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semiconducteurs ferromagnétiques [48-57]. D'après le mécanisme RKKY on peut exprimer l'énergie de couplage d'échange entre deux ions (J_{ij}) en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi $\rho(E_F)$ et de l'intégrale d'échange $N_0\alpha$ de l'interaction s-d, (ou p-d, mais dans ce cas on doit introduire le couplage spin-orbite) selon :

$$J_{ij} = \frac{\rho(E_F)k_F^3(N_0\alpha)^2}{2\pi} F(2k_F R) \quad (1.6)$$

où $R = R_j - R_l$ est la distance entre deux ions.

Dans le cas d'une intégrale d'échange p-d, on doit alors introduire le couplage spin-orbite. La fonction $F(x)$, $x = 2k_F R$, est positive pour $R < \pi/2k_F$ et $F(x) = -\cos(x)/x^3$ lorsque la distance entre les ions est grande ($x \rightarrow \infty$). Pour les semiconducteurs du groupe III-V fortement dopés ($x \approx 3\%$), la distance entre les porteurs, $r_c = \left(\frac{4}{3}\pi p\right)^{-1/3}$, est très supérieure à la distance entre les ions Mn, $r_s = \left(\frac{4}{3}\pi x N_0\right)^{-1/3}$. Le premier zéro de l'interaction RKKY étant égal à $r \cong 1.17r_c$, l'interaction, induite par les porteurs, est ferromagnétique et à longue portée. L'interaction de type RKKY est utilisée pour expliquer le ferromagnétisme dans les semiconducteurs ferromagnétiques (III,Mn)V que ce soit dans une approche de densité locale de spin [62-85] ou dans le modèle des liquides de Fermi [48].

L'incorporation du manganèse dans les semiconducteurs du groupe III-V crée un dopage de type p. Il existe un couplage d'échange entre les trous de la bande de valence (délocalisés) et les ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction d'échange va coupler antiferromagnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{2+} pour conduire enfin à une phase ferromagnétique (Figure. I.12).

La présence d'une phase ferromagnétique nécessite donc la présence de trous délocalisés. Pour les semiconducteurs du groupe III-V, le manganèse introduit à la fois les porteurs et le spin. Par contre, pour les semiconducteurs du groupe II-VI, il est nécessaire de co-doper le semiconducteur afin d'avoir une densité de trous suffisante. Cette origine du ferromagnétisme est clairement établie pour les

semiconducteurs du groupe III-V dopés au Mn tels que le GaAs ou l'InAs ou par exemple pour les tellurures pour les semiconducteurs du groupe II-VI.

Des expériences ont mis en évidence, pour les semiconducteurs des groupes II-VI et III-V, qu'une modification de la densité de porteurs induisait l'apparition ou la suppression d'une phase ferromagnétique démontrant ainsi que le ferromagnétisme était bien induit par les trous. La densité de porteurs peut être modifiée en co-dopant le semiconducteur ou par exemple à l'aide d'un champ électrique ou d'une source lumineuse. Concernant les semiconducteurs du groupe II-VI, on peut noter les travaux concernant les tellurures, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [46] et le puit quantique de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [45]. Par exemple, Boukari et al. [86] ont montré que le ferromagnétisme d'un puit quantique de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ pouvait être contrôlé par un champ électrique ou par illumination.

Concernant les semiconducteurs du groupe III-V, Koshihara et al. [87] ont mis en évidence pour des hétérostructures (In,Mn)As/GaSb que l'ordre ferromagnétique est induit par les trous. Ohno et al. [88] ont contrôlé la phase ferromagnétique de l' $In_{1-x}Mn_xAs$ à l'aide d'un champ électrique. Le modèle de Zener constitue une bonne base pour décrire l'origine du ferromagnétisme de ces composés. Ce modèle, combiné à la théorie du champ moyen et à l'approximation du cristal virtuel, a été utilisé pour déterminer les températures de Curie [48] mais aussi pour étudier les dépendances en température de l'aimantation et de la polarisation en spin des trous [57], les domaines magnétiques [89] ou l'anisotropie magnétique [57]. L'ensemble des calculs effectués pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ et $In_{1-x}Mn_xAs$ sont, en général, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

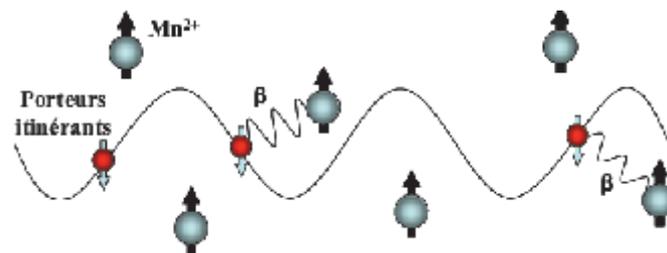


Figure I.12 : Moments magnétiques locaux Mn^{2+} de spin $S=5/2$ couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants de spin $s=1/2$

I.1.5.2.3 Modèle de polarons magnétiques

Le ferromagnétisme dans les DMS peut aussi être expliqué par le concept de polarons magnétiques liés (BMP : Bond Magnetic Polarons). A faible concentration de Mn ($x \approx 3\%$), les trous restent localisés autour des ions et le modèle de Zener n'est plus adapté.

L'interaction d'échange des trous localisés avec les impuretés magnétiques donne lieu à une formation de polarons magnétiques. Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible, comparée à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (figure I.13).

Il existe alors des interactions antiferromagnétiques entre le trou localisé et les ions Mn et une interaction ferromagnétique entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron R_p qui dépend de la température, de l'interaction d'échange entre le trou et l'ion Mn et d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. Lorsque la température diminue, R_p augmente et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation). L'interaction ferromagnétique entre les polarons domine l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse et une phase ferromagnétique s'établit [90]

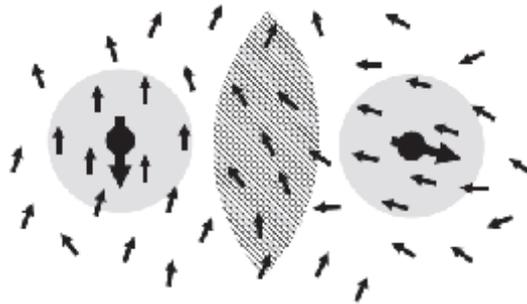


Figure I.13 : Interaction de deux polarons magnétiques où les petites flèches indiquent les impuretés magnétiques et les grandes les trous localisés [90].

I.2 Etat de l'art et motivation de cette thèse

En vue de réaliser de nouveaux composants pour la spintronique, il est nécessaire d'avoir un semiconducteur magnétique "idéal" qui aurait non seulement une température de Curie T_C élevée (bien supérieure à 300 K), mais aussi une polarisation de spin élevée (polarisation du courant de 100 % demi-métal) [65] et intégrable aux technologies des semiconducteurs existantes. C'est vers cela que l'on souhaite tendre, mais cela s'avère expérimentalement difficile. Ce genre de matériau peut, en effet, être obtenu.

Une approche pour atteindre l'injection de spin est obtenue par dopage des oxydes ou de matériaux semi-conducteurs avec impuretés magnétiques dans une configuration DMS. Ces systèmes sont de bons candidats pour obtenir une demi-métallicité ferromagnétique.

Récemment, les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques à base de semi-conducteurs hôte de type II-VI ont ouvert des perspectives pour explorer de nouveaux semiconducteurs ferromagnétiques prometteurs.

I.2.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués II-VI

I.2.1.1 Pourquoi tant d'intérêts

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Les semiconducteurs à large bande interdite tels que CdS, CdTe et ZnS offrent de nouvelles perspectives surtout dans le domaine de l'optoélectronique. Certains d'entre eux sont compatibles cristallographiquement avec des dispositifs existants : par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. Ils disposent aussi de quelques avantages intrinsèques : grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins

et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement de gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

L'originalité des DMSs résulte de la présence de moments magnétiques localisés sur la couche 3d incomplète de l'élément de transition. Elle se manifeste notamment par l'existence d'un couplage entre les électrons 3d des ions de transition et les électrons des bandes. Dans les composés de large bande interdite, ce couplage est responsable d'un effet Zeeman géant des bandes de valence et de conduction, auquel sont associés des effets magnétooptiques spectaculaires (rotation Kerr et Faraday, effet Zeeman géant de la transition excitonique).

Cette propriété confère à cette famille des DMSs un atout particulièrement appréciable dans l'étude des propriétés électroniques et optiques des hétérostructures semiconductrices. Ils ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes. Citons également le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un spitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

Ces avantages majeurs qui caractérisent les DMS à base de semiconducteurs de type II-V nous permettent de comprendre pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches dans le domaine de l'électronique de spin.

Bien que les températures de Curie sont dramatiquement basses dans les semiconducteurs de type II-VI, la grande solubilité des éléments 3d en leur sein et la possibilité de contrôler indépendamment le spin localisé les rend particulièrement attractifs pour des études fondamentales et aussi comme matériaux magnéto-optiques.

Il est donc hautement souhaitable d'explorer de nouveaux matériaux ferromagnétiques demi-métalliques, qui sont compatibles avec des semiconducteurs importants de type II-VI.

Pour pallier à la faible température de Curie des DMS à base de semiconducteurs de type II-VI connus, les recherches continuent dans ce sens pour avoir nouvelles matrices offrant une température de Curie supérieure à la température ambiante afin d'obtenir une utilisation optimale.

En 2003, l'équipe de Saito a montré expérimentalement que le composé magnétique $Zn_{1-x}Cr_xTe$, avec une concentration $x \approx 20\%$ d'impuretés magnétiques, pouvait être ferromagnétique à la température ambiante [91]. En effet, pour cette concentration la température de Curie mesurée est $T_c \approx 300K$. Saito et ses collaborateurs ont également confirmé par des mesures magnéto-optiques l'existence d'une forte interaction « p-d » dans ce matériau. Il avait déjà été rapporté que ce composé est un semi-conducteur magnétique dilué présentant une interaction sp-d à la fois pour des échantillons massifs [92] et pour des films [93].

Les calculs ab initio confirment bien que la forte hybridation p-d entre les états 3d du chrome et 5p du tellure est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés des impuretés magnétiques [94].

Contrairement aux matériaux du groupe III-V, il est plus aisé de contrôler les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices de façon indépendante dans les matériaux du groupe II-VI puisque, dans ces derniers, les impuretés magnétiques n'apportent pas de porteurs. Compte tenu de la température critique relativement haute, mesurée pour $x = 20\%$ d'impuretés magnétiques, le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$ semble être prometteur pour la spintronique.

De nombreuses études de simulation sont menées sur les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ du fait de leur caractère demi-métallique ferromagnétique.

En 2004, des calculs de premier principes ont confirmé que les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [95].

En 2007, des calculs de premier principes ont mis en évidence que $Cr_xZn_{1-x}Te$ ($x=0.0625, 0.125, 0.25, 0.35, 0.50$) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [96].

De récentes études *ab initio* ont montré la présence d'un caractère ferromagnétique demi-métallique dans certains autres composés DMS II-VI, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la recherche fondamentale et appliquée.

En 2008, des calculs de premier principes ont révélé le caractère ferromagnétique et demi-métallique dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{Se}$ (Cr, V), $x=0.25, 0.50, 0.75$ [97].

En 2009, les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1) ont aussi été caractérisés comme des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [98].

Dans la littérature actuelle, les semi-conducteurs magnétiques dilués demi-métalliques à base de semiconducteurs du groupe II-VI à large gap dopés par Fe, Co et Ni sont devenus le point brûlant des recherches récentes. Des études de premier principes ont prouvé que ces composées sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques ; exemple : $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=Fe, Co, Ni) à $x=0.25$ [99], $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{X}$ (X=Se, Te) à $x=0.25$ [100] et $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à $x=0.25$ [101].

Il est donc raisonnable d'espérer que certaines propriétés ferromagnétiques demi-métalliques seront atteintes lorsque le semiconducteur CdS sera dopé avec un élément 3d dans une configuration DMS.

I.2.2 Généralités sur le sulfure de Cadmium CdS

I.2.2.1 Structure cristalline

La majorité des composés binaires $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (ou A=Zn, Cd et B=S, Se, Te) se cristallisent sous forme d'une structure cubique type zinc blende de la sphalérite (Figure I.14) ou d'une structure hexagonale de la wurtzite (Figure I.15).

Les Semiconducteurs Semimagnétiques du groupe II-VI sont obtenus en substituant aléatoirement une fraction des cations du groupe II par un métal de transition. On obtient ainsi les alliages ternaires $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{TM}_x\text{B}^{\text{VI}}$; où TM=Mn, Fe ou Co. Dans la plupart des cas, ces composés conservent la même structure cristalline que le composé binaire jusqu'à atteindre la concentration limite de solubilité. Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques contenus dans la maille. Cependant, du fait de la différence

des rayons ioniques des cations, le paramètre de maille change avec la concentration du métal de transition. Cette dépendance, habituellement linéaire, a été bien étudiée dans le cas des composés du groupe II-VI à base de Mn, métal présentant la plus grande solubilité [102].

Le sulfure de cadmium (CdS) est un semiconducteur du groupe II-VI ; du point de vue cristallographique, il est connu pour son polymorphisme et il peut avoir deux structures possibles : structure cubique ou structure hexagonale. Ce phénomène est favorisé par la croissance dans les solutions [103] ; le CdS se cristallise sous les structures wurtzite et zinc blende (figures I.14 et I.15) qui se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Dans La structure blende de zinc, les cations (Cd^{2+}) et les anions (S^{2-}) occupent deux sous-réseaux cubiques faces centrées cfc, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire de cette structure est presque identique à celle du diamant à la seule différence, que chaque espèce d'un constituant est entourée, à égale distance, par quatre atomes de l'autre constituant.

L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. De ce fait, ces composés sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie et sont ainsi capables de donner naissance à des effets piézo-électriques ainsi que d'autres effets dépendant de la symétrie polaire. On note que la structure zinc-blende présente un taux de compacité de l'ordre de 0.34 ; elle est donc considérée comme une structure ouverte, d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. La structure du CdS possède la symétrie du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ pour la phase Sphalérite avec un paramètre de maille $a = 5.83$ (Å) ; pour la phase Wurtzite, la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$ avec les paramètres de maille $a = 4.135$ (Å) et $c = 6.74$ (Å).

Dans les conditions normales, la structure la plus stable est la structure wurtzite. La structure zinc blende ne peut-être stable que par la croissance sur des substrats cubiques. Comme règle générale, la transition cubique-hexagonale est obtenue par des traitements thermiques [104], citons à titre d'exemple le cas du CdS déposé sur le silicium où la transition de phase cubique-hexagonale est observée après un traitement thermique à 400°C pendant 30 min dans l'air [104]. Dans d'autres travaux, la même transition de phase cubique vers l'hexagonale

s'est produite entre 300°C et 400°C [105]. Le CdS peut former aussi des structures polytypes car la différence d'énergie ΔE_{W-ZB} entre les structures wurtzite (w) et zinc blende (ZB) est de -1.1 meV/atome [104]. Il a été rapporté que l'existence d'une structure cubique, hexagonale ou mixte a une relation avec les conditions de préparation [107].

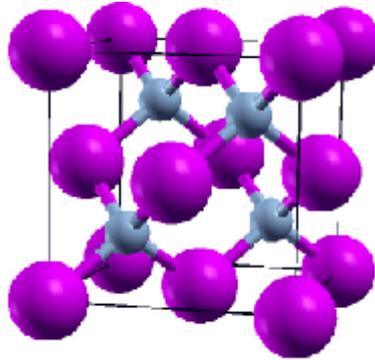


Figure I.14 : Maille blende de zinc du CdS de symétrie $F\bar{4}3m$ (n° 216). Elle se compose de deux sous réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube. Un des réseaux est occupé par l'anion S et l'autre par le cation Cd.

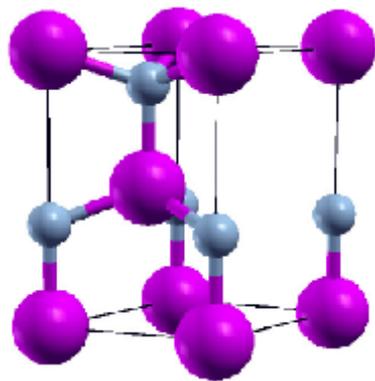


Figure I.15 : Structure hexagonale (wurtzite) pour CdS.

I.2.2.2 Structure de bande

Les semiconducteurs du groupe II-VI ont des liaisons essentiellement covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome « élément II » et l'atome « élément VI » dans des orbitales hybridées de type sp^3 . La périodicité dans le cristal conduit à une distribution des états énergétiques sous forme de bandes définies par la relation de dispersion.

Pour le sulfure de cadmium, la bande de valence est essentiellement constituée de la couche p du Sulfure (de configuration $[\text{Ne}]. 3s^2 3p^6$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (de configuration $[\text{Kr}]. 4d^{10} 5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons. La bande de conduction est donc unique (de masse effective m_e) et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électroniques. L'allure générale des bandes est la même pour tous les composés zinc blende. Le schéma de structure de bande typique d'un grand nombre de semiconducteurs à gap direct applicable à la fois à de nombreux matériaux III-V (GaAs, InAs, InSb ...) et IIVI (CdTe, ZnSe ...) est représenté sur Figure I.16.

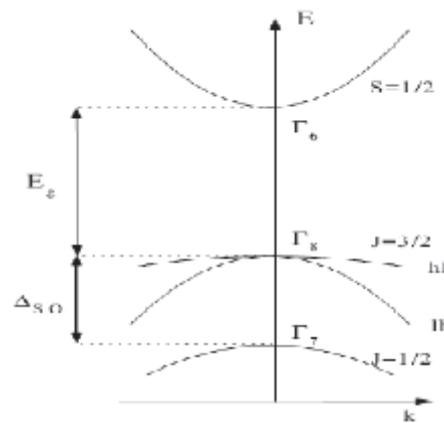


Figure I.16 : Structure de bandes du semiconducteur direct à symétrie Zinc-Blende CdS au voisinage du centre de la zone de Brillouin et dans l'approximation des bandes paraboliques sans champ magnétique extérieur. La bande de conduction est séparée par l'énergie du gap E_g des bandes de trous lourds (hh) et léger (lh) en $k = 0$. Ces bandes sont elles mêmes séparées de la bande de split off (so) d'une énergie Δ_{SO} . Δ_{SO} est le splitting de la bande de valence induit par le couplage spin-orbite.

La structure Blende de Zinc appartient au groupe de symétrie Td. En tenant compte du couplage spin-orbite, la symétrie au centre de la zone de Brillouin ($\sim k = \sim 0$) se décompose en 3 niveaux, notées Γ_6 , Γ_7 et Γ_8 . On retrouve les bandes de conduction et de valence suivant ces symétries :

La bande de valence est composée d'orbitales de symétrie Γ_8 . Le moment cinétique total dans cette bande, noté J, est égale à 3/2 ; donc le niveau est 4 fois dégénéré. Le quadruplet Γ_8 est composé de deux bandes qui ont une courbure

différente. La bande de plus grande courbure sera appelée bande de trous légers (lh : light hole), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, et la bande de moindre courbure sera appelée bande de trous lourds (hh : heavy hole). La dégénérescence de ces deux bandes en $k=0$ est levée lorsqu'on exerce une contrainte sur le matériau. Il est à noter que le niveau d'énergie Γ_7 est situé encore plus bas en énergie et vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite SO. Ce couplage est d'environ 1 eV dans les semiconducteurs II-VI et le moment cinétique total de la bande est 1/2.

La première bande inoccupée est située au-dessus du quadruplet Γ_8 ; on l'appelle bande de conduction et elle est 2 fois dégénérée et composée de fonctions d'onde de symétrie sphérique (Γ_6) dont le moment cinétique total vaut 1/2. Les écarts énergétiques entre les bandes, à $k=0$, sont l'énergie de couplage spin-orbite Δ_{SO} et le gap du matériau E_g (figure I.16).

Il est tout de même important de noter que le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium. Ceci est primordial pour les propriétés optiques.

Rappelons que Le sulfure de cadmium CdS est un semiconducteur à gap direct. Des expériences sur la réflexion et la transmission optiques ont exprimé la valeur de la bande interdite du CdS en fonction de la température par l'expression suivante :

$$E_G = 2.58 - (5.2 \times 10^{-4})T [eV] \quad (1.7)$$

où T est mesurée en K. Pour $T = 300K$, à savoir, près de la température ambiante, la valeur de E_G est 2,42 eV. La densité de porteurs intrinsèques est très faible et la conductivité est contrôlée par la présence des ressources naturelles des défauts et des impuretés [107].

Dans le CdS, les transitions entre les bandes de valence et de conduction seront alors le plus souvent radiatives. Cette caractéristique lui confère des propriétés optiques remarquables (L'émission de photons par recombinaison « bande à bande » des porteurs en excès permet leur utilisation pour la fabrication de diodes lasers ou électroluminescentes. Quant au bon rendement de conversion de photons en électrons, il peut être utilisé dans la photodétection).

I.2.3 Pour quoi le CdS ?

Le CdS est un matériau relativement facile à déposer ; il peut être obtenu par réaction entre le sulfure d'hydrogène et la vapeur de cadmium à 800° C, en chauffant un mélange de cadmium (ou d'oxyde de cadmium) avec du soufre. Habituellement, les sulfures sont précipités à partir de solutions aqueuses de sels de cadmium par addition de sulfure d'hydrogène (ou de sulfure soluble tel que le sulfure de sodium). Le CdS peut aussi être préparé par barbotage de sulfure d'hydrogène dans une solution de sel de cadmium acidifiée avec de l'acide chlorhydrique [108].

Le CdS, appartenant au groupe II-VI, est un semi-conducteur important. Il est de type n et à température ambiante, possède une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques polycristallines bien connues tels que, CdTe et CIGS et dans les cellules solaires photo électrochimiques (PEC). La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure captivité optique et des rendements élevés [109]. Les films formés par les semiconducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique considérable, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte en particulier. Les propriétés optiques les plus généralement rapportées sont : la transmission optique, avec quelques études également sur la photoluminescence. Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans la région visible du spectre solaire (520-850) nm, qui permet de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires (cellules photovoltaïques) [110].

La structure cristalline et la structure électronique du CdS lui donnent des propriétés spécifiques dont certaines sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Quelques propriétés physiques de sulfure du cadmium à 300° [107]

Propriétés	CdS
Paramètre du réseau (Å°)	5.832
Gap d'énergie (eV)	2.42
Point de fusion (°C)	1750
Chaleur d'atomisation (kcal/g.atom)	57.0
Différence des électronégativités	0.8
Polarité	0.77
Métallicité	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

Les propriétés uniques de CdS (large gap, indice de réfraction haut, coefficient d'absorption élevée, longue durée de vie des porteurs, propriétés optiques intéressantes, excellente stabilité, facilité de fabrication) font de lui un matériau idéal pour plusieurs applications et surtout il est considéré parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés électriques et optiques.

Son champ d'applications est très vaste; on le retrouve dans divers domaines tels que la piézo-électrique, l'électronique (transducteurs pour capteurs et transistors à effet de champ) , la décoration comme colorant pour (les textiles, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les verres et les émaux), l'optique, la protection des surfaces et surtout dans le domaine de l'optoélectronique où le CdS est le matériau le plus généralement utilisé à cause de sa bonne transmittance et son large gap optique (2,42 eV). Il est utilisé principalement dans les pigments, notamment les pigments fluorescents (couleur de projection TVs, les matériaux d'écran laser) et comme principal composant pour les diodes luminescentes, diodes luminescentes multicouches, photoluminescence, électroluminescence, détecteurs optiques, filtres optiques, la fabrication des cellules photoélectriques et la conversion photovoltaïque.

I.2.4 Le choix de l'ion magnétique (Fer)

Les propriétés magnétiques de nos alliages seront basées sur l'utilisation du Fer comme élément magnétique. C'est un métal de transition de la colonne VIIB de la classification périodique possédant deux électrons de valence sur une orbitale $4s^2$, ce qui lui permet de prendre la place d'un cation dans nos cristaux. Pour un ion libre de Fer, la configuration $3d^6$ correspond à un état fondamental ($L=2$; $S=2$), 25 fois dégénéré. Le moment magnétique des ions Fe^{2+} est induit par un champ magnétique extérieur, qui couple l'état fondamental aux états excités. Ce comportement caractérise le paramagnétisme de Van Velck observé dans plusieurs composés DMSs à base de Fe [102].

Le Fer est un bon matériau ferromagnétique avec une faible coercitivité et une température de curie T_c aussi élevée ; il est prévu que cet élément conduit à une meilleure magnétorésistance à la température ambiante avec un champ magnétique beaucoup plus faible. Le substituant Fe^{+2} possède un moment de spin et aussi un moment orbital ($L=2$; $S=2$). En conséquence, les semiconducteurs magnétiques dilués basés sur le CdS dopé par le Fe peuvent fournir des propriétés électroniques et magnétiques inusuelles incluant l'habilité d'ajuster magnétiquement le gap du semiconducteur dans un intervalle large en changeant la concentration du dopant Fe.

Dans cette recherche du matériau adéquat pour la spintronique, le système CdS auquel on substitue le Fe semble particulièrement prometteur.

Au début, l'incorporation du fer dans des semiconducteurs a fait l'objet de peu de publications. On peut noter, cependant, les résultats obtenus sur les semiconducteurs SiC, GaN et ZnO. Theodoropoulou et al. [111] ont implanté des atomes de fer (5%) dans le semiconducteur SiC du groupe IV-IV et ont mesuré une phase ferromagnétique jusqu'à 270K. Akinaga et al. [112] ont élaboré par épitaxie par jets moléculaire des couches de GaN dopées au fer ; la température de Curie de ces couches n'excédait pas 100K (pour une concentration de fer de 10^{19} cm^{-3}). Han et al. [113] ont reporté une température de Curie de l'ordre de 550K pour le semiconducteur ZnO dopé au Fe et ont montré que l'introduction du cuivre comme dopant électrique (1%) augmentait considérablement le moment magnétique.

Récemment, plusieurs études expérimentales et théoriques se sont intéressées aux semiconducteurs du groupe II-VI contenant du Fe ; exemple :

$Cd_{1-x}Fe_xTe$, $Cd_{1-x}Fe_xSe$, $Zn_{1-x}Fe_xTe$, $Zn_{1-x}Fe_xS$, $Zn_{1-x}Fe_xSe$, $Zn_{1-x}Fe_xO$ et $Hg_{1-x}Fe_xTe$ [114 115 99 116].

Cependant, en dépit des nombreuses investigations expérimentales qui ont été rapportées sur plusieurs propriétés physiques des semiconducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Fe_xS$ [117 118 119], les propriétés magnétiques n'ont pas été clairement identifiées. Une seule étude a été consacré aux propriétés magnétiques de $Cd_{1-x}Fe_xS$ ($0 < x < 0.4$) [120] et aucune étude ne s'est réellement intéressée aux propriétés physiques des semiconducteur magnétiques diluées $Cd_{1-x}Fe_xS$ à des concentrations excédant 37 %.

Il s'avère, cependant, difficile de créer de tels matériaux présentant de bonnes propriétés magnétiques. Cela implique, en effet, une concentration en éléments magnétiques bien supérieure à la limite de solubilité, ce qui mène souvent, malgré l'utilisation de techniques de croissance hors équilibre, à la formation de précipités intermétalliques indésirables.

C'est dans cette optique, qu'on fait appel à la simulation pour étudier les propriétés physiques des semiconducteurs magnétiques dilués à forte concentration pour l'intérêt qu'ils présentent sur le plan fondamental ou technologique.

Les travaux de simulation publiés traitent principalement des semiconducteurs magnétiques dilués du groupe II-VI. Ainsi, de nombreuses études se sont intéressées au CdS.

Certains groupes de recherche ont étudié théoriquement la structure électronique et les propriétés magnétiques du CdS dopé par des éléments de transitions en utilisant des calculs ab initio ; exemple :

$Cd_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) [121], $Cd_{1-x}Cr_xS$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) [101] et $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) [100].

Cependant, aucune étude ne s'est réellement intéressée à l'investigation théorique du CdS dopée par le Fe. Nous proposons donc, dans le cadre de cette thèse, d'apporter une contribution par simulation, à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués $Cd_{1-x}Fe_xS$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75), en utilisant la méthode FP-LMTO (full potential linear muffin-tin orbital).

CHAPITRE II

Théorie de la fonctionnelle de densité

*Les mathématiques sont une science dans laquelle
on ne sait jamais de quoi on parle,
et où l'on ne sait jamais si ce que l'on dit est vrai.*

Bertrand Russel

DANS le chapitre précédent, les matériaux et les systèmes qui ont fait objet de notre étude ont été introduits. Des calculs ab initio de la structure électronique ont été réalisés au cours de cette thèse sur le CdS pur et sur les semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

Ce second chapitre s'attachera à présenter les différentes théories et approximations utilisées dans ces calculs. Il est nécessaire de rapporter que toutes ces méthodes de calcul sont aujourd'hui bien connues et largement utilisées par la communauté scientifique.

Ce chapitre constitue également une introduction aux principes généraux de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il permet tout d'abord d'indiquer les fondements théoriques sur lesquels est basée cette méthode de premiers principes et traite les différentes approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.1 Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Elles sont actuellement au cœur de très nombreuses études en science des matériaux et il est devenu courant de les appeler « expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée. Pour cela, les simulations numériques peuvent guider les expériences par la prédiction. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus par la simulation avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. Elles peuvent être groupées en deux grandes familles : les méthodes empiriques et les approches électroniques dites "Premiers Principes" ou "ab initio".

Les simulations quantiques ab initio permettent d'explorer les propriétés structurales et électroniques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Elles proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leurs numéros atomiques sont nécessaires pour effectuer un calcul. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent : Les méthodes les plus exactes issues de la chimie quantique communes aux chimistes, telles que la méthode de Monte Carlo quantique (résolution stochastique de l'équation de Schrödinger) ou bien les méthodes post-Hartree-Fock (avec une correction de l'approximation du champ moyen pour traiter les corrélations électroniques comme par exemple la méthode de l'Interaction de Configuration (Configuration Interaction CI), sont limitées à un très faible nombre d'atomes inéquivalents (une dizaine d'atomes). Pour cette raison elles sont beaucoup moins utilisées que les méthodes issues de la physique

du solide plus utilisées par les physiciens et qui correspond à la théorie de la fonctionnelle de la densité [6 122] qui traite la densité électronique plutôt que la fonction d'onde, qui a valu le prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998, et qui permettent de traiter quelques dizaines à quelques centaines d'atomes tout en restant dans les limites de la précision des méthodes de type Hartree-Fock [123].

II.2 Equation de Schrödinger à un électron

II.2.1 L'équation à plusieurs corps

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [124]. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations rendant facile sa résolution. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ; La fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ; $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement et t est le temps.

Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi \left(\{ \vec{R}_I \}, \{ \vec{r}_i \} \right) = E \psi \left(\{ \vec{R}_I \}, \{ \vec{r}_i \} \right) \quad (\text{II.2})$$

où E représente l'énergie du système décrit par $\psi \left(\{ \vec{R}_I \}, \{ \vec{r}_i \} \right)$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total peut ainsi s'exprimer, plus précisément, selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II.4})$$

où \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} sont définis dans le système international d'unité (SI) comme suit :

$$\hat{T}_n = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre d'électrons de valence de l'ordre de 10^{25} qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de 10^{24} cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur les trois approximations suivantes :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [125], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel dans les calculs ab initio, s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport, masse de l'électron sur la masse du cœur de l'ion, est en effet toujours inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ et est ordinairement inférieure à 10^{-5} (pour des atomes plus lourds que le calcium). Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. La différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose, de ce fait, que la relaxation électronique soit instantanée relativement aux mouvements nucléaires. En d'autres termes, cela signifie que l'échelle de temps associée aux excitations électroniques, qui est

proportionnelle à l'inverse de la largeur de bande de transition électronique, est usuellement plus petite que celle caractérisant les ions c'est-à-dire l'inverse des fréquences de phonons. Par conséquent, la configuration électronique peut être considérée comme étant totalement relaxée dans son état fondamental à chaque position que les ions occupent durant leur mouvement.

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $(\Phi(\vec{R}))$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $(\psi_R(\vec{r}))$; Soit :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Où $\vec{R} = \{\vec{R}_i\}$ et $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ sont respectivement toutes les coordonnées nucléaires et électroniques.

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixées : les noyaux sont 'privés de leur statut dynamique' et sont réduits à une charge positive 'externe' au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel externe des noyaux.

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique (T_e et V_{n-e}) et biélectronique V_{e-e} :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \left(+ \hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste} \right) \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, 'l'équation électronique' restant à résoudre est celle du problème à

plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les moyens informatiques actuels.

En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont à considérer pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.2.3 Méthode de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [126]. En 1930, Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [127]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique HF ψ est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Les spinorbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\phi_i(i) = \varepsilon_i\phi_i(i) \quad (\text{II.10})$$

où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{Ne}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (\text{II.11})$$

$\hat{J}_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur coulombien et représente le potentiel moyen créé par les autres électrons. $K_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) d\vec{r}_2$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale ϕ_j .

L'Equation II.10 suggère que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions, la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spinorbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte. Cette méthode itérative est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (SCF). Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

Afin de pallier ces inconvénients, des méthodes, dites post Hartree-Fock, ont été développées. La corrélation y est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de référence. Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

Une autre méthode récente permet de prendre en compte la corrélation électronique et peut être utilisée sur de gros systèmes tels que les complexes de métaux de transition. Ces méthodes sont mono-déterminantales, elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (méthodes DFT).

II.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La détermination de la structure électronique et de ses propriétés reliées à la matière condensée représente un champ d'étude important dans la physique du solide, à cause du progrès réalisé dans les dernières années. Ce progrès est dû, non

seulement aux développements informatiques et technologiques, mais aussi à la formulation théorique et méthodologique du calcul de la structure électronique.

Ce dernier aspect a amélioré la compréhension de ce problème quantique à multi corps au sein de la théorie de la fonctionnelle densité DFT. A l'échelle quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) devient désormais un support incontournable à l'expérience, d'une part pour une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques, d'autre part en se positionnant comme une force en matière de prédiction de nouveaux matériaux (compositions et propriétés).

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927 [128 129]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac [130] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater [131] a proposé un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou Xa, a été essentiellement utilisée dans la physique du solide. Pour la DFT, elle a véritablement débutée avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [132], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ_e définie sur l'espace usuel R^3 . Ce qui permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le principe de la DFT consiste donc, en une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème monocorps (fonction du spin) avec comme variable la densité électronique.

La densité électronique $\rho_e(r)$ étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire à la position r ; elle est définie comme suit:

$$\rho_e(r) \geq 0, \rho_e(r \rightarrow \infty) = 0, \int_{R^3} \rho_e(r) dr = N_e \quad (\text{II.12})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [132] ont établi une approche qui prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Elle s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ_e^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E(\rho_e)$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ_e . La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ_e^{fond} .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho_e] = F_{HK}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r) \rho_e(r) dr \quad (\text{II.13})$$

$$F_{HK}[\rho_e] = T[\rho_e] + V[\rho_e] \quad (\text{II.14})$$

Avec $F_{HK}[\rho_e]$ la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, composée de deux termes : $T[\rho_e]$ l'énergie cinétique et $V[\rho_e]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho_e]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique, et par suite l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans calculer la fonction d'onde multiélectronique.

Cependant, la difficulté n'est toujours pas écartée ; l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho_e]$ pour un système de N_e électrons limite considérablement l'application de cette approche. Il est nécessaire de faire appel à d'autres approximations, conduisant aux équations de Kohn et Sham, qui permettent une exploitation effective des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.3.2 Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Walter Kohn et Lu Sham (KS) [133] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'idée de Kohn et Sham était de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif à N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi(r)$, appelées états de Kohn Sham (numériquement maniable) . On note $T_{ind}[\rho_e]$ l'énergie cinétique du système à N_e

électrons indépendants et $V_{ind}[\rho_e]$, l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree.

$$V_{ind}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(r)\rho_e(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.15})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho_e] = T_{ind}[\rho_e] + V_{ind}[\rho_e] + E_{XC}[\rho_e] + \int V_{e-n}(r)\rho_e(r)dr \quad (\text{II.16})$$

Avec $E_{XC}[\rho_e]$ la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets « multiélectroniques ». On a :

$$E_{XC}[\rho_e] = T[\rho_e] - T_{ind}[\rho_e] + V[\rho_e] - V_{ind}[\rho_e] \quad (\text{II.17})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham était d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a comme inconnus dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II.16), on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left(\frac{\delta T_{ind}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} + \int \frac{\rho_e(r')dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \right) \delta \rho_e(r) dr = 0 \quad (\text{II.18})$$

Avec le nombre de particules constant, on a $\int \delta \rho_e(r) dr = 0$, le terme entre parenthèses de l'équation (II.18) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn Sham :

$$V_{eff}[\rho_e(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho_e(r)] \quad (\text{II.19})$$

avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho_e(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.20})$$

et le potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(r)]}{\delta \rho_e(r)} \quad (\text{II.21})$$

Avec (II.18) et (II.19) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui représente le système des N_e équations de Schrödinger monoélectroniques débouchant sur les N_e états de Kohn Sham $\phi_i(r)$:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.22})$$

Avec ε_i les énergies de Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho_e(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.23})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

II.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la fonctionnelle d'échange et corrélation regroupe tous les effets « multiélectroniques » du système de N_e électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons. La fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique lorsque l'on échange deux électrons l'un avec l'autre, car les électrons sont des fermions (spin demi-entier).

L'antisymétrie de la fonction d'onde aboutit à l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être localisés au même endroit de l'espace. C'est le principe d'exclusion de Pauli, aussi appelé corrélation de Fermi. Ceci réduit donc l'énergie coulombienne du système (interaction répulsive entre deux électrons). Cette réduction de l'énergie coulombienne est appelée l'énergie d'échange E_X . De même, il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spins opposés en raison de l'interaction coulombienne répulsive. C'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater; l'électron ne voit que le champ moyen généré par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées).

La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation E_C [134]. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} s'écrit alors :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{II.24})$$

Au cours des dernières années, différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont vu le jour, nous allons présenter dans la suite quelques définitions des plus importantes.

II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans leur article original [135], Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(r)$.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(r)] d^3 r \\ &= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[n(r)] \} d^3 r \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation. Le terme d'échange $\varepsilon_x^{\text{hom}}[n(r)]$ par particule est connu et se déduit de la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac [136], tandis que le terme de corrélation n'est pas connu analytiquement et nécessite d'être approché. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons libres par David M. Ceperley et Berni J. Alder (CA) [137] et ensuite paramétré en différentes formes.

Le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation LDA est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.26})$$

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spins différents dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de l'approximation de la densité de spin local (local spin densité approximation LSDA) ; le potentiel effectif devient alors dépendant du spin et les équations de Kohn-Sham se mettent sous leur forme polarisée, et on obtient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \phi_i^\sigma(r) = \varepsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(r) \quad (\text{II.27})$$

Avec $\sigma = \text{spin up ou spin down}$.

Pour un système polarisé en spin, la densité de charge est décomposée en deux termes :

$$n(r) = n_\uparrow(r) + n_\downarrow(r) \quad (\text{II.28})$$

Dans ce cas, le théorème de Hohenberg & Kohn, pour l'état fondamental, est basé sur une fonctionnelle de deux densités de spin exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.29})$$

Une relation similaire à l'LDA pour le potentiel d'échange et de corrélation peut être établie dans la cadre de la LSDA ; cette relation est la suivante :

$$V_{xc,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.30})$$

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

Plusieurs paramétrisations pour l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation pour les approximations LDA et LSDA ont été proposées dans la littérature depuis le début des années 70. Ces approximations ont été obtenues par ajustement de quelques formules analytiques de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons en interaction et améliorées continuellement.

Les plus élaborées des paramétrisations sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [138], de J. P. Perdew et Y. Wang [139], de S. H. Vosko, Wilk et Nusair [140] et celle paramétrisée par Hedin et Lundqvist [141] et son extension LSDA par Von Barth et Hedin [142] ; elles sont basées sur l'approximation de phase aléatoire (random phase approximation RPA) et sont les plus couramment utilisées pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Notons que les différentes méthodes de paramétrisation citées au-dessus donnent toutes des résultats similaires.

L'approximation L(S)DA repose sur deux conditions qui doivent être remplies au préalable par le système : (i) Les effets d'échanges et de corrélations proviennent principalement du voisinage immédiat d'un point r . (ii) Ils ne dépendent pas fortement des variations de la densité électronique autour de r .

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, l'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide ; elle se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement, ce qui n'est jamais le cas dans les régions proches du noyau et lorsque la densité est très grande. Toutefois, cette approximation conduit à des résultats d'une bonne précision pour des systèmes comportant des densités électroniques variant fortement (systèmes non-homogènes : molécules, solides). Compte tenu de la nature des approximations, les succès de la L(S)DA peuvent être attribués à des compensations d'erreurs, ainsi qu'au fait que la L(S)DA donne des règles de sommes correctes pour le trou d'échange-corrélation. Ces règles de sommes

stipulent qu'il y a une charge exclue équivalente à un électron dans le voisinage proche d'un électron présent en un point donné r (on parle alors de trou d'échange) et que les répulsions coulombiennes redistribuent les électrons autour du point r . Les résultats sont, pour un coût égal, généralement meilleurs que ceux obtenus par un calcul Hartree-Fock. Les résultats relativement bons de la L(S)DA sont notamment dus à la bonne description implicite du trou d'échange-corrélation. Bien que la LDA fournisse de bons résultats dans de nombreux cas, elle reste inadaptée pour le traitement des états de transition et pour le calcul des énergies de liaison ; en effet les énergies de liaisons et les fréquences harmoniques sont généralement surestimées. Dans les solides et les molécules, la L(S)DA donne de bons résultats pour les propriétés géométriques des systèmes ; par contre, elle surestime les énergies de cohésion. Les bandes interdites des semiconducteurs et des isolants sont aussi largement sous-estimées. Ceci s'explique par le fait que la DFT est une théorie de l'état fondamental du système. Les états excités ne sont donc pas décrits avec la même précision.

En dépit de sa simplicité, cette approximation a fait ses preuves, notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

II.3.3.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problèmes de la L(S)DA pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du Gradient Généralisée (GGA, Generalized Gradient Approximation). Cette approximation considère le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais, de manière plus générale, comme une fonction de la densité $n(r)$ et de sa variation locale $\nabla n(r)$. Une première approche (Gradient Expansion Approximation GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [143]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. Le terme E_{xc} s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) f_{xc}[n(r), \nabla n(r)] d^3r \quad (\text{II.31})$$

Où $f_{xc}(n(r), \nabla n(r))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Comme $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ en LDA et LSDA est paramétrée sous forme analytique, il existe de très nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Langreth et Mehl [144], Lee, Yang et Par (LYP) [145], Becke (B88) [146], Perdew et Wang (PW91) [147] et Perdew, Burke et Ernzerhof [148].

Comparée aux résultats obtenus via la LDA, la GGA rend plus souples les liaisons et tend à améliorer les énergies totales et les barrières énergétiques. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue comme méthode fournissant de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

II.4 Procédure de résolution des équations de Kohn Sham

Le cycle auto-cohérent

Nous allons maintenant décrire schématiquement toutes les grandes étapes d'un calcul DFT. Elles sont indépendantes du code utilisé (voir figure II.1).

Tout commence avec les positions initiales $R_A^{J=0}$ et la nature des noyaux atomiques Z_A dans le système étudié.

Il faut dans un premier temps créer une densité électronique initiale ρ_e^I . Cette première densité est construite par sommation des densités électroniques atomiques (densité électronique autour d'un atome seul). A partir de cette densité, on peut construire le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho_e^I]$.

La partie Hartree de ce potentiel s'obtient soit par calcul direct de la fonctionnelle (II.20), soit par résolution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_{\text{Hartree}} = 4\pi\rho_e^I \quad (\text{II.35})$$

La partie échange et corrélation dépend de l'approximation choisit (LDA, GGA, ...) et la partie interaction électron-noyau est connue. On peut alors écrire le potentiel effectif $V_{eff}[\rho_e^l]$ et donc l'hamiltonien du système via la première équation de Kohn-Sham (II.19). On accède aux énergie ε_i et états propres ϕ_i de Kohn-Sham via la résolution des N_e équations de Schrödinger "monoélectroniques" ou deuxième équation de Kohn-Sham (II.22). Avec ces fonctions d'ondes on peut construire une nouvelle densité électronique ρ_e^{l+1} par la somme de leur module au carré sur l'ensemble des états occupés (troisième équation de Kohn-Sham) et ainsi calculer l'énergie totale associée. Le critère de convergence porte souvent sur l'énergie totale $E[\rho_e]$; lorsqu'il est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité ρ_e^{l+1} est mélangée à ρ_e^l (pour éviter des instabilités numériques) pour être réintroduite dans le cycle de convergence.

La résolution des trois équations de Kohn-Sham se poursuivra jusqu' à l'obtention d'une densité autocohérente.

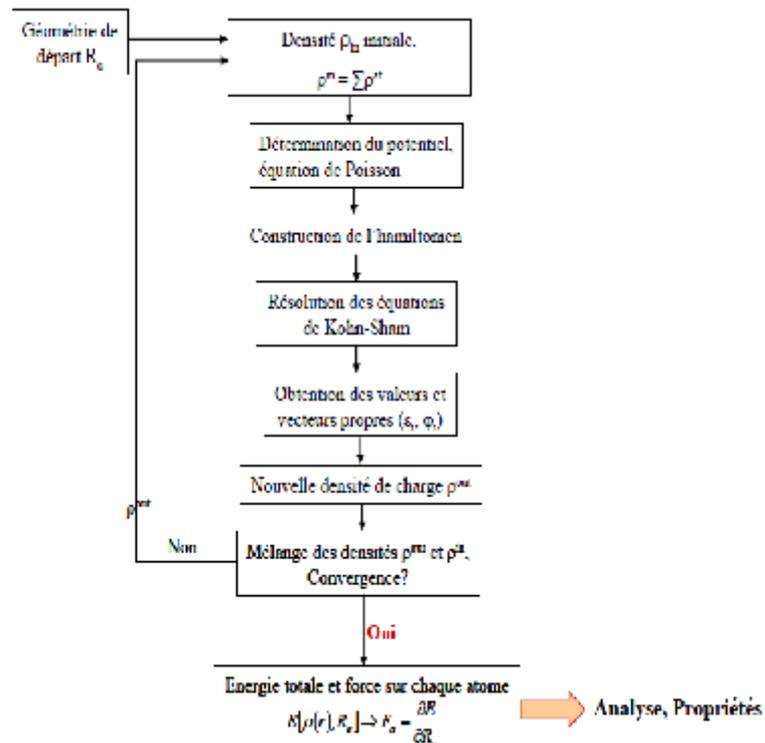


Figure II .1 : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

CHAPITRE III

Techniques de calcul ab initio et Méthode FP-LMTO

*Tout ce long tâtonnement, c'est la science.
La science est l'asymptote de la vérité.
Elle approche sans cesse et ne touche jamais.*

*Victor Hugo
(William Shakespeare)*

DANS le chapitre précédent nous avons décrit les grandes étapes d'un calcul de type DFT. C'est dans la méthode et dans les techniques employées que les codes de calcul diffèrent. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la méthode de calcul que nous avons employée dans cette étude. Nous détaillerons ensuite les différents niveaux d'approximations adoptées qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique. Enfin, nous présenterons les concepts de la méthode FP-LMTO.

III.1 Différentes implémentations de la DFT

III.1.1 Techniques de résolution

Le calcul de la structure électronique d'un cristal peut être divisé en deux parties: (i) la définition d'un potentiel efficace du cristal, et (ii) la solution réelle de l'équation de Schrödinger pour trouver les fonctions d'ondes de Bloch correspondantes à ce potentiel.

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Cependant, la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident.

Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques qui nécessitent l'utilisation de certaines approximations liées à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT) que nous présentons dans cette section.

III.1.1.1 Le théorème de Bloch

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal, les atomes s'organisent pour former une structure qui se répète périodiquement selon les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le système de taille infinie peut donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. En termes de mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$

le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, la définition d'un réseau cristallin impose la condition :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

Où \vec{R} est le vecteur translation du réseau direct, résultat de la combinaison linéaire des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$. (l_1, l_2 et l_3 sont des entiers positifs, négatifs ou nuls)

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Ainsi, L'invariance des propriétés du cristal dans l'espace direct, pour toute translation du réseau direct, entraîne l'invariance des propriétés du cristal dans l'espace réciproque.

Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $u_{\vec{g}}(r)$ qui possède la périodicité du réseau par une onde plane $e^{i\vec{g}\vec{r}}$, ou \vec{g} est un vecteur du réseau réciproque.

$$\phi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (\text{III.2})$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans le réseau réciproque, l'Hamiltonien d'un tel système est, par conséquent, caractérisé par un nombre infini de vecteurs propres.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [149] qui stipule que toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$:

$$\phi_{\vec{k}}^n(r) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Avec : } u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$$

où n est l'indice de la bande et \vec{k} appartient à la première zone de Brillouin définie comme la plus petite portion de l'espace réciproque centrée sur l'un des points du réseau réciproque, permettant, par des translations \vec{R} , de générer tous les points de réseau réciproque.

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations monoélectroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de Brillouin). Il devient alors inutile de calculer les propriétés du cristal en tout point de l'espace réciproque, mais il suffit de le faire dans la première zone de Brillouin et mieux encore dans la première zone de Brillouin réduite (IBZ) par l'utilisation des symétries ponctuelles du cristal.

III.1.1.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points-k [$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$] dans le réseau réciproque. L'énergie électronique du système résulte de la contribution des énergies des états occupés pour tous les points-k du réseau réciproque. Dans la limite d'un cristal de taille macroscopique, l'espacement entre les points-k tend vers 0, et la variable \vec{k} est continue. La densité des points \vec{k} dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la taille de la supermaille, c'est à dire, à la taille du cristal étudié. La périodicité due à l'utilisation des conditions cycliques de Born von-Karman permet alors de le traiter comme un cristal infini. Pour des raisons numériques, on utilise un maillage de la première zone de Brillouin. Cette discrétisation revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points-k. On choisit pour cela un nombre de points N_i dans chacune des directions de l'espace réciproque. On génère ainsi $N_1 N_2 N_3$ points K_R . Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ mailles.

Pour calculer cette énergie, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système.

La précision du calcul peut être alors contrôlée et accrue en augmentant la finesse du maillage. Cependant, cette augmentation de précision se fait au détriment de la vitesse de calcul ; en effet les résultats seront plus précis pour des temps de calcul plus longs (Le nombre de points-k dans une direction de l'espace réciproque étant proportionnel à la taille du côté de la maille réciproque dans la même direction). En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Donc, plus ce dernier est grand moins le réseau réciproque l'est et, par conséquent le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage est plus faible. Par contre, dans le cas où le réseau direct est de petite dimension, le réseau réciproque sera grand et le

nombre de points k sera donc plus important pour une meilleure intégration de la ZB. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions ; par exemple, si dans une direction la maille est deux fois plus grande que dans une autre, il faudra deux fois moins de points k .

Dans le cas des semi-conducteurs, de nombreuses procédures de sélection qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie existent. On citera en particulier celles de Baldereschi [150], Chadi et Kohen [151] et Monkhorst et Pack [152] comme les plus fréquemment utilisées. Pour les systèmes métalliques, l'intégration sur la première zone de Brillouin se fait par des fonctions discontinues au niveau de Fermi, impliquant l'utilisation d'un maillage très fin, et par conséquent très coûteux en terme de temps de calcul et rendant la convergence du calcul difficile. Une autre solution consiste à remplacer la fonction d'occupation électronique de Fermi à $0K$ par une fonction plus lisse de type Fermi-Dirac[153], gaussienne, ou encore de Methfessel et Paxton[154].

III.1.1.3 Supercellule

La méthodologie de résolution de l'équation de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques représente un puissant outil de calcul malgré les approximations inhérentes à la DFT.

La périodicité de translation d'un système peut être schématisée par la reproduction d'une cellule élémentaire dans les trois directions de l'espace. Néanmoins, nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être rompue ; exemple, dans le cas de l'étude d'un cristal avec un défaut atomique ou de surface (défauts ponctuels : lacunes, interstitiels, agrégats, surfaces ou systèmes isolés), la périodicité de translation du système est rompue. Dans ce cas nous devons restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment. C'est la technique de la Supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel.

Pour traiter le cas d'un défaut atomique de substitution dans un cristal, la supercellule se construit en dupliquant la cellule élémentaire du cristal parfait

selon les trois directions de l'espace, puis en substituant un des atomes de cet ensemble par le défaut. Il faut s'assurer que la supercellule soit suffisamment grande afin d'éviter les interactions entre les répliques du défaut de substitution ; dans ce contexte, on peut subséquemment continuer à travailler en conditions périodiques et de traiter ainsi des systèmes de tailles macroscopiques.

De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points k de l'espace réciproque à utiliser. En effet, plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite ; Ainsi, la grille de points k peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points k . La nature du système intervient aussi dans le maillage. Par exemple, dans le cas d'une surface, on pourra même réduire la grille à un seul point dans la direction normale à cette dernière (la zone de Brillouin est bidimensionnelle) ; de même, pour le cas d'une molécule unique où l'on pourra ramener la grille à un seul point Γ de l'espace réciproque.

III.1.1.4 Choix de la base

L'équation de Kohn-Sham étant intégró-différentielle, l'une des possibilités pour rechercher la solution de cette équation consiste à la ramener à un problème algébrique ; pour cela il est nécessaire de décrire et d'exprimer les fonctions d'onde mono-électroniques comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Les orbitales de Kohn-Sham sont décrites par :

$$\psi = \sum_i C_i \chi_i \quad (\text{III.4})$$

Dans laquelle χ_i sont les fonctions de la base et C_i les coefficients d'expansion.

Etant donné un choix de base, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients d'expansion qui sont les seuls variables du problème ; pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Les critères qualifiant une base sont : son efficacité, sa simplicité et son exactitude.

III.1.2 Méthodes de résolution

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour calculer la structure électronique. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon autocohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel d'interaction électron-noyau, le potentiel d'échange et corrélation et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham (la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde). Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, oscillant entre le pseudopotentiels et les potentiels de type Muffin-tin. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. Les méthodes de résolution de la structure de bande sont divisées principalement en trois catégories selon la base utilisée pour développer la fonction d'onde : (i) les méthodes à base fixe indépendante de l'énergie, (PW, TB, Pseudopotentiel, OPW, LCAO), (ii) les méthodes à base variable dépendante de l'énergie (APW, KKR), dites méthodes cellulaires, et (iii) les méthodes linéaires, (LAPW, LMTO, ASW), qui combinent les avantages des deux premières.

Les méthodes de la première catégorie utilisent explicitement le théorème de Bloch. Dans le développement, les fonctions d'ondes de la base sont fixes et les coefficients d'expansion sont choisis de façon à minimiser l'énergie. Ces méthodes présentent le désavantage lié au fait que les fonctions d'ondes de la base sont tout simplement fixes, ce qui donne lieu à de grandes difficultés à trouver une base suffisamment convergée et la base est, donc, mal adaptée.

Dans les autres catégories, les fonctions d'ondes de la base sont aussi variables, du fait qu'elles dépendent de l'énergie ; le théorème de Bloch n'est pas directement satisfait dans ce cas. Les solutions dans une cellule élémentaire sont choisies de façon à ce qu'elles reproduisent celles des cellules voisines, satisfaisant ainsi au théorème de Bloch indirectement. Dans la deuxième catégorie de méthodes, la dépendance en énergie des fonctions d'ondes présentent un grand inconvénient quant à la résolution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour

chaque point k le problème de la structure de bande doit être résolu pour un grand nombre de valeurs d'énergie. Bien que ces méthodes soient exactes, elles sont coûteuses en temps de calcul. La solution à ce problème est la linéarisation des orbitales dépendantes de l'énergie, ce qui est le cas pour les méthodes de la troisième catégorie LAPW, LMTO, ASW. Ces orbitales sont développées en une série de Taylor par rapport à l'énergie et transformées ainsi en des fonctions d'ondes indépendantes de l'énergie bien que le développement contient la dépendance en énergie. Le problème de la structure de bandes est résolu alors une seule fois pour chaque point k . Ces méthodes sont extrêmement rapides, mais moins exactes que les méthodes non-linéaires dont elles dépendent.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser la méthode FP-LMTO pour le calcul de la structure électronique des semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. Nous décrivons dans la suite le formalisme de la méthode LMTO dans l'approximation des sphères ASA et le schéma de FP.

III.2 Méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital)

Comme nous l'avons vu dans la première étape de la mise en œuvre du procédé DFT, il est nécessaire de représenter la fonction d'onde sur un certain ensemble de bases. Il est important que les fonctions d'onde soient développées avec un nombre minimal de coefficients sans perdre de précision. Dans cette section, nous passons en revue la méthode d'orbitale muffin-tin linéaire LMTO [155] qui constitue la base de la méthode FPLMTO que nous avons utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger ; d'autre part, on doit s'intéresser non seulement à résoudre l'équation de Schrödinger à un électron mais aussi à la façon d'obtenir la densité des fonctions d'onde d'un électron sous une forme appropriée pour résoudre l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique et pour calculer les potentiels d'échange et de corrélation et enfin l'énergie.

III.2.1 Potentiel Muffin-Tin

Le formalisme de l'approche LMTO consiste à diviser le cristal en deux régions : une région sphérique autour de chaque site atomique et une région interstitielle entre les sphères. Le potentiel dans la région interstitielle est constant

alors que dans les sphères atomiques il possède la symétrie sphérique. Cela donne au potentiel total une forme de muffin tin. Ce dernier est défini par :

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r \leq S_{MT}, \\ V_{MTZ} & \text{si } r \geq S_{MT}. \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Où S_{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 l'espace interstitiel.

Les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions du potentiel sphérique qui sont faciles à obtenir comme étant le produit des fonctions radiales et des harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère MT et solutions d'un potentiel constant qui sont tout simplement des ondes planes où sphériques dans la région interstitielle.

La même approche est utilisée dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [156] et dans la méthode de koorringa-Kohn-Rostoker (KKR) [157 158]. La méthode LMTO est plus étroitement liée à la méthode KKR dans le sens qu'elle est basée sur des ondes sphériques centrées sur l'atome. Notons qu'éventuellement, cette restriction de forme ne sera utilisée que pour définir l'ensemble de bases et un potentiel général peut être traité dans l'approche du full potentiel (FP) LMTO. Alternativement, la dite approximation des sphères atomiques (ASA) est basé sur une réduction autant que possible des espaces interatomiques à travers une substitution des sphères Muffin-Tin's par des sphères atomique de Wigner-Seitz de plus grandes dimensions et à faibles recouvrements $\leq 16\%$. Les sphères sont choisies ainsi, de telle sorte qu'ils chevauchent légèrement et que la somme des volumes des sphères est égale au volume de la cellule unitaire. Dans ce cas, la région interstitielle en un certain sens disparaît complètement. Dans cette forme particulière, le potentiel actuel traité est la superposition des potentiels sphériques, ce qui s'avère une bonne approximation du potentiel complet auto-cohérent réel. Ce qui, évidemment, a été seulement prouvé à posteriori lorsque la méthode FP-LMTO est devenue disponible. Dans l'approximation ASA, il ya bien sûr des régions de l'espace non recouvertes par les sphères et on assume dans cette dernière le fait que l'énergie cinétique des

électrons à l'intérieur de la région interstitielle peut être négligée. Dans ces conditions, l'équation de Schrödinger se réduit à l'équation de Laplace. Cela revient à dire que V_{MTZ} est choisie égale à l'énergie de l'état étudiée. Puisque dans la région interstitielle, l'énergie cinétique est faible et la région interstitielle est petite. Ceci constitue une approximation raisonnable pour effectuer les calculs.

III.2.2 Méthode des Orbitales Muffin-Tin's : MTO's

La théorie MTO's repose sur une méthode variationnelle linéaire de Rayleigh-Ritz (annexe) qui permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham issues de l'application du formalisme de la DFT à travers un calcul des solutions propres variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ et des énergies E_{JK} correspondantes aux états électroniques $\{|jk\rangle\}$. Dans la base des orbitales MTO's, les solutions propres individuelles sont des fonctions d'ondes variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ (des fonctions indépendantes de l'énergie, de symétries $L \equiv (l, m)$ et centrée sur les sites atomique \vec{R} en chaque points \vec{k} de la zone de Brillouin [156] :

$$|\psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{III.6})$$

Où \vec{k} désigne les vecteurs d'ondes électroniques et j les indices de bandes.

L'application de la forme de l'Eq. (III.6) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{ H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL} \} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (\text{III.7})$$

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

L'Eq. (III.7) constituant ainsi un système d'équations linéaires est résolu par la procédure de diagonalisation de l'hamiltonien permettant le calcul des valeurs propres d'énergies E_{jk} et des vecteurs propres des coefficients $A_{jk,RL}$ correspondantes.

La procédure de calcul mise en œuvre est basée sur un calcul des racines E_{jk} du polynôme (en énergie) résultant d'une annulation du déterminant de l'Eq. (III.7) en question, de manière à éviter les solutions triviales permettant, après leur substitution, la détermination des coefficients $A_{jk,RL}$ correspondants. Une fois connus, ces coefficients sont appliqués pour la construction des solutions variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ et des densités de charge :

$$\rho = \sum_{jk}^{occ} |\psi_{jk}(\vec{r})|^2 \quad (III.8)$$

En termes de précision de calculs, cette base de MTO's $|\chi_{RL}\rangle$ constitue une base suffisante pour un calcul des différentes solutions propres $|\psi_{jk}\rangle$ et des énergies correspondantes E_{jk} avec des erreurs estimées au troisième et au second ordre en $(E_{jk} - E_{Rlv})$ respectivement à l'intérieur et en dehors des sphères, E_{Rlv} étant une énergie fixe et arbitraire choisie le plus souvent au centre de la partie occupée d'une bande ($l = s, p, d \dots$).

III.2.2.1 Calcul pour un seul site

Les orbitales MTO's sont construites à partir d'une combinaison des solutions des équations de Schrödinger, à l'intérieur et à l'extérieur des sphères, de manière à générer des fonctions d'ondes continues et dérivables dans tout l'espace du réseau cristallin.

A l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , la considération de la symétrie sphérique de son potentiel $v_R(r_R)$ est exploitée de manière à englober les dépendances angulaires des fonctions propres dans les harmoniques sphériques $Y_{RL}(\hat{r}_R)$ à travers un développement des solutions propres (fonctions de base) sous la forme

d'un produit de fonctions propres radiales [159] (ondes partielles radiales) et de fonctions angulaires (harmoniques sphériques) [156].

$$\left| \varphi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle \equiv \varphi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \varphi_{Rl}(r_R, E_{jk}) \quad (\text{III.9})$$

Ces ondes partielles radiales $\left| \varphi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle \equiv \varphi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ constituent à leur tour des solutions propres aux équations individuelles radiales suivantes :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_R^2} + \frac{l(l+1)}{2r_R^2} + v_R(r_R) - E_{jk} \right\} \cdot r_R \cdot \left| \varphi_{Rl}(E_{jk}) \right\rangle = 0 \quad (\text{III.10})$$

Les kets étant utilisées pour désigner des fonctions normées à l'intérieur de leurs propres sphères et tronquées à l'extérieur.

De la même manière, les ondes partielles radiales $\left| \varphi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle$ sont normées à l'intérieur de leurs propres sphères (et tronquées à l'extérieur) et sont entièrement indépendantes de l'indice m , du nombre quantique magnétique m tel que $-l \leq m \leq l$. Dans toute la suite, L sera utilisé pour abrégé l'expression du moment angulaire (l, m).

Cette normalisation est imposée par l'orthogonalité des fonctions de base avec la prise en compte de la normalisation des harmoniques sphériques :

$$\left\langle \varphi_{Rl}^2(E_{jk}) \right\rangle = \int_0^{S_R} \varphi_{Rl}^2(r_R, E_{jk}) \cdot r_R^2 dr_R = 1 \quad (\text{III.11})$$

En général, la région interstitielle séparant les sphères est caractérisée par un potentiel plat v_{mz} et par une faible énergie cinétique des électrons ($\kappa^2 \equiv E_{jk} - v_{mz}$), négligée par l'approximation ASA ($\kappa^2 \rightarrow 0$). En fait, avec une prise en compte de ce dernier terme cinétique, l'équation résultante est l'équation générale de Helmholtz : soit

$$\left\{ H_k - E_{jk} \right\} \left| \phi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle = \left\{ -\frac{\Delta}{2} + v_{mz} - E_{jk} \right\} \left| \phi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle = 0 \quad (\text{III.12})$$

La combinaison linéaire des deux solutions sphériques envisageables constituées essentiellement des parties régulières de Bessel $j_l(kr)$ et irrégulière de Neumann

$n_l(kr)$ est adoptée pour la construction de la solution radiale dans la région interstitielle.

$$\left| \phi_{Rl}(E_{jk}) \right\rangle \equiv \phi_{Rl}(r, E_{jk}) = n_l(kr) - P_k(E_{jk}) \cdot j_l(kr) \quad \text{III.13}$$

De la même manière, la fonction de base globale $\left| \phi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle \equiv \phi_{RL}(r, E_{jk})$ correspondant à la dernière solution radiale est développée sous la forme :

$$\phi_{RL}(r, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \phi_{Rl}(r_R, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \{n_l(kr_R) - P_k(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\} \quad \text{III.14}$$

L'orbitale $\left| \chi_{RL}(E_{jk}) \right\rangle \equiv \chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk})$ résultante des Eq's (III.9 et III.14) est une MTO dépendante de l'énergie monoélectronique E_{jk} et exprimée sous la forme :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \begin{cases} \phi_{Rl}(r_R, E_{jk}) & r_R \leq S_R \\ n_l(kr_R) - P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) & r_R \geq S_R \end{cases} \quad \text{III.15}$$

La forme finale de l'orbitale MTO, développée par Andersen et al en 1986 [160], est obtenue en additionnant le terme $i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot P_k(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)$ à l'onde partielle de manière à donner lieu à l'orbitale :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \begin{cases} \phi_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) & r_R \leq S_R \\ n_l(kr_R) & r_R \geq S_R \end{cases} \quad \text{III.16}$$

A l'opposé des ondes partielles, ces MTO's sont caractérisées par des terminaisons (queues : tails) $n_l(kr_R)$ entièrement indépendantes de l'emplacement de la sphère \vec{R} , du potentiel sphérique $v_R(r)$ et de son rayon S_R . La fonction potentiel $P_{Rl}(E_{jk})$ appliquée pour garantir les conditions de continuité et de dérivabilité des MTO's sur la surface de la sphère $r_R = S_R$ est développée sous la forme :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = \frac{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot n_l(kS_R) - kn'_l(kS_R)}{D_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kS_R) - kn'_l(kS_R)} \quad \text{III.17}$$

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

$$D_{Rl}(E_{jk}) \equiv S_R \frac{\varphi'_{Rl}(E_{jk})}{\varphi_{Rl}(E_{jk})} \quad (\text{III.18})$$

En termes de dérivées logarithmiques, ces dernières fonctions $P(E_{jk})$, qui sont des fonctions conventionnelles décroissantes avec l'énergie, sont explicitées sous la forme :

$$P_{Rl}(E_{jk}) = 2(2l+1) \left(\frac{S}{S_R}\right)^{2l+1} \frac{D_{Rl}(E_{jk}) + l + 1}{D_{Rl}(E_{jk}) - l} \quad (\text{III.19})$$

L'approximation ASA qui néglige le terme cinétique ($\kappa^2 \rightarrow 0$) est mise en œuvre pour une réduction de l'Eq III.12 de Helmholtz en une équation de Laplace de moindre complexité :

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} + \underbrace{v_{mtz} - E_{jk}}_{-k^2 \rightarrow 0} \right\} |\chi_{Rl}\rangle = -\Delta |\chi_{Rl}\rangle = 0 \quad (\text{III.20})$$

Les solutions propres $|\chi_{Rl}\rangle \equiv \chi_{Rl}(\vec{r}_R)$ de l'équation III.20 sont construites à partir d'une combinaison des solutions régulières (conventionnelles) constituées par les fonctions de base $|\mathfrak{S}_{Rl}\rangle \equiv \mathfrak{S}_{Rl}(\vec{r}_R)$ et des solutions irrégulières (enveloppes) constituées par les fonctions $|K_{Rl}\rangle \equiv K_{Rl}(\vec{r}_R)$:

$$\chi_{Rl}(\vec{r}_R) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \chi_{Rl}(r_R) \quad (\text{III.21})$$

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

Les solutions radiales régulières $j_l(r_R) \equiv |\mathfrak{S}_{Rl}\rangle$ et irrégulière $n_l(r_R) \equiv |K_{Rl}\rangle^\infty$ de l'Eq III.20 sont des fonctions entièrement indépendantes de l'énergie

monoélectronique E_{jk} (de κ^2) et constituant la fonction enveloppe de la MTO (indépendante de l'énergie), utilisée par l'approximation ASA.

$$\begin{aligned} j_l(r_R) &= \frac{1}{2(2l+1)} \left(\frac{r_R}{S}\right)^l \\ |K_{Rl}\rangle^\infty \equiv n_l(r_R) &= \left(\frac{r_R}{S}\right)^{-l-1} \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

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

La conséquence directe d'une application de l'ASA est liée à la nature des MTO's construites à partir des orbitales indépendantes de l'énergie. En général, le problème de divergence de la fonction enveloppe $K_{RL}(\vec{r}_R) \equiv |K_{RL}\rangle$ à l'origine est remédié par une procédure d'augmentation (modification) avec une fonction régulière.

III.2.2.2 Calcul sur plusieurs sphères

Dans le cas de plusieurs sphères, à l'intérieur de chaque sphère \vec{R} , l'orbitale de la MTO $\langle \vec{r}_R | \chi_{RL}(E) \rangle \equiv \chi_{RL}(\vec{r}_R, E)$ est combinée avec les terminaisons (queues) des MTO's des sphères voisines $\vec{R}' (\neq \vec{R})$, de manière à construire une meilleure solution au problème traité :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \begin{cases} i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \{N_{Rl}(E_{jk}) \cdot \varphi_{Rl}(r_R, E_{jk}) + P_{Rl}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\} & \vec{r}_R \in \vec{R} \\ i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot n_l(kr_R) & \vec{r}_R \in i \\ -\sum_{\vec{R}' \in \vec{R}'} i^l Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \cdot j_{l'}(kr_{R'}) \cdot B_{k, \vec{R}' L' RL}(k) & \vec{r}_R \in \vec{R} (\neq \vec{R}) \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

$N_{Rl}(E_{jk})$ et $P_{Rl}(E_{jk})$ représentent respectivement les fonctions (coefficients) dénormalisation et du potentiel. Les éléments $B_{k, \vec{R}' L' RL}(k)$ sont les éléments de matrice, constantes de structures, propres à la méthode KKR, explicités sous la forme :

$$B_{k, \vec{R}' L' RL}(k) = \sum_{l''} 4\pi i^{-l+l''-l''} c_{LL'L''} k n_{l''}(kd) Y_{L''}^*(\hat{d}) \quad (\text{III.24})$$

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

$$c_{LL'L'} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l''+1}} \int Y_L(\hat{r}) \cdot Y_{L'}^* \cdot Y_{L'}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{III.25})$$

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

$$S_{K,RLR'L'} = \lim_{\kappa \rightarrow 0} B_{k,RLR'L'}(k) \quad (\text{III.26})$$

En général, ces matrices sont des grandeurs canoniques (entièrement indépendantes de l'énergie, du potentiel des sphères et du volume atomique) dépendant uniquement de la structure du solide (positions atomiques) et calculées en chaque point \vec{k} de la zone de Brillouin une seule fois pour chaque type de structure. Ce sont essentiellement des matrices comportant l'ensemble des informations sur la structure du réseau, contrairement aux grandeurs dérivées logarithmiques $D_{Rl}(E_{jk})$, renseignant sur leurs propres sphères \vec{R} .

Dans les différentes versions de la LMTO (ASA FP TB), les éléments de matrices des constantes de structures $S_{K,RLR'L'}$ sont calculés sur un nombre limité de points \vec{k} de la partie irréductible de la zone de Brillouin (IBZ). A l'opposée, la méthode générale de la fonction de Green offrant une meilleure précision de calculs des propriétés électroniques et des structures de bandes est basée sur des calculs des éléments de matrices des constantes de structures $B_{k,R'L'RL}(k)$, à la fois sur les points \vec{k} et sur les énergies κ (où $E_{jk} \approx \kappa^2$) ; procédure très couteuse en temps de calculs.

L'expression de la MTO développée dans l'Eq III.23 est le résultat d'une décomposition de l'orbitale MTO $|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle$, centrée sur la sphère \vec{R} et s'étendant dans tout l'espace du réseau, en deux contributions distinctes :

La contribution propre à la sphère \vec{R} en question, à travers les deux premiers termes, représente la fonction ‘‘amont’’ (head) d’une orbitale $L(\equiv lm)$.

La contribution des sphères voisines $\vec{R}' (\neq \vec{R})$, représentée par le dernier terme est constituée de la combinaison (superposition) des fonctions queues et de leurs orbitales de mêmes symétries L :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \underbrace{i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \{N_{RL}(E_{jk}) \cdot \varphi_{RL}(r_R, E_{jk}) + P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\}}_{\text{fonc\^ete}} + \underbrace{\sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} i^l Y_L(\hat{r}_{R'}) \cdot n_l(kr_{R'})}_{\text{fonc\^queue}} \quad (\text{III.27})$$

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

$$i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot n_l(kr_R) = - \sum_L i^l Y_L(\hat{r}_{R'}) \cdot j_l(kr_{R'}) \cdot B_{k, R' L R L}(k) \quad (\text{III.28})$$

La substitution de l’Eq. III.29 dans l’Eq. III.28 est à l’origine du résultat de l’Eq. III.23

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \{N_{RL}(E_{jk}) \cdot \varphi_{RL}(r_R, E) + P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R) + n_l(kr_R)\} - \sum_{\vec{R}'} i^l Y_L(\hat{r}_{R'}) \cdot j_l(kr_{R'}) \cdot B_{k, RL \vec{R} L}(k) \quad (\text{III.29})$$

Les calculs standards conventionnels LMTO-ASA sont essentiellement basés sur une utilisation de la procédure de linéarisation et de l’approximation ASA de manière à avoir des MTO’s de l’Eq. III.23 entièrement indépendantes de l’énergie $|\chi_{RL}(E)\rangle \equiv |\chi_{RL}\rangle$, à l’intérieur (par la technique de linéarisation) et par ASA à l’extérieur des sphères. En fait, la mise en œuvre de cette dernière approximation (cad l’ASA négligeant l’énergie cinétique des électrons à l’intérieur de la région interstitielle : $\kappa^2 \rightarrow 0$) a pour conséquence une élimination des enveloppes $n_l(kr_R) = 0$ de façon à générer des MTO’s de la forme :

$$\chi_{RL}(\vec{r}_R, E_{jk}) = \begin{cases} i^l Y_L(\hat{r}_R) \cdot \{N_{RL}(E_{jk}) \cdot \varphi_{RL}(r_R, E_{jk}) + P_{RL}(E_{jk}) \cdot j_l(kr_R)\} & \vec{r}_R \in \vec{R} \\ 0 & \vec{r}_R \in i \\ - \sum_{\vec{R}'} i^l Y_L(\hat{r}_{R'}) \cdot j_l(kr_{R'}) \cdot S_{k, RL \vec{R} L}(k) & \vec{r}_R \in \vec{R}' (\neq \vec{R}) \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Ainsi, pour la partie extérieure à la sphère \bar{R} , une application de l'ASA néglige la région interstitielle est manifestée à travers une substitution de la matrice constante de structure de la KKR par une matrice constante de structure conventionnelle indépendante de κ (càd de l'énergie) et par des fonctions de Bessel et de Neumann entièrement indépendantes de κ , représentées par les solutions régulières (terminaisons) $|\mathfrak{S}_{RL}\rangle$ et irrégulières (enveloppes) $|K_{RL}\rangle$ de l'Eq. III.20 de Laplace :

$$|\chi_{RL}(E_{jk})\rangle = \{N_{RL}(E_{jk}) \cdot |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle + P_{RL}(E_{jk}) \cdot |\mathfrak{S}_{RL}\rangle\} + |K_{RL}\rangle \quad (\text{III.31})$$

$$\text{avec } |K_{RL}\rangle = -\sum_{R'L} |\mathfrak{S}_{R'L^4}\rangle \cdot S_{k,R'LRL}$$

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

III.2.2.3 Condition d'annulation des terminaisons (queues)

L'étape suivante consiste à développer la fonction d'onde $|\psi_{jk}\rangle$, solution du potentiel cristallin, comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde partielles sous forme de l'Eq. III.6 $|\psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}(E_{jk})\rangle \cdot A_{jk,RL}$

Où les potentiels muffin-tin sont centrés sur les sites R . A l'intérieur de chaque muffin-tin, la somme des queues des fonctions d'ondes provenant des autres muffin-tin doit s'annuler : c'est la condition de compensation des queues (tail cancellation). Pour cela, les fonctions d'ondes partielles doivent être augmentées de manière appropriée.

La substitution de l'Eq. III.31 dans l'Eq. III.6 mène à la condition d'annulation

$$T_{RL}(E_{jk}) = \sum_{R^4L} |\mathfrak{S}_{R'L'}\rangle \cdot \{P_{R'L'}(E_{jk}) \delta_{R'R} \delta_{L'L} - S_{k,R'LRL}\} A_{jk,R'L'} = 0 \quad (\text{III.32})$$

Le terme $T_{RL}(E_{jk})$ englobe les différentes contributions des queues des orbitales de symétrie $L \equiv (lm)$ qui se rejoigne à l'intérieur d'une sphère R

C'est essentiellement cette dernière fonction qui est annulée par la condition de la méthode KKR imposant l'égalité des parties respectives $P_{Rl}(E_{jk}) \cdot |\mathfrak{T}_{RL}\rangle$ de la fonction tête (head) et $|\mathfrak{T}_{RL}\rangle \cdot S_{k,R'L'RL}$ des fonctions queues (tails), de manière à s'annuler mutuellement. Cette condition d'annulation des queues est exploitée pour la construction des fonctions variationnelles $|\psi_{jk}\rangle$ pouvant servir de solutions propres aux équations de Kohn Sham à l'intérieur de la sphère \vec{R} , à partir des solutions propres (ondes) partielles $|\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle$

Dans la méthode KKR, on aura besoin de tirer une équation matricielle de la condition de compensation des queues et la résoudre de façon autocohérente. Dans la méthode LMTO, par contre, on ne résout pas ce type d'équation, qui est coûteux en temps de calcul, mais on utilise le principe variationnel (annexe A).

Le calcul des valeurs propres (énergies) et des vecteurs propres (coefficients) $A_{jk,R'L}$ est basé sur une résolution du système d'eq. III.32, les solutions E_{jk} non triviales étant constituées par les racines de l'équation séculaire décrite par le polynôme en énergie résultant d'une annulation du déterminant :

$$\det \left| P_{R'l}(E_{jk}) \delta_{R'R} \delta_{L'L} - S_{k,R'L'RL} \right| = 0 \quad (\text{III.33})$$

Cette équation séculaire présente un avantage que les constantes de structure sont complètement séparées de la fonction de potentiel mais elle est, cependant, difficiles à utiliser pour les calculs de structure de bande parce que l'inconvénient de l'équation séculaire se situe dans la dépendance non linéaire d'énergie des fonctions de potentiel de sorte que l'eq. III.33 ne peut pas être réduite à un problème ; on utilise alors la linéarisation de cette équation séculaire.

III.2.2.4 Linéarisation des orbitales MTO's

la procédure de linéarisation est mise en œuvre pour la construction d'une base d'orbitales entièrement indépendante de l'énergie et constituée essentiellement des orbitales muffin tin linéarisées LMTO's $|\chi_{RLv}\rangle$, centrée sur les différents sites du réseau et appropriées aux calculs variationnels, compte tenu de cette indépendance en énergie. La conséquence d'une application de la méthode

variationnelle à la solution propre $|\psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\tilde{\chi}_{RL}\rangle \cdot A_{jk,RL}$, construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, est de donner lieu à un problème de valeurs propres, à la place de l'équation séculaire issue de la condition d'annulation des queues.

En fait, la linéarisation de l'orbitale MTO est justement interprétée en termes d'une augmentation (modification) de la queue de l'orbitale. En choisissant la fonction $\mathfrak{S}_{RL}(\vec{r}_R)$ exprimée en fonction de la dérivée première en énergie de l'onde partielle de l'orbitale en question :

$$\mathfrak{S}_{RL}(\vec{r}_R) = -\frac{1}{\dot{P}_{RLv}} \left\{ \dot{N}_{RLv} \cdot |\varphi_{RLv}\rangle + N_{RLv} \cdot |\dot{\varphi}_{RLv}\rangle \right\} \quad (\text{III.34})$$

où les fonctions dérivées premières en énergie sont désignée par un point $(\dot{N}, \dot{\varphi})$.

Le choix de l'Eq III.34 est fait avec l'idée de construire une base indépendante de l'énergie, décrite à travers une annulation de la dérivée première en énergie de l'orbitale MTO (pour $E_{jk} = E_{RLv}$ qui sont des énergies de référence arbitraire, choisies le plus souvent au centre de la partie occupée des bandes lors des calculs de structures de bandes.) :

$$\left. \frac{\delta |\chi_{RL}(E_{jk})\rangle}{\delta E_{jk}} \right|_{E_{jk}=E_{RLv}} = 0 \quad (\text{III.35})$$

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

$$\begin{aligned} |\varphi_{RL}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{RLv}\rangle + \underbrace{\sum_{R'L} (E_{jk} - E_{RLv}) \cdot \delta_{RR'} \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\varphi}_{R'Lv}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{RLv}\rangle + \sum_{R'L} h_{k,R'LRL} \cdot |\dot{\varphi}_{R'Lv}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

avec $|\dot{\varphi}_{RL}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}_{RLv}\rangle + O_{RL}^\alpha \cdot |\varphi_{RLv}\rangle$

Le coefficient o_{RL}^α décrivant le paramètre de recouvrement de l'onde partielle avec sa dérivée première en énergie et la grandeur matricielle $h_{k,RL\bar{L}}$ est adopté de manière à assurer les conditions de continuité et de dérivabilité des orbitales sur la sphère (pour $r_R = S_R$) :

L'orbitale LMTO résultant du développement de l'Eq. III.36 est ainsi explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle = \frac{1}{N_{RLv}} |\chi_{RLv}\rangle = |\phi_{RLv}\rangle + \sum_{R\bar{L}} |\dot{\phi}_{R\bar{L}v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R\bar{L}RL} \quad (\text{III.37})$$

Cette dernière équation est celle adoptée dans l'approximation ASA, substitue la cellule de wigner seitz par une sphère d'égal volume et néglige toute contribution de la région interstitielle.

Dans un cas plus général, un terme supplémentaire est rajouté à l'Eq III.37 de manière à constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{RLv}\rangle = |\phi_{RLv}\rangle + \sum_{R\bar{L}} |\dot{\phi}_{R\bar{L}v}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R\bar{L}RL} + \frac{1}{N_{RLv}} |K_{RLv}\rangle^i \quad (\text{III.38})$$

Le dernier terme additionnel $|K_{RLv}\rangle^i$ représente la partie de l'orbitale LMTO dans la région interstitielle ; il est négligé par l'approximation ASA.

La fonction enveloppe d'une orbitale MTO constituée par la solution irrégulière $|K_{RL}\rangle^\infty$ de l'Eq. III.20 de Laplace est développée sur les sphères voisines \bar{R} en fonction des solutions régulières $|\mathfrak{S}\rangle$ sous la forme suivante :

$$|K_{RL}\rangle^\infty = |K_{RL}\rangle - \sum_{R\bar{L}} |\mathfrak{S}_{R\bar{L}}\rangle \cdot S_{k,R\bar{L}RL} + |K_{RL}\rangle^i \quad (\text{III.39})$$

Le premier terme décrit la fonction tête de l'enveloppe à l'intérieur de la sphère (nulle tant que $r_R \leq S_R$), le second et le troisième terme décrivent les fonctions queues à l'intérieur des sphères voisines et dans la région interstitielle,

respectivement. Les kets $\{|\dots\rangle^\infty, |\dots\rangle \text{ et } |\dots\rangle^i\}$ sont utilisées pour distinguer respectivement entre les fonctions s'étendant dans tout l'espace du réseau, celles définies à l'intérieur de leurs propres sphères (tronquées en dehors) et celles définies uniquement dans la région interstitielle (c.à.d. tronquées à l'intérieur de leurs propres sphères).

III.3 Méthode FPLMTO (Full potential linear muffin-tin orbital)

La méthode FPLMTO, est fondée sur les travaux de O.K. Andersen qui a introduit, en 1975, la notion de linéarisation [156]. Des programmes numériques basés sur cette méthode ont été mis au point en 1984 par H. L. Skriver [161] puis en 1988 par M. Methfessel [162 163 164], et par M. Methfessel et M. Van Schilfgaarde en 1997 [165].

Comme dans la méthode LMTO pour les deux types de régions, des bases différentes sont utilisées afin de décrire les fonctions d'ondes et le potentiel muffin tin :

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont :

$$\chi_{RL}(E, \vec{r}) = h_{RL}(k, \hat{r}) Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III.40})$$

ou les $Y_L(\hat{r})$ sont les harmoniques sphériques, et $h_{RL}(k, \hat{r})$ sont les fonctions de Hankel sphériques, centrées sur un noyau R de moment angulaire L . L'idée de choisir les fonctions de bases de Hankel est due au fait que le comportement asymptotique (à \hat{r} grand) des fonctions de Hankel ressemble beaucoup à celui de la fonction d'onde d'un atome isolé.

A l'intérieur de la sphère atomique MT de rayon R_{MT} , les fonctions de Hankel sont remplacées par la solution numérique de l'équation de Schrödinger. Ces solutions s'écrivent au site R sous la forme :

$$\phi_{RL}(E, \vec{r}) = \frac{\theta_l(E, \hat{r})}{\hat{r}} Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III.41})$$

Où $\theta_L(E, \hat{r})$ est la solution radiale à l'intérieur de la sphère MT de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . La dépendance de $\theta_L(E, \hat{r})$ en énergie étant a priori inconnue, une possibilité est de faire une approximation, qui consiste à choisir une énergie E_1 fixée et de linéariser $\theta_L(E, \hat{r})$ autour de cette énergie. L'équation III.41. se réécrit alors comme :

$$\chi_{RL}(E_1, \vec{r}) = (a_{RL}\theta_L(E_1, \hat{r}) + b_{RL}\dot{\theta}_L(E_1, \hat{r}))Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III.42})$$

Où $\dot{\theta}_L(E_1, r)$ est la dérivée par rapport à l'énergie de $\theta_L(E, r)$. La valeur de E_1 la plus fréquemment utilisée est celle correspondant au centre de la gravité de la bande, mais d'autres choix peuvent être faits selon les objectifs désirés. Le choix $E_1 = E_f$ nous donne une bonne image de la vitesse et des surfaces de Fermi.

Les conditions de continuité et de différentiabilité de $\chi_{RL}(E_1, \vec{r})$ sur le contour des sphères permettent de déterminer les coefficients a_{RL} et b_{RL} .

Nous avons vu précédemment, à partir de l'équation de Kohn et Sham, qu'on peut, par diagonalisation, obtenir les coefficients C_i dans l'équations III.4, et aussi l'expression de la fonction d'onde ψ . Celle-ci permet d'obtenir la densité électronique $n(\vec{r})$.

Comme les fonctions d'ondes ont des caractères très différents à l'intérieur des sphères MT et à l'extérieur, la densité électronique $n(\vec{r})$ est, elle aussi, différente à l'intérieur des sphères MT et à l'extérieur. En réalité, à l'intérieur des sphères MT, la densité électronique est donnée à partir des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis qu'à l'extérieur des sphères MT la densité électronique s'écrit comme une combinaison linéaire de produits de fonctions de Hankel.

Pour simplifier le traitement de la densité électronique dans la région interstitielle, Methfessel [162] a proposé d'introduire un deuxième ensemble de fonctions de Hankel et de l'utiliser pour le développement de la densité électronique $n(\vec{r})$. Ce développement, du au fait que les fonctions de Hankel sont des solutions de l'équation de Poisson, permet de simplifier considérablement l'évaluation du potentiel $V(\vec{r})$ dans la région interstitielle.

Finalement, en raison de la forme asymptotique (décroissante) de la fonction de Hankel, dans la région interstitielle, son traitement peut poser des problèmes dans certains cas, pour des systèmes peu compacts ; il est nécessaire dans ces cas d'ajouter des sphères vides qui peuvent influencer les résultats recherchés ; ceci constitue principal inconvénient de la méthode FP-LMTO par rapport à la méthode FP-LAPW, où les fonctions d'ondes sont développées en ondes planes dans les régions interstitielles.

Plusieurs versions de la méthode FP-LMTO ont été mises en œuvre pour palier cet inconvénient. Dans cette étude nous avons utilisé la version développée par M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde et R.A. Casali [166]. Dans cette version de la méthode, les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont exprimées en termes d'un ensemble de base de fonctions enveloppes lisses, qui sont des fonctions sphériques de Hankel lisses. La fonction standard de Hankel a une singularité à proximité du site atomique proportionnelle à $1/r^{l+1}$, tandis que pour des rayons grands elle décroît exponentiellement selon $\exp(-kr)$.

Pour éliminer la singularité, on remplace les fonctions standards de Hankel avec les dites «fonctions de Hankel lisses», qui, à grands rayons coïncident avec l'homologue standard, tandis qu'au voisinage de l'origine elles varient en r^l .

Ce choix de l'ensemble de base, en plus de l'augmentation de la précision, réduit la taille de la base. La raison principale de ceci est que, dans la région juste en dehors du rayon de muffin-tin, le potentiel réel n'est pas vraiment constant, mais varie en $-Z/r$, de sorte que la fonction d'onde a une plus grande courbure que la fonction pure de Hankel donnerait. Ceci est important parce que dans l'approximation FP, les sphères muffin-tin ne chevauchent pas, mais sont, tangentes entre elles ; ce qui nécessite des sphères plus petites et donc plus des fonctions d'onde réelles dans la fonction enveloppe.

L'inconvénient de ces fonctions est que le développement de constante de structure devient plus complexe. Deux paramètres déterminent la forme des fonctions de Hankel lisses ; ils sont ajustés afin d'optimiser la base d'un système donné (type d'atome) : le premier est le paramètre d'énergie négative $\varepsilon = -k^2$, qui détermine la décroissance exponentielle de la fonction à r grand, le second est le rayon de lissage, R_{sm} qui détermine le degré de lissage de la fonction. Cela

signifie que la fonction standard (singulière à l'origine) et la fonction de Hankel lisse sont pratiquement égales, lorsque $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, autour de $r \gg 3R_{sm}$. Ainsi, en augmentant R_{sm} , on peut appuyer l'inclinaison à des valeurs plus grandes de r (fonction lisse).

Les fonctions de Hankel lisses, $h(r)$ sont calculées comme suit. Pour le moment angulaire zéro, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $(\Delta + \varepsilon)$ à la gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \cdot C \exp(-r^2/R_{sm}^2) \quad (\text{III.43})$$

où $\varepsilon = -\kappa^2$ est l'énergie négative associée à la fonction et C est la constante de normalisation. Les fonctions standards de Hankel correspondent à la même équation, mais avec une fonction dérivée ∂ sur la bande latérale à droite au lieu d'une gaussienne. Pour des moments angulaires plus grands, la fonction Hankel lisse L -ème est $H_L(r) = Y_L(-\nabla)h_0(r)$; elle satisfait à l'équation différentielle suivante [166]

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi Y_L(-\nabla)C \exp(-r^2/R_{sm}^2) \quad ((\text{III.44}))$$

Ici $Y_L(-\nabla)$ est un opérateur différentiel défini de la façon suivante: on substitue les dérivées partielles $-\partial_x, -\partial_y, -\partial_z$ par rapport à $x, y, et z$ dans l'expression de polynômes harmoniques sphériques

$$Y(r) = r^l Y_L. \quad (\text{III.45})$$

Les fonctions lisses de Hankel ont l'avantage d'être plus proches des solutions réelles dans la région interstitielle à proximité des sphères, même si le potentiel n'est pas longtemps pris constant et permettent ainsi d'utiliser un ensemble de base minimale. Leur inconvénient, est cependant, que l'on n'a plus une simple expansion de la constante de structure sur d'autres sites. Cependant, on peut toujours les développer en des fonctions polynomiales multiplier par des harmoniques sphériques autour des autres sites [167].

$$F_i(\vec{r}) = \sum_{kl} C_{kl}^i P_{kl}(\vec{r}). \quad ((\text{III.46}))$$

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

L'idée de l'augmentation peut être exprimée comme dans la méthode LMTO usuelle sous la formule suivante :

$$\tilde{F}_i(\vec{r}) = F_i(\vec{r}) + \sum_{RKL} C_{RKL}^i [\tilde{P}_{kl}(\vec{r}_R) - P_{kl}(\vec{r}_R)]. \quad (\text{III.47})$$

En d'autres termes, la fonction enveloppe écrite comme un développement des polynômes multiplier par des harmoniques sphériques est remplacée dans chaque sphère par une fonction nouvelle \tilde{P}_{RKL} construite à partir de $\phi_l(E_\nu, r)$ et $\dot{\phi}_l(E_\nu, r)$ correspondant aux polynômes $p_{kl}(r)$. Notons qu'il existe ici un indice supplémentaire de site R . $F_i(r)$ est tabulée sur un maillage 3D régulièrement espacé tout au long de la cellule unité, ce qui est représenté par le premier terme.

Le sens de cette équation est un peu subtil ; il semblerait que le premier terme F_i et le troisième $-P_{kl}(\vec{r}_R)$ s'annulent ! Cependant, l'idée est que la somme sur l est tronquée.

Pour des moments angulaires plus élevés, les solutions actuelles de l'équation de Schrödinger dans la sphère sont égales aux expansions de fonctions lisses (en raison du potentiel centrifuge fort) et donc $\tilde{P}_{RKL} = P_{RKL}$ pour le moment angulaire supérieur ; ainsi le bracket s'annule.

En d'autres termes, des composants de haut moment angulaire dans les sphères sont donc représentés par la partie lisse de la fonction sur une grille 3D. Entre-temps, celui-ci est également représenté par la partie lisse de la fonction dans la région interstitielle. À l'intérieur des sphères, de moment angulaire plus faible pour lesquels le potentiel effectif dévie significativement du potentiel constant, la fonction de base est représentée par l'usuelle ϕ et $\dot{\phi}$.

Cette double représentation est maintenant effectuée par le biais de toutes les autres quantités. Par exemple, la matrice de chevauchement est représentée par :

$$\langle \tilde{F}_i | \tilde{F}_j \rangle = \langle F_i | F_j \rangle + \sum_{kk'RL} C_{RkL}^i \sigma_{kk'RL} C_{Rk'L}^j \quad (\text{III.48})$$

avec

$$\sigma_{kk'RL} = \oint_S [\tilde{P}_{RkL} \tilde{P}_{Rk'L} - P_{RkL} P_{Rk'L}] d^3 r_R, \quad (\text{III.49})$$

où l'intégrale est effectuée sur la sphère au site R .

Il convient de noter que cette équation ne contient pas les termes orthogonaux croisés parce que les termes écarté s'annulent dans les fonctions actuelles à l'intérieur de la sphère \tilde{P} et le terme P de la fonction enveloppe lisse.

Similairement, on représente la densité d'électrons comme suit :

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \sum_R [\tilde{n}_R(\vec{r}) - n_R(\vec{r})] \quad (\text{III.50})$$

Où le premier terme est la fonction lisse représentée sur le maillage et le deuxième et le troisième sont soustraites du développement en harmoniques sphériques de cette fonction lisse à l'intérieur de la sphère et remplacés par la densité actuelle à l'intérieur des sphères cohérentes avec le potentiel actuel à l'intérieur. Encore une fois, ces substitutions ne sont effectuées que pour des moments angulaires inférieurs et s'annulent pour le moment angulaire élevé, de sorte que les sommations sur l peuvent être tronquées.

Cette double représentation est au cœur de l'approche FP-LMTO. Le potentiel électrostatique pour la partie lisse de la densité peut être simplement obtenu par transformation de Fourier, parce que dans l'espace de Fourier le Laplacien signifie la multiplication par G^2 , où G sont les vecteurs du réseau réciproque et ainsi l'équation de Poisson est facilement résolue.

À l'intérieur des sphères, la relation entre la densité et le potentiel est facilement élaborée sous forme d'intégrales sur les fonctions radiales.

À l'intérieur des sphères, la partie non sphérique de la densité et du potentiel est développée en harmoniques sphériques et cela ne provoque aucune complication majeure par rapport au cas sphérique.

Nous pouvons dire enfin que la méthode FP-LMTO est très précise ; sa précision est comparable à celle de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW). Elle est cependant, plus efficace du point de vue de calcul car elle utilise un ensemble de bases petites. En revanche, il n'est pas aussi simple d'optimiser et de tester la convergence de l'ensemble de bases parce que une multitude de tests des paramètres tels que les rayons de lissage, les valeurs de κ et l maximum inclus est nécessaire.

Pour augmenter encore la précision les méthodes FP-LAPW et FP-LMTO ajoutent parfois des orbitales locales, qui sont des ondes sphériques supplémentaires non seulement nulles à l'intérieur de leur propres sphères mais choisies de telle sorte qu'elles tendent vers zéro à la limite de la sphère et sont orthogonales aux autres ondes partielles ayant le même l .

Par rapport à l'ASA, FP-LMTO demande plus de calculs intensifs. Un autre inconvénient est que l'on perd la connexion directe avec la théorie de la diffusion Qui est une méthode purement de structure de bande.

Un avantage important, outre de la méthode FP-LMTO dans cette implémentation, est que les forces peuvent être calculées en utilisant un théorème de force. Cela signifie qu'on n'a pas besoin de séparer les calculs auto-cohérents pour des atomes avec des petits déplacements pour calculer les forces par différentiation numérique. Plutôt, d'une seule solution auto-cohérente, on obtient non seulement les énergies mais aussi les dérivées par rapport à tous les déplacements atomiques.

Une raison importante pour laquelle cela est plus facile dans cette version de la méthode FP-LMTO que dans les autres versions est, la double représentation de toutes les quantités à l'intérieur des sphères et sur un maillage qui a été mentionné ci-dessus. Ce qui évite les complications de traîner tous les termes croisés dans l'évaluation des dérivées. Dans la pratique, cela signifie qu'il devient alors possible de minimiser l'énergie totale de la structure en utilisant une méthode de gradient conjugué ou même en utilisant la dynamique moléculaire.

CHAPITRE IV

Resultats et discussion

Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. On ne peut pas s'imaginer un temps où on consentira à dire: Nous savons tout ce qui est connaissable." C'est toujours le chemin qui compte, parce que le chemin, c'est ce que les hommes, font. Le but, c'est quelque chose qui les en délivre."

Erwin Chargaff

CE chapitre est consacré aux principaux résultats de calcul FP-LMTO effectués sur le CdS pur et dopé avec du Fer. Dans la première partie nous étudions les propriétés structurales et électroniques du CdS pur dans la structure zinc blende.

Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet de Fe sur le composé CdS; nous calculons ensuite les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

IV.1 Etude du binaire CdS

IV.1.1 Détails de calculs

Nous avons effectué sur le semiconducteur CdS des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [122] en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (FP-LMTO) implémentée dans la version la plus récente du code “LM suite 7” [166].

La maille est divisée en deux régions : la région des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin, la fonction d’onde est remplacée par des solutions de l’équation radiale de Schrödinger alors que dans la région interstitielle, les fonctions d’onde sont exprimées en termes d’une base définie de fonctions enveloppes lisses qui sont des fonctions sphériques de Hankel lisses.

D’un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu’aucune approximation sur le potentiel autour des noyaux n’est faite. Il s’agit donc d’une méthode dite « tout électrons » et à « potentiel complet » (full potential FP). C’est pour cette raison que cette approche est l’une des plus précises disponibles actuellement.

Cette version de la méthode utilise un jeu de bases optimisées constituées des orbitales muffin-tin avec des fonctions de Hankel lisses comme des fonctions de l’enveloppe. Cela conduit à une base définie plus petite que celles utilisées dans les implémentations précédentes de la méthode FP-LMTO sans sacrifier la précision. Elle utilise également un maillage d’espace uniforme pour décrire la partie lisse des fonctions d’onde, la densité de charge et le potentiel. Ainsi, elle n’a pas besoin de sphères vides.

Le code permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d’états électronique, la densité de charge électronique et l’énergie totale d’un cristal périodique à partir du réseau de bravais et du groupe de symétrie spatial.

La résolution des équations de Kohn et Sham dans le code est effectuée en deux étapes : l’initialisation des calculs et le cycle auto-cohérent.

L’initialisation des calculs consiste en la construction du cristal à partir des données structurales (comme le paramètre de maille, le nombre d’atomes par

maille, leurs positions et leurs symétries) et la superposition des densités de charge atomique afin d'effectuer une première approximation sur la densité électronique du cristal dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger aboutissant sur les valeurs propres et les fonctions propres. En suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence est atteinte. D'après le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale obtenue à la dernière itération est alors considérée comme celle de l'état fondamental.

L'étude des propriétés du composé CdS à été faite dans sa phase cubique type blende de zinc (B3) Figure IV.1(a). La structure blende de zinc appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m(T_d^2)$ et correspond à une base de la maille primitive qui comporte deux atomes, le premier Cd à l'origine (0,0,0) et l'autre S à (a/4,a/4,a/4), où "a" représente le paramètre de maille du cristal et correspond à la longueur d'une arête du cube. Les vecteurs fondamentaux sont donnés par :

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{j} + \frac{a}{2}\hat{k}, \quad \bar{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{k}, \quad \bar{a}_3 = \frac{a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j}$$

Le réseau est cubique à faces centrées (cfc) avec quatre molécules de CdS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposée, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La liaison de type tétraédrique de cette structure est représentée sur la Figure IV.1(a). La Figure IV.1(b) est le résultat de la projection de la maille du cristal sur un plan constituant une des faces du cube.

Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure blende de zinc est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme d'un octaèdre tronqué (figure IV.2) par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté Γ et des axes de symétrie Δ , Λ , et Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont les points de haute symétrie : W(1/2,1/4,3/4), L (1/2, 1/2,1/2), Γ (0, 0,0), X (1/2, 0,1/2) et K (3/8,3/8,3/4) ; ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande.

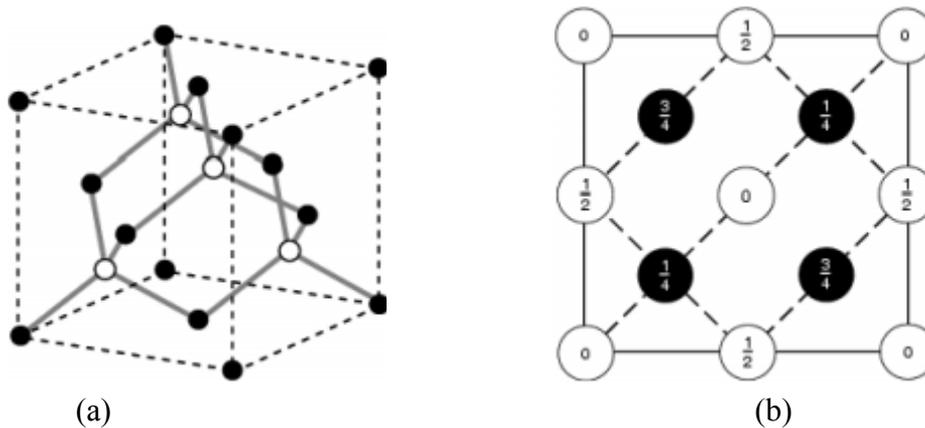


Figure IV.1 : (a) Structure cristalline du CdS montrant les liaisons tétraédriques. (b) Positions atomiques dans la maille du CdS par projection sur une face ; les fractions indiquent les cotes des atomes par rapport au plan de base, en unité d'arête. Les points en 0 et $\frac{1}{2}$ sont sur le réseau cfc ; ceux en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de la diagonale spatiale.

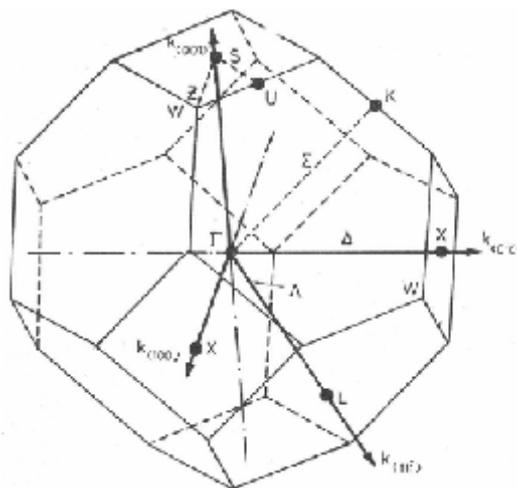
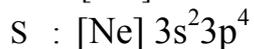
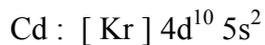


Figure IV.2 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

La configuration électronique de chaque élément du CdS est :



Dans nos calculs, nous avons traité les états Cd ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) et S ($1s^2 2s^2 2p^6$) comme étant des états de cœur et les états Cd ($4d^{10} 5s^2$) et S ($3s^2 3p^4$) comme étant des états de valence.

Dans cette étude, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées sont : 2.43 et 2.33 pour les atomes Cd et S respectivement.

Nous avons aussi utilisé deux approximations pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Barth-Hedin [141] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisée par Langreth-Mehl [144]. Les effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation scalaire, en négligeant le couplage spin-orbite.

Dans nos calculs l'auto-cohérence est considérée atteinte si la différence d'énergie totale entre itérations consécutives est inférieure à 10^{-7} par unité de formule.

Avant se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul.

IV.1.2 Paramètres de convergence

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépend normalement de la résolution de l'ensemble de base " ψ " et de l'échantillonnage des points spéciaux " k " dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LMTO. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le choix de ces paramètres consiste à trouver un bon compromis entre précision, temps de calcul et mémoire vive.

Le premier paramètre GMAX représente l'énergie de coupure (cutoff) utilisée pour créer le maillage (mesh) de la densité interstitielle. Un maillage uniforme est propre à un espacement entre les points dans les trois directions aussi homogène que possible.

Le deuxième paramètre est " nk " représentant le nombre de divisions dans les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Le nombre de points- k dans la première zone de Brillouin PBZ est le produit de ces nombres (les points irréductibles peuvent être réduits par des opérations de symétrie). Le nombre de points spéciaux k dans une maille régulière est utilisé pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les

états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrales nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux "k" discrets dans la zone de Brillouin. Plus on a de points "k", moins le calcul est rapide. Le choix des points "k" doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Nous avons procédé à une série de simulation sur une large gamme de systèmes afin de déterminer les paramètres adéquats pour chaque calcul FP-LMTO.

Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre GMAX et le nombre de points "k" assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe tout d'abord la valeur de GMAX à 7 et on varie les valeurs du nombre de points "k" dans chaque direction de maillage en allant de 1 à 15 ; pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure IV.3) de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre de points "k". Cette courbe nous montre que l'augmentation du maillage en points "k" a pour effet de diminuer l'énergie totale. Néanmoins, la différence d'énergie absolue obtenue entre les maillages $10 \times 10 \times 10$ et $11 \times 11 \times 11$ n'est que de l'ordre de 10^{-5} eV par atome. On remarque ici que, l'énergie totale converge dans les limites de 1000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour CdS, en utilisant l'approximation GGA.

Après la détermination du nombre de points "k" de maillage, on le fixe à 10 et on varie GMAX de 4 à 14 ; pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure IV.4) de variation de l'énergie totale en fonction de GMAX.

Cette courbe montre que l'énergie totale converge dans les limites de 7 pour l'approximation GGA. Pour le CdS, quelle que soit l'énergie de coupure, un maillage en points $10 \times 10 \times 10$ est suffisant pour obtenir une bonne convergence mais il faut avoir GMAX=10 pour assurer la convergence des énergies de Harris-Foulkes et de Hohenberg-Kohn Sham.

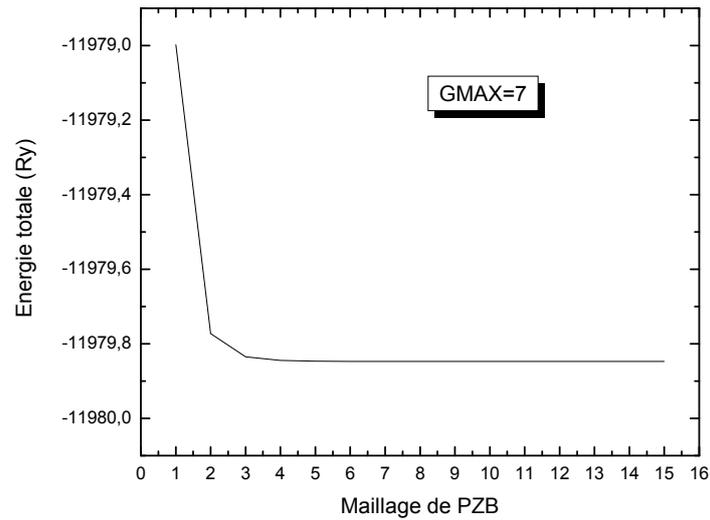


Figure IV.3 : Convergence de l'énergie totale d'une maille de CdS en fonction du maillage de la PZB dans l'approximation GGA (calculs effectués avec le paramètre de maille optimisé $GMAX = 7$).

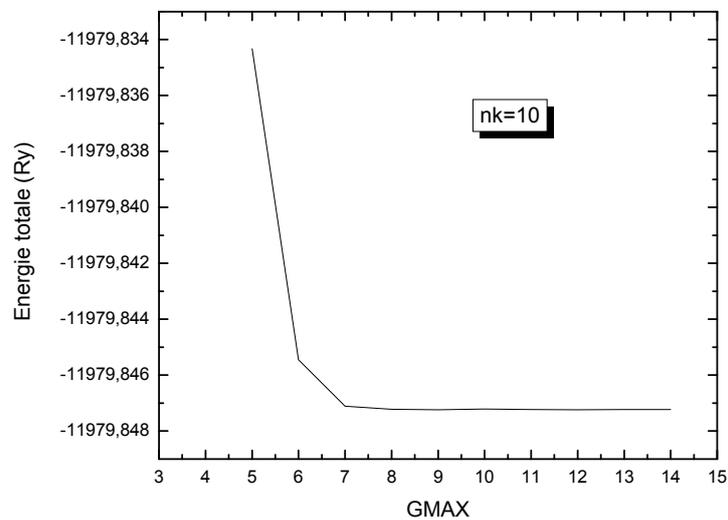


Figure IV.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de GMAX dans l'approximation GGA (calculs effectués avec 47 points irréductibles dans la PZB correspondant à un maillage de $10 \times 10 \times 10$).

La même démarche a été utilisée pour déterminer GMAX et points-k optimaux sauf que le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Les figures IV.5 et IV.6 montrent que le couple $GMAX = 10$ et points-k = 47 constitue un bon choix pour une convergence acceptable des calculs.

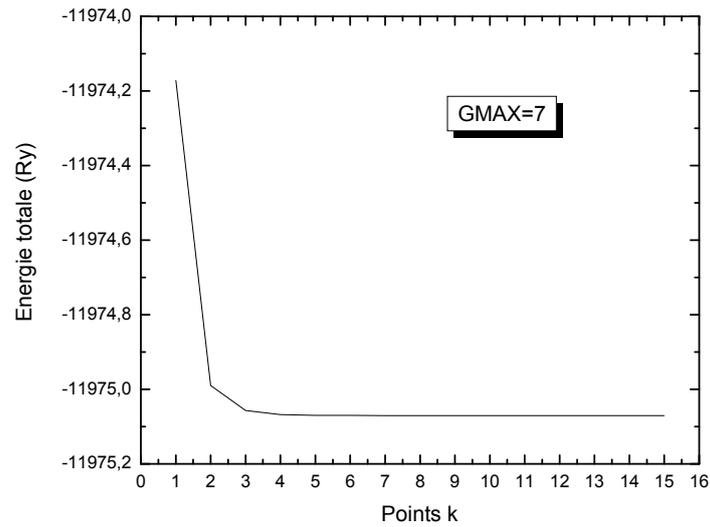


Figure IV.5 : Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points k pour une valeur fixe de GMAX, calculée par LDA.

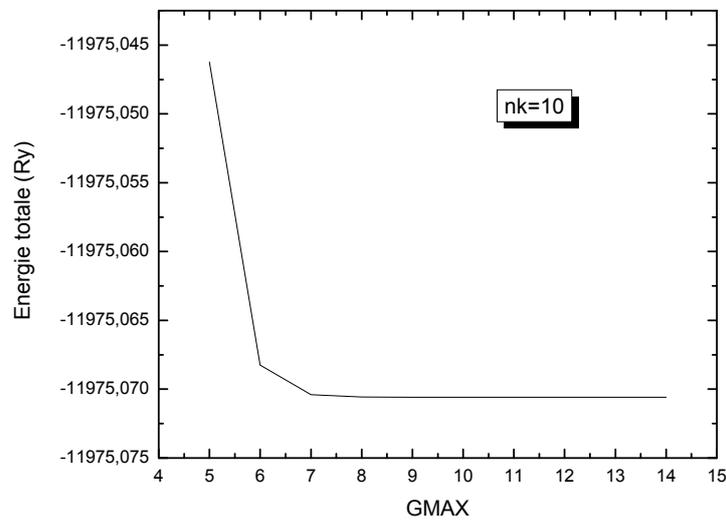


Figure IV.6 : Evolution de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe du nombre de points k, calculée par LDA.

On a réalisé ainsi une multitude de tests de convergence en 'GMAX' et 'nk'. Ce test est très important à effectuer car le temps de calcul FPLMTO peut aller de quelques minutes à plusieurs heures. Après avoir réalisé ces opérations préliminaires, on peut donc se lancer dans la simulation.

IV.1.3 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab initio est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques, ...).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'état d'équilibre du CdS, (à savoir son paramètre de réseau a_0 , son module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' par rapport à la pression), on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [168]:

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

où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. B_0' est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité (Bulk modulus ou module de rigidité) est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Cette grandeur mesure la résistance à une modification du volume dans les solides. La croissance de cette valeur est proportionnelle à la dureté du matériau. L'amplitude de B_0' est généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement du volume.

Les propriétés structurales du sulfure de cadmium ont été étudiées dans la phase blende de zinc. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

La Figure IV.7 représente les courbes de variations de l'énergie totale du composé binaire CdS en fonction de la constante de réseau dans la phase zinc-blende, calculées en utilisant les approximations LDA et GGA.

En comparant les valeurs des énergies à l'équilibre tableau IV.1; on constate que la structure la plus stable est celle calculée par la GGA, vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

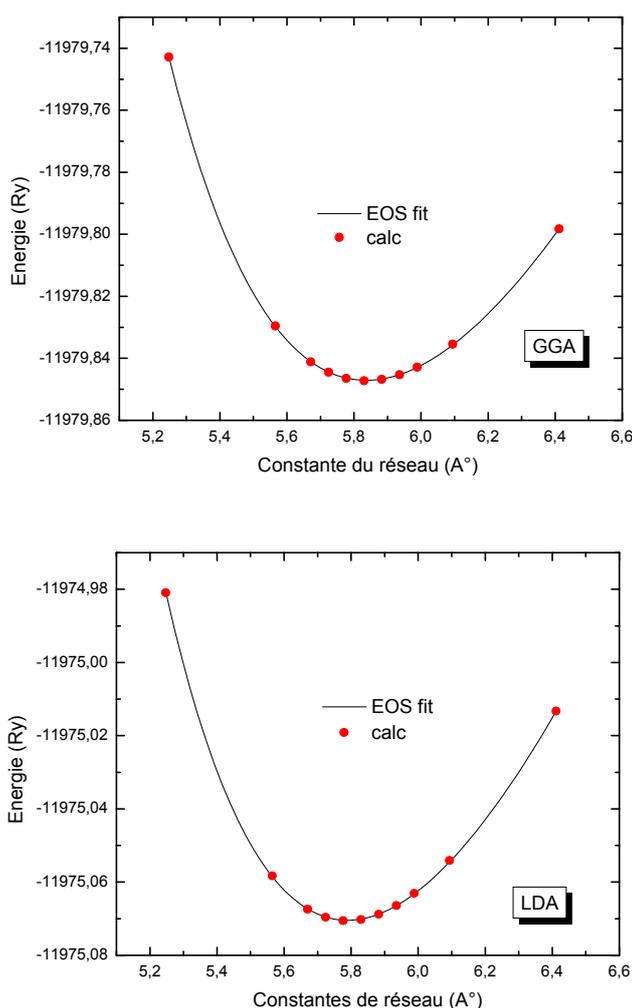


Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau du binaire CdS dans la phase zinc-blende dans les deux approximations : GGA et LDA.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental du composé CdS obtenues par la LDA et la GGA tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont rassemblés dans le Tableau IV.1,

comparés à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. Par ailleurs, nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature [169 170 171]. Nos calculs donnent un paramètre de maille d'équilibre de 5.7888 Å pour la LDA et de 5.8365 Å pour la GGA (Figure IV.7). La comparaison de nos valeurs avec les valeurs expérimentales révèle que la DFT-LDA sous estime de (0.7 %) alors que la GGA surestime légèrement de (0.1 %) le paramètre de maille expérimental (voir tableau IV.1). Ce comportement est également constaté dans d'autres travaux théoriques [121 172 173]. Ceci est dû au fait que la LDA donne lieu à une surestimation des liaisons, ce qui conduit à un rapprochement des atomes ; par contre, la surestimation du paramètre de maille fourni par l'approximation GGA est justifiée par le fait que cette dernière constitue une amélioration de la LDA (en introduisant le gradient de la densité). De même pour le module de compression, il est surestimé (de 6 %) par la LDA alors qu'il est surestimé (de 2 %) par la GGA, par comparaison avec la valeur expérimentale de ce module [169].

Tableau IV.1 : Valeurs du Paramètre du réseau a_0 (Å), du module de compression B_0 (GPa), de sa dérivée B_0' et de l'énergie totale minimale E_{\min} (Ry) du CdS dans phase zinc-blende, calculées par la LDA et par la GGA.

	a_0 (Å)	B_0	B_0'	E_{\min} (Ry)
Notre travail :				
LDA	5.7888	68.53	4.646	-11975.0705939
GGA	5.8365	65.71	4.494	-11979.8472085
Autres résultats :	5.776 ^a 5.78 ^b	69.59 ^a 74.88 ^b	5 ^b 4.57 ^c	
	5.808 ^c 5.81 ^d	69.44 ^c 72.42 ^d	4.31 ^d	
	5.85 ^e			
Résultats expérimentaux.	5.83 ^f 5.833 ^g	64.3 ^g		

^a Référence [171], ^b Référence [121], ^c Référence [172], ^d Référence [173],
^e Référence [174], ^f Référence [169], ^g Référence [170].

L'approximation GGA, à l'inverse de la LDA, surestime légèrement le paramètre de maille et le module de compression. Nous pouvons conclure que, dans notre cas, la GGA est plus efficace que la LDA.

L'énergie de cohésion se définit comme l'énergie à fournir pour dissocier le solide en ses constituants ; elle peut être calculée par la différence entre l'énergie totale de l'état condensé (énergie cinétique + énergie potentielle électrostatique) et l'énergie d'un nombre égal d'atomes, neutres, libres, infiniment éloignés les uns des autres. Le cristal est alors stable si cette énergie est négative.

Après avoir déterminé les paramètres structuraux du CdS à l'équilibre, nous avons calculé l'énergie de cohésion à l'aide de l'expression suivante :

$$E_{coh} = E_{tot}^{bulk}(a_0) - E_{tot}^{atome} \quad (IV.2)$$

Où $E_{tot}^{bulk}(a_0)$ est l'énergie totale par atome à l'état fondamental (calculée par rapport au paramètre d'équilibre a_0) et E_{tot}^{atome} est l'énergie totale d'un atome libre.

Nos résultats obtenus pour le CdS dans le cadre des approximations LDA et GGA sont indiqués dans le tableau IV.2, à coté des résultats expérimentaux pour permettre de faire une comparaison.

Tableau IV.2 : Energies de cohésion du CdS en GGA et en LDA

	E_{coh} (eV/atome)
Notre travail :	
LDA	7.07
GGA	5.85
Résultat expérimental.	5.74 ^a

^a Référence [175].

On obtient une énergie de cohésion de 5.85 en GGA et 7.07 eV/atome en LDA avec une précision numérique de l'ordre 10^{-7} eV dans les deux cas. Par rapport à l'expérience (5.74 eV/atome) [175], l'erreur relative est de 1.9 % en GGA et de 23 % en LDA. Nous remarquons que la LDA surestime l'énergie de cohésion (Ceci est justifié par le fait que la LDA implique la « sur liaison » entre les atomes.

IV.1.4 Propriétés électroniques

Une fois le calcul auto-cohérent à l'équilibre est fini, il est possible d'accéder aux propriétés physiques du matériau étudié. Ces propriétés peuvent se présenter sous plusieurs formes, entre autres, les propriétés électroniques, dont l'importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau ; elles comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

IV.1.4.1 Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergies possibles en fonction du vecteur d'onde caractérisant les électrons d'un solide. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, séparées par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées.

Les courbes de bandes d'énergie du CdS, calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible en utilisant la GGA et la LDA sont présentées sur la figure IV.8.

Les structures de bandes du CdS obtenues par l'utilisation de la LDA et de la GGA, ont des allures très similaires avec un léger déplacement de quelques bandes. Nous pouvons aussi dire que pour la figure IV .8, les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et, par conséquent, moins localisés.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour le composé étudié CdS, on remarque que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , tandis que le minimum de la bande de

conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui veut à dire qu'il appartient aux semiconducteurs à gap directe. Les valeurs du gap d'énergie que nous avons trouvé sont données dans le Tableau IV.1 ; elles sont en bon accord avec les valeurs théoriques; mais pas avec les valeurs expérimentales.

Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap.

Notons que la sous-estimation des valeurs calculées par LDA et par la GGA par rapport à celles mesurées expérimentalement ne constitue pas une surprise partant du fait que la DFT est une théorie exacte de l'état fondamental et ne peut pas, par conséquent, prévoir une grandeur telle que le gap qui fait intervenir des états excités. Cette sous estimation est d'ailleurs connue dans la littérature et est connue sous le nom de « Problème du gap [122].

Tableau IV.3 : Valeurs du gap énergétique E_g du CdS.

	E_g (eV)
Notre travail :	
LDA	1.53074
GGA	1.98616
Autres résultats :	0.917 ^a 1.45 ^c
Résultats expérimentaux.	2.42 ^c

^a Référence [171], ^b Référence [173], ^c Référence [107],

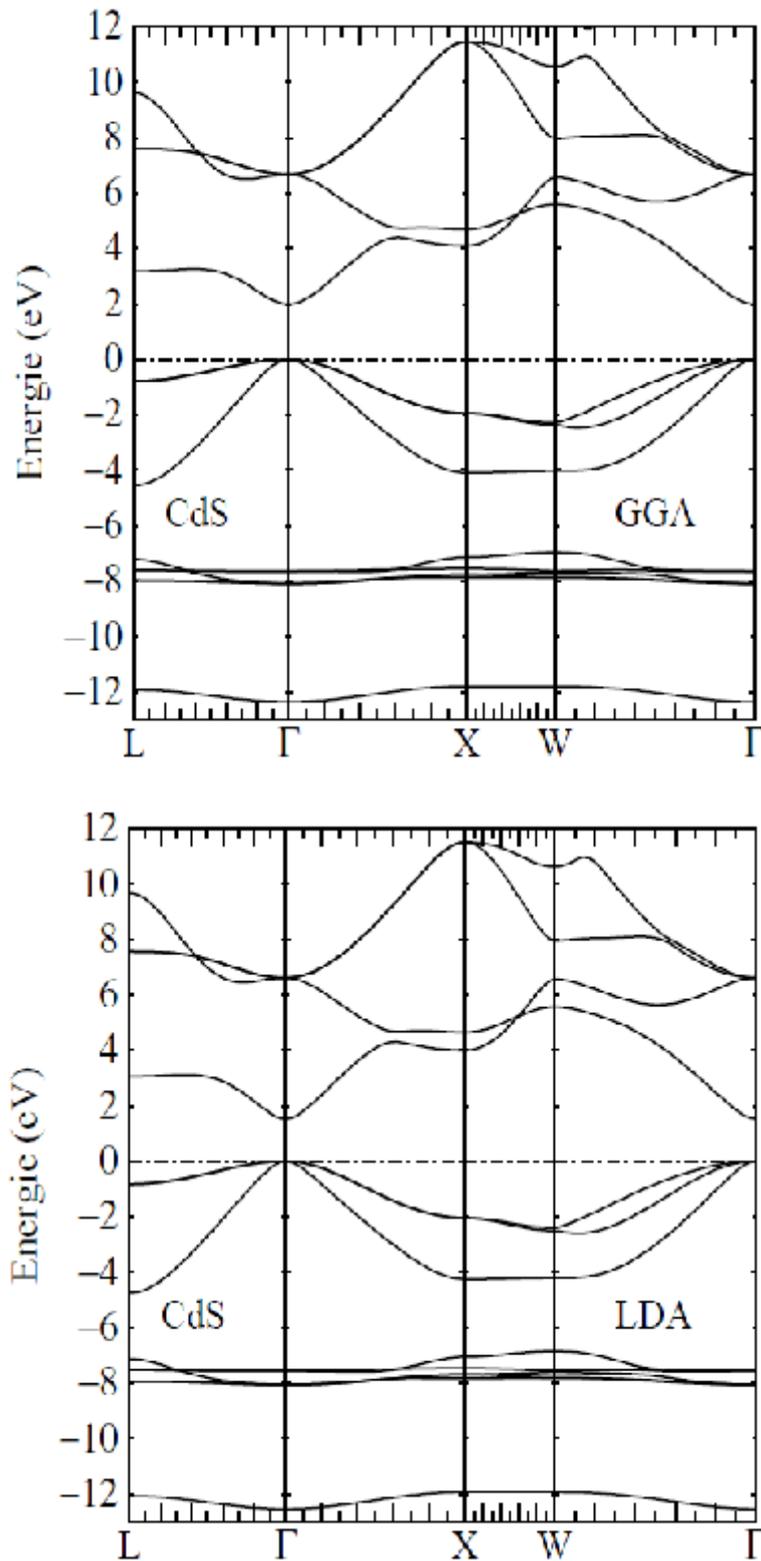


Figure IV.8 : Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc-blende, calculée par GGA et par LDA.

IV.1.4.2 Densité d'états électronique (DOS)

Les courbes de densités d'états électroniques (DOS Density Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. La densité d'état totale permet, par exemple, d'accéder aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p ou d. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites et les contributions de chaque atome à la DOS totale. Elles permettent ainsi d'effectuer des comparaisons entre les matériaux massifs et ceux présentant des défauts.

Les DOS sont calculées à partir des valeurs propres de l'équation Kohn-Sham et s'obtiennent après intégration sur tous les vecteurs "k" de la première zone de Brillouin par la formule suivante [176]:

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \approx \sum_i \sum_k w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \quad (\text{IV.3})$$

Où, δ est la fonction de Dirac, ε_i représente les valeurs propres de l'équation Kohn-Sham. (Les valeurs et vecteurs propres n'étant calculés que pour un nombre fini de vecteurs "k"). La solution des équations Kohn-Sham est effectuée pour un maillage dense de points-k.

L'obtention des DOS nécessite l'utilisation d'une méthode d'interpolation soit par la méthode du tétraèdre [177] soit par la méthode des points spéciaux, développée par Monkhorst et Pack [152]. Dans les deux méthodes, la procédure est basée sur la somme de tous les états occupés dans la zone de Brillouin irréductible (équation IV.3).

La densité d'états projetée est calculée à partir de l'expression suivante:

$$D_p(\varepsilon) = \sum_i \left| \langle \psi_i | \phi_p \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \quad (\text{IV.4})$$

où : ε_i et ψ_i sont respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes des équations Kohn-Sham. ϕ_p est la fonction d'onde atomique.

Dans notre calcul, nous avons utilisé la méthode des tétraèdres [156], les densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) du CdS calculées, entre -13 et 12 eV dans la phase zinc-blende à partir des valeurs des constantes du réseau à l'équilibre, en utilisant la méthode FP-LMTO et les approximations GGA et LDA, sont illustrées respectivement sur les figures IV.9 et IV.10, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Nous remarquons que les courbes DOS obtenues avec les deux approximations sont très similaires. On peut dire que l'utilisation de la LDA ou de la GGA n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des courbes de densités d'états. Pour les états inoccupés, on peut remarquer que les bandes de conduction sont moins décalées vers les énergies les plus basses. En examinant les figures, nous soulignons l'existence de trois structures au dessous du niveau de Fermi (E_F) et une au dessus de ce dernier.

De manière générale, pour les deux approximations, on remarque que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence :

Une région profonde, comprise entre -12.35 et -11.80 eV ; elle est dominée principalement par la contribution des états 3s de l'anion S.

Une région comprise entre -8.08 eV et -6.97 eV ; elle est dominée par les états 4d des cations Cd.

Le haut de la bande de valence, au dessus de -4.55 eV, est du aux états 3p des anions S.

Le minimum de la bande de conduction représente principalement les états s du cation Cd et les états p de l'anion S.

La comparaison des structures présentées dans les figures III.9 et III.10 montre que les courbes DOS font principalement intervenir les contributions des états s et p de Cd et p de S. Le niveau de Fermi est situé dans une zone nulle de la DOS, ce qui caractérise l'aspect semiconducteur de la structure.

La forte hybridation des états s et p de Cd avec les états p de S est bien claire sur les figures IV.9 et IV.10. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et également aux courtes liaisons.

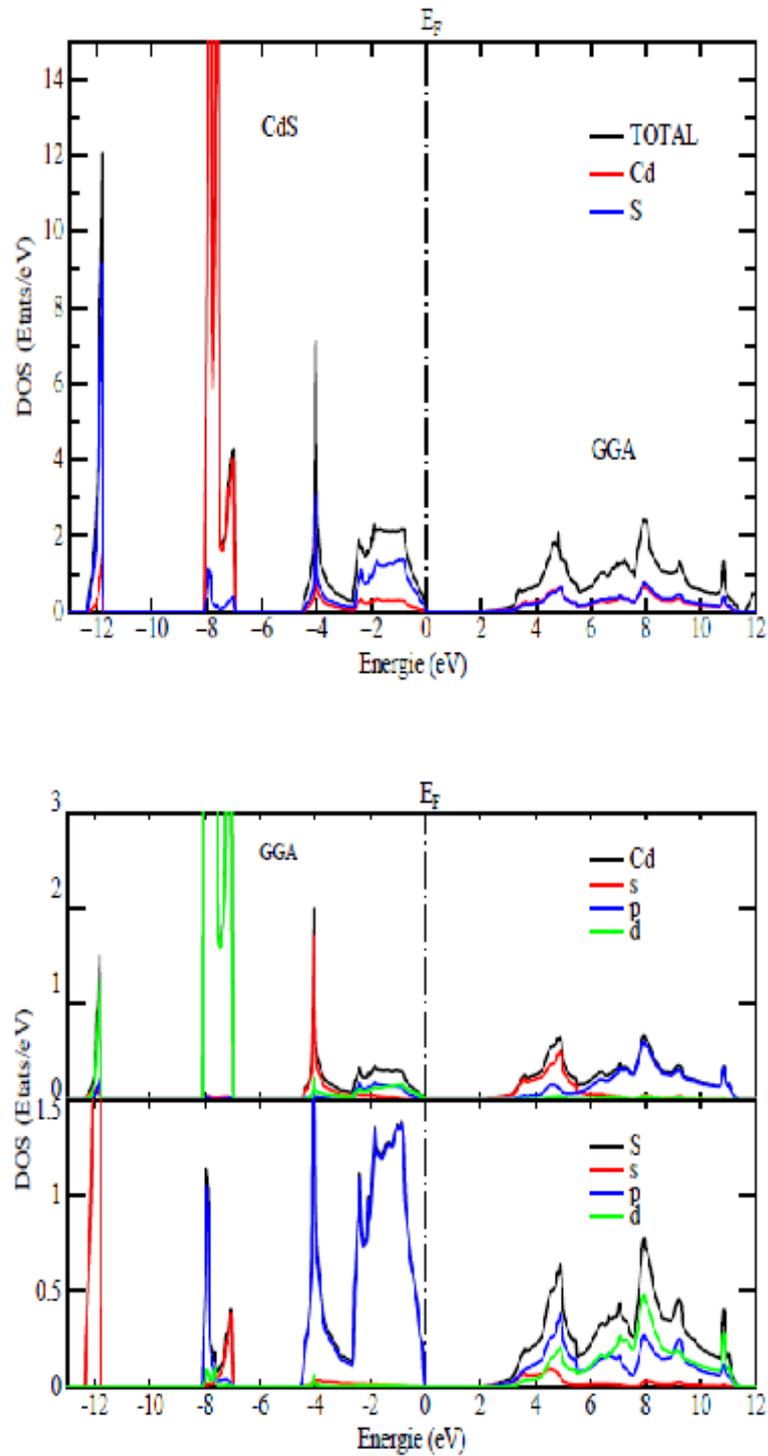


Figure IV.9 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zinc-blende, obtenues par GGA.

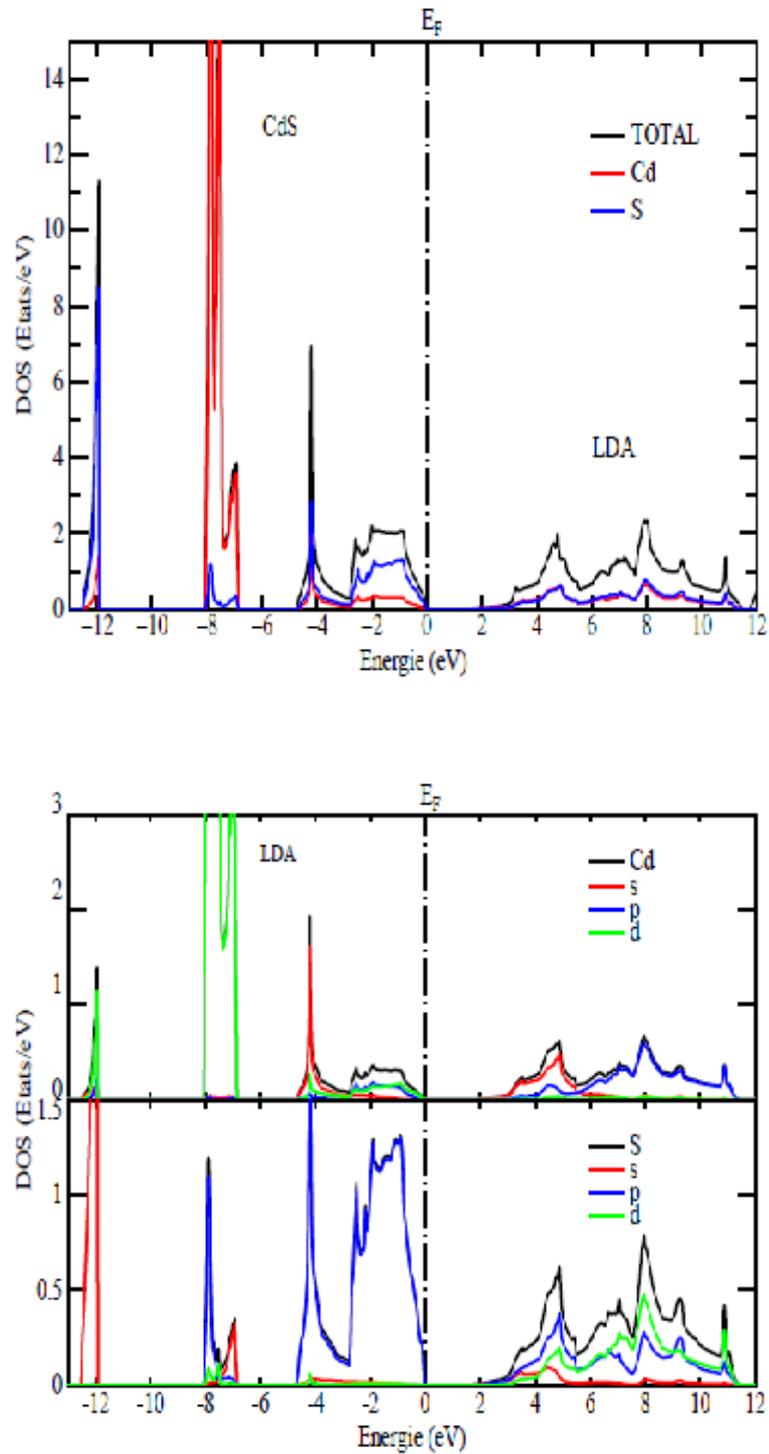


Figure IV.10 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du CdS dans la phase zinc-blende, obtenues par LDA.

IV.1.5 Conclusion

Dans cette première partie nous avons présenté les premiers calculs que nous avons mené sur le sulfure de cadmium pur. A travers les résultats obtenus, nous avons constaté que les propriétés énergétiques et structurales dépendent fortement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée.

Les grandeurs physiques calculées avec les deux approches LDA et GGA sont qualitativement semblables mais quantitativement différentes avec des écarts considérables. Les résultats trouvés confirment la tendance générale observée en GGA et en LDA à savoir :

- Energie de cohésion plus élevée en LDA qu'en GGA
- Paramètre de maille très sous-estimé en LDA et légèrement surestimé en GGA
- Module de compressibilité largement surestimé en LDA et légèrement surestimé en GGA.

Enfin, il est clair que l'approche GGA est beaucoup plus appropriée que l'approche LDA dans le calcul des propriétés du CdS massif. Pour cette raison, nous allons dans la suite, nous appuyer sur l'approximation GGA dans le calcul des propriétés des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ et également dans l'interprétation des différents résultats obtenus.

IV.2 Etude des semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$

IV.2.1 Détail de calcul

Tous les calculs présentés dans la deuxième partie de notre travail, qui consistent en une étude de premier principes des semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité polarisée en spin (SDFT) en conjonction avec l'approche de la supercellule. L'utilisation de la super-cellule permet de satisfaire la condition de Bloch et permet ainsi de traiter la rupture de la périodicité due à la présence d'impuretés.

Pour le potentiel d'échange-corrélation, l'approximation du gradient généralisé GGA est utilisée, et les effets relativistes sont pris en compte dans l'approximation scalaire, en négligeant le couplage spin-orbite.

Dans les calculs, les états $4d^{10}5s^2$ de Cd, $3s^23p^4$ de S et $3d^64s^2$ de Fe sont traités comme des électrons de valence. Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont : $R=2,43$ a.u. à la fois pour le Cd et le Fe et $R=2,33$ a.u. pour S.

Le nombre de points k , dans la première zone de Brillouin irréductible (IBZ) qui assure la convergence est de 35 pour le calcul ferromagnétique, avec $x=0,25$ et $0,75$ et 75 pour $x=0,5$. Le nombre de points k dans le calcul antiferromagnétique est environ la moitié de celui correspondant aux calculs ferromagnétiques.

La méthode du tétraèdre de l'intégration de la zone de Brillouin est utilisée dans le calcul de la densité d'états. Des critères de convergence précis ont été suivis pour tous les paramètres mentionnés ci-dessus avant d'aborder l'étude principale.

L'auto-cohérence est considérée atteinte lorsque la différence d'énergie totale entre itérations consécutives est inférieure à 10^{-5} par unité de formule.

Avant de présenter nos résultats, il convient de donner quelques détails des structures simulées. Le CdS a une structure zinc de blende (B3) avec un groupe

d'espace $F\bar{4}3m$ ($n= 216$) dans lequel l'atome de Cd est situé à $(0,0,0)$ et l'atome S à $(0.25,0.25,0.25)$, la valeur expérimentale de la constante du réseau est $5,83 \text{ \AA}$ [169]. Pour simuler chaque composition de semiconducteurs magnétiques dilués CdS à base de Fe, nous avons considéré huit atomes par supercellule standard $1\times 1\times 1$ de CdS dans la phase zinc de blende à symétrie cubique. Le cas correspondant à $x=0,25$ est obtenu en remplaçant l'atome Cd sur le site vertex sans changer les positions des 3 autres atomes de Cd ni celles de S. De cette façon, nous obtenons une structure cubique avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (no 215).

Par ce que la supercellule contient uniquement un seul atome de Fe et le cristal infini est construit par la répétition de cette supercellule, tous les atomes de fer ont les mêmes atomes voisins et possèdent le même spin. Par conséquent, les phases $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ ainsi construites sont ferromagnétiques et ordonnées, par définition.

De même, nous obtenons les compositions $x =0,50$ et $x=0,75$ en substituant 2 et 3 atomes de Cd par un atome Fe dans le CdS zinc de blende, respectivement.

Nous nous sommes assurés que nous avons reproduit correctement les caractéristiques expérimentales de volume pour le CdS, avec des taux d'erreurs de 0.1 % pour le paramètre de maille, 2 % pour le coefficient de compressibilité et 1.9 % pour l'énergie de cohésion. Les constantes de structures déterminées en volume sont systématiquement utilisées pour les calculs de la supercellule.

IV.2.2 Propriétés structurales

Afin d'étudier les propriétés de l'état fondamental des systèmes $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0,25, 0,5, 75$), les paramètres de maille d'équilibre sont déterminés en optimisant l'énergie totale du cristal, calculée pour plusieurs valeurs de la constante du réseau en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan [168]. L'optimisation est très cruciale afin de refléter le ferromagnétisme demi métallique des systèmes dopés. Les constantes de réseau ont été entièrement optimisées.

Les courbes des énergies totales calculées, en fonction des constantes de réseaux, sont représentées sur la Figure IV.11 .

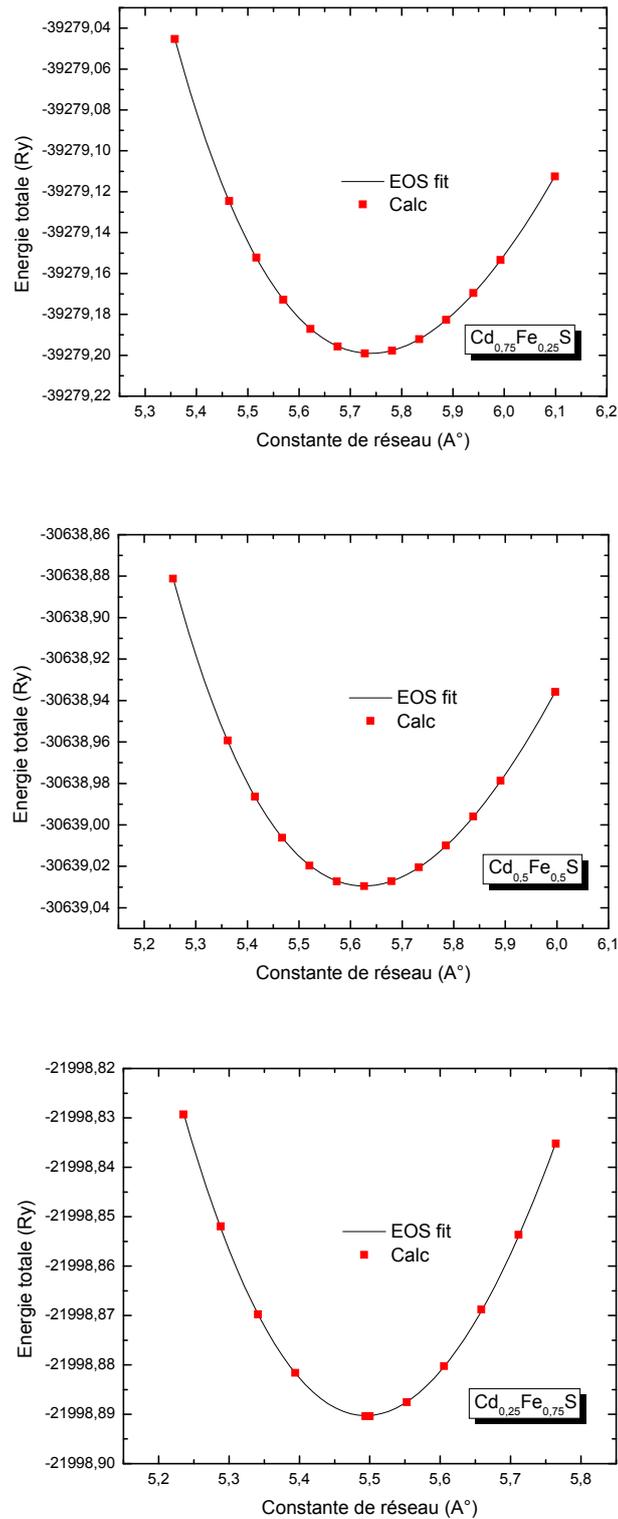


Figure IV.11 : Courbes de l'énergie totale polarisée en spin en fonction de la constante du réseau de la cellule unitaire pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).

Comme cela a été trouvé dans la première partie, les propriétés structurales calculées pour le CdS sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques à température ambiante.

La comparaison des propriétés structurales calculées dans notre travail avec d'autres calculs *ab initio* pour les composés $Cd_{1-x}Fe_xS$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$) n'est pas possible en raison de l'absence de données publiées ; nous avons donc calculé la constante de réseau à partir de l'approximation du cristal virtuel (VCA) qui suppose qu'un semiconducteur ternaire est uniforme ; cependant, l'effet des fluctuations dû à la composition x est inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A [176] .

Le composé ternaire $Cd_xFe_{1-x}S$ est constitué des molécules CdS avec une fraction molaire x et des molécules FeS avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires CdS et FeS [177].

La constante de réseau d'un ternaire peut être exprimée comme une combinaison linéaire des constantes de réseau des deux alliages binaires qui le constituent suivant la loi de Vegard [176].

$$a_{Cd_{1-x}Fe_xS} = xa_{FeS} + (1-x)a_{CdS} \quad (IV.5)$$

Où $a_{FeS} = 5,417 \text{ \AA}$ [177] et $a_{CdS} = 5,83 \text{ \AA}$ [169] sont les constantes de réseau des composés binaires FeS et CdS, respectivement. Dans la Figure III.12, nous présentons les valeurs de nos constantes du réseau calculées en fonction de la concentration, comparées à celles obtenues par la loi de Vegard.

Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand. Ainsi, dans le cas d'une structure ternaire de $Cd_{1-x}Fe_xS$, l'incorporation de Fe dans la maille cristalline de CdS diminue le paramètre de maille "a" de l'alliage. D'après nos résultats, un changement de la constante de réseau résultant de la différence du rayon ionique entre Cd^{2+} ($0,97 \text{ \AA}$) et Fe^{2+} ($0,76 \text{ \AA}$) est clairement observé (tableau IV.4). Le paramètre de maille diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration de Fe.

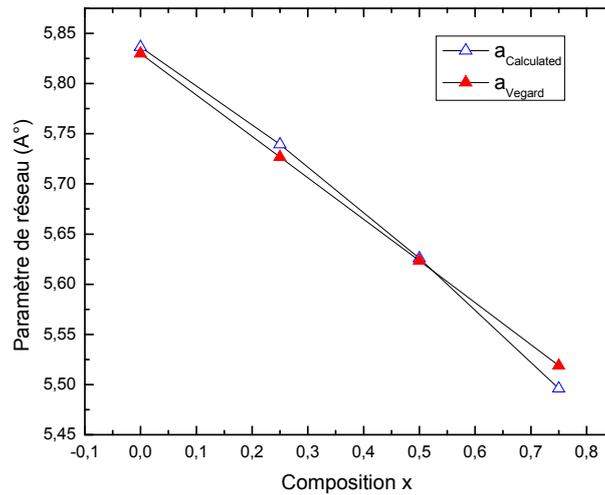


Figure IV.12 : Constante du réseau en fonction de la concentration des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. La ligne continue indique que la constante de réseau d'équilibre en fonction de la concentration, peut être décrite approximativement par une formule linéaire suivant la loi de Vegard $a_{\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}} = xa_{\text{FeS}} + (1-x)a_{\text{CdS}}$

L'énergie de cohésion des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ a été calculée à partir de la différence entre les énergies atomiques totales pour les configurations de l'état fondamental, calculée de Cd, Fe et S, et l'énergie minimale des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ en volume, calculée avec les constantes de réseau à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.4. On peut remarquer que l'énergie de cohésion du CdS est inférieure à celles des composés ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$. La différence dans la valeur de l'énergie de cohésion peut être attribuée à une baisse de l'énergie polarisée en spin ΔE_{SP} qui peut se produire quand un atome libre ayant des orbitales localisées est transférée au solide ayant des orbitales localisées inférieures, et par l'effet d'électrons 3d des atomes du métal de transition [178 179].

Pour mieux étudier la stabilité relative de l'état ferromagnétique (FM) à l'égard de l'état antiferromagnétique (AFM), nous construisons des supercellules de $1 \times 1 \times 2$ pour obtenir un nombre pair de l'élément de Fe pour la commutation d'état de spin up et down et pour calculer ainsi les énergies totales AFM et FM pour toutes les concentrations à l'aide des constantes de réseau d'équilibre optimisées.

La différence d'énergie totale calculée entre les états AFM et FM du $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ est également résumée dans le Tableau III.4. Pour chaque concentration x de Fe,

l'ordre FM est plus faible en énergie totale que l'ordre AFM, et par conséquent les états FM sont plus favorables en terme d'énergie que les états AFM, de sorte que la phase FM est un état fondamental stable pour le $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$.

Les propriétés structurales d'équilibre obtenues tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée première par rapport à la pression sont aussi regroupées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Valeurs de la constante du réseau d'équilibre optimisée a_0 (Å), du modules de compressibilités B_0 (GPa), de la dérivée du module de compression B' , de la différence d'énergie totale entre les configurations FM et AFM ΔE (meV) et de l'énergie de cohésion E_{coh} pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$).

Composé	a_0	a_{Vegard}	B_0	B'	ΔE	E_{coh}
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	5.739	5.727	68.95	4.465	10.2	6.53
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$	5.626	5.624	72.21	4.504	9.5	7.48
$\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$	5.496	5.519	73.04	2.969	7.4	8.43

IV.2.3 Structures de bandes d'énergie

Dans un semiconducteur non magnétique, la bande de valence dérive "simplement" des fonctions d'onde des cations et des anions comme nous l'avons vu pour le cas de CdS pur. Pour les DMS (diluted magnetic semiconductor), l'introduction d'une impureté magnétique donne naissance à des interactions magnétiques ce qui modifie la structure de bande et la densité d'états du semiconducteur. Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les structures de bandes d'énergie électroniques dépendantes du spin polarisé, calculées pour les composés ferromagnétiques $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$) en utilisant les constantes de réseau prédites à l'équilibre le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin, sont présentées sur les Figures IV.13, IV.14 et IV.15 respectivement. Le profil global des bandes montre les mêmes traits caractéristiques pour les différents composés étudiés. Il est évident

que pour tous les cas, il s'agit d'un grand échange du splitting de spin entre les états majoritaires de spin (spin up) et minoritaires de spin (spin down) à travers le niveau de Fermi, ce qui explique que l'ajout de l'atome de Fe peut ordonner le magnétisme dans le CdS hôte. Le spin majoritaire préserve le comportement semiconducteur, tandis que le spin minoritaire excrète le niveau de Fermi et donne des propriétés métalliques. Nous pouvons également observer que le haut de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au niveau du point Γ de la zone de Brillouin, indiquant une bande interdite directe de ces composés tel que c'est le cas pour le CdS pur.

Le gap demi-métallique (HM) est défini comme étant la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire par rapport au niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire [180]. Ce gap HM est un paramètre important à considérer pour des applications potentielles dans des dispositifs de spintronique.

Les valeurs calculées de l'énergie de la bande interdite pour les spins majoritaires des structures et le gap demi-métallique HM sont listées dans le tableau IV.5. Il est clair que le gap des spins majoritaires des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ diminue avec l'augmentation de la concentration x de Fe jusqu'à 0,5; un tel phénomène a été également rencontré dans les couches $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($0 < x < 0.4$) [120] et dans les couches $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ nanocristallines [181]; il est aussi clair que le gap demi-métallique devient plus petit avec l'augmentation de la concentration de Fe jusqu'à $x=0,75$.

Tableau IV.5 : Valeurs du Gap d'énergie des spins majoritaires $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et du gap demi-métallique G_{HM} (eV) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$	G_{HM}
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	1.49	0.43
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$	1.24	0.47
$\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$	1.31	0.09

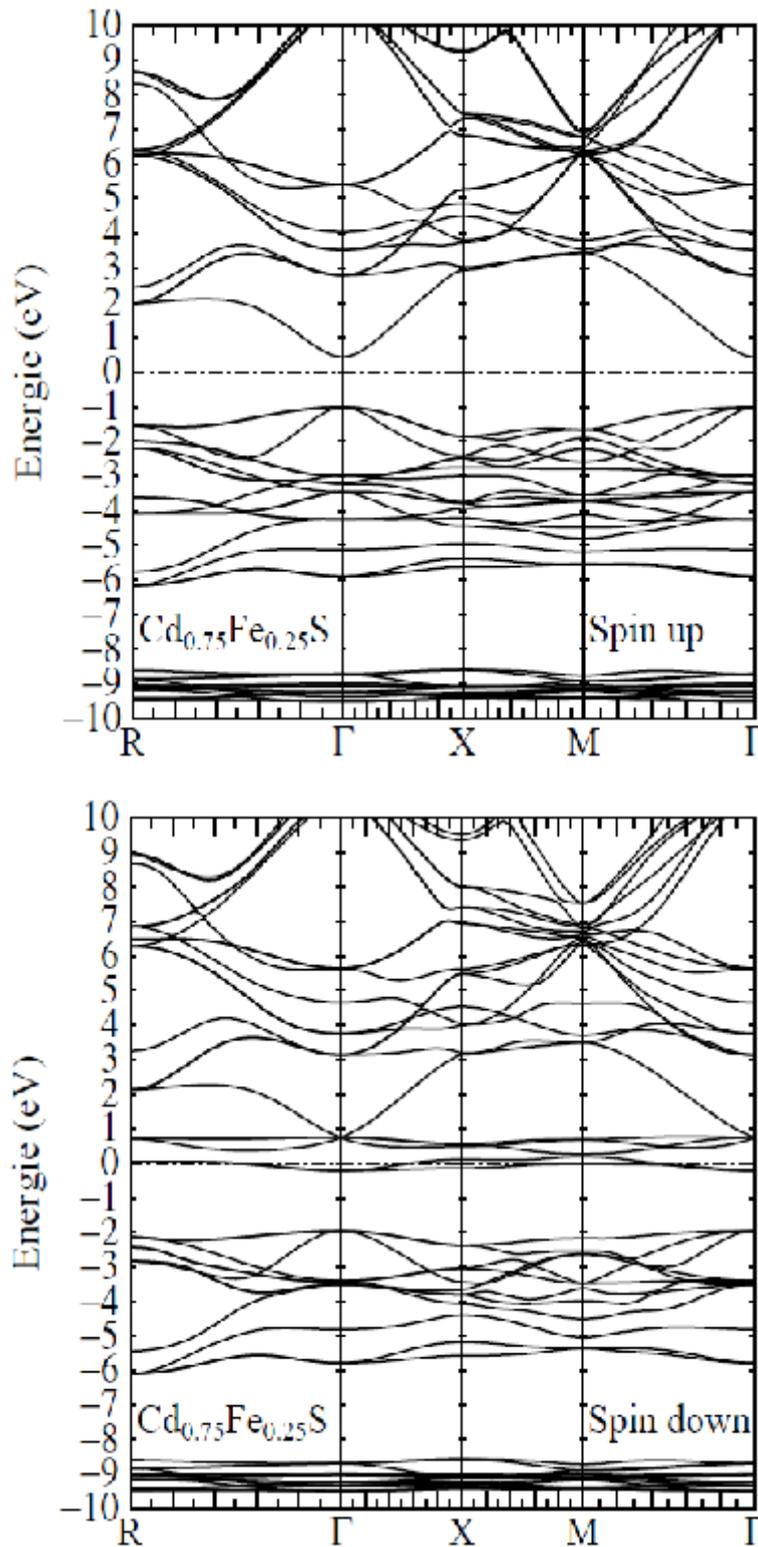


Figure IV.13 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

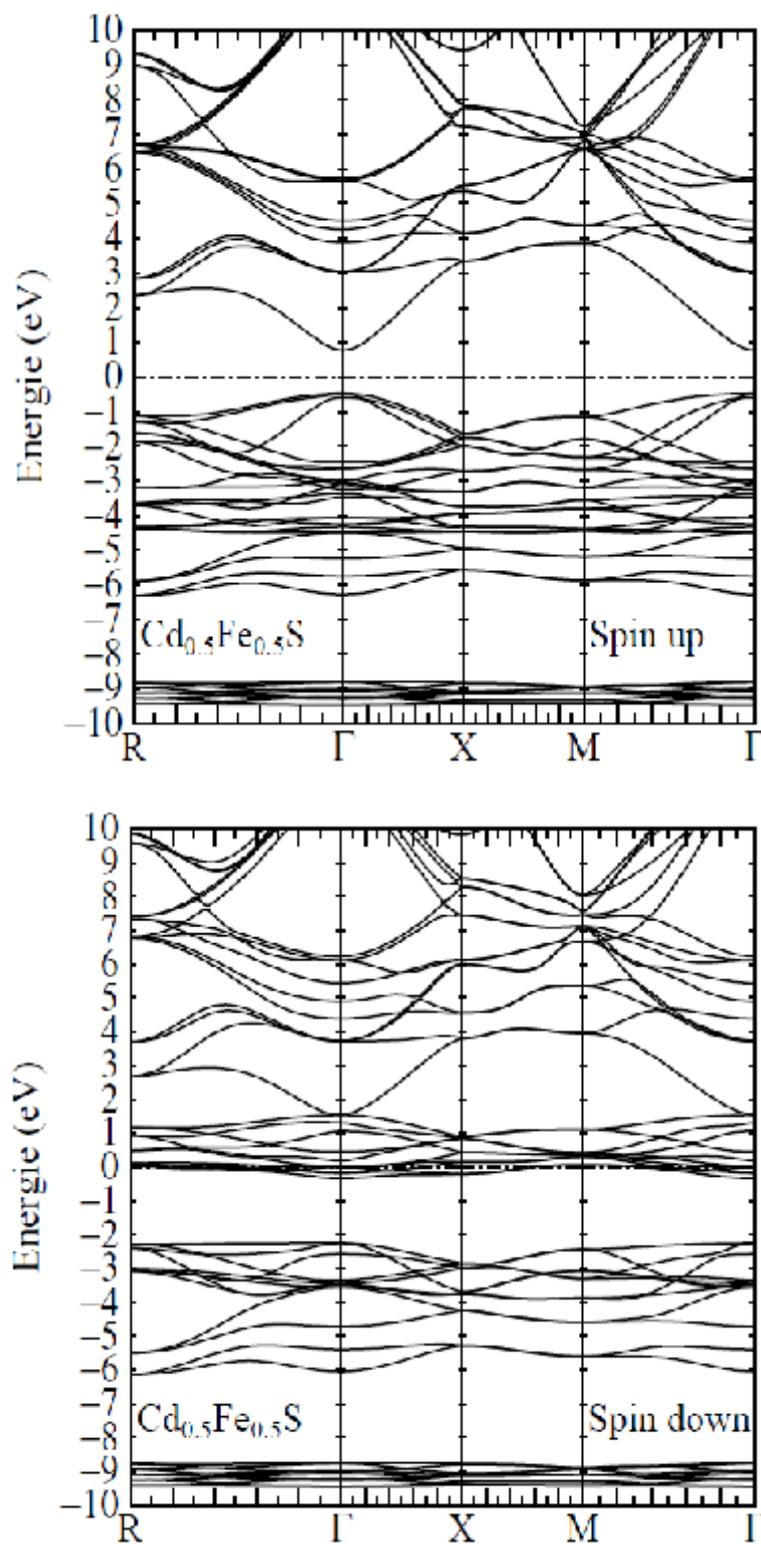


Figure IV.14 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$.

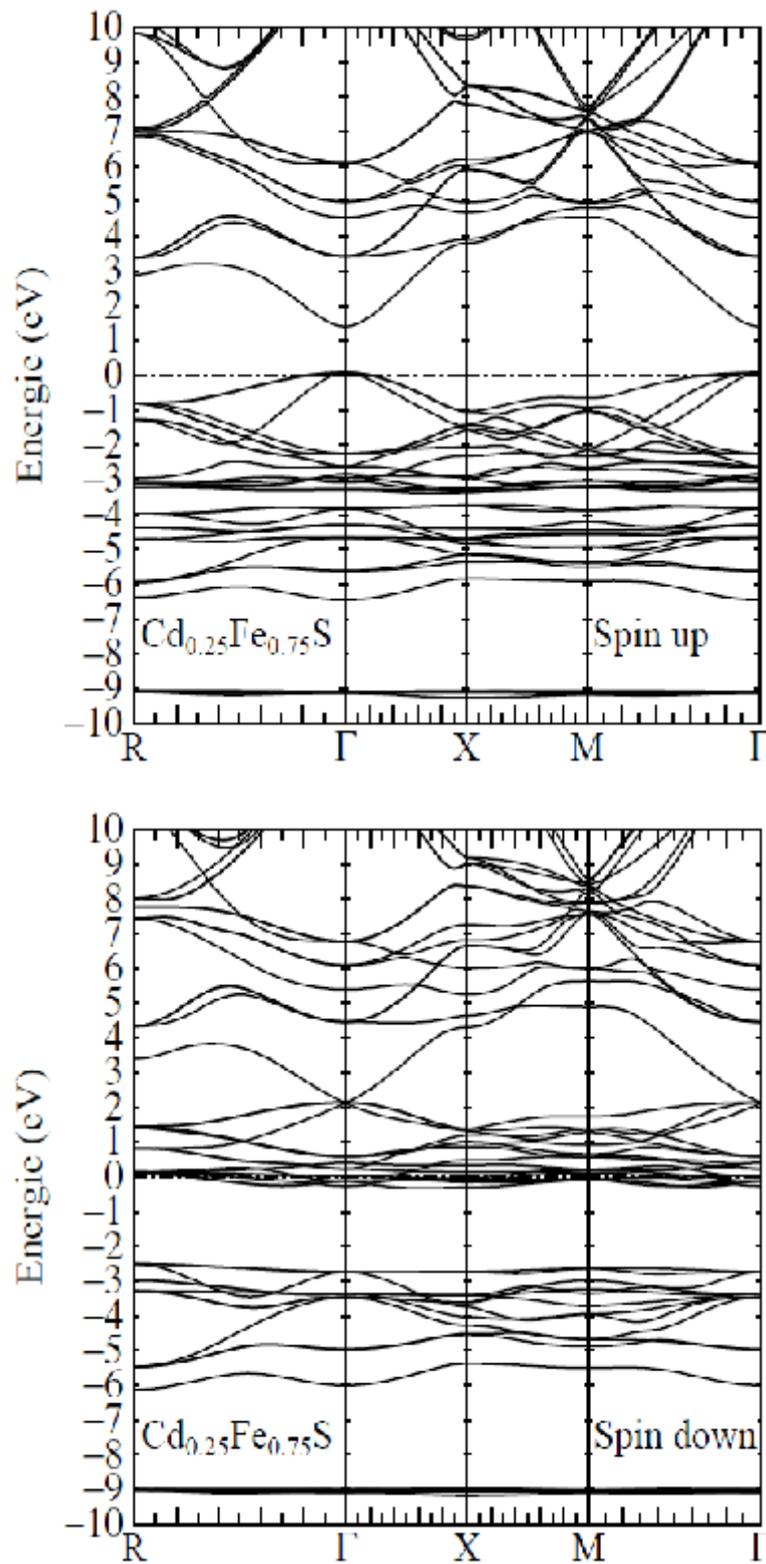


Figure IV.15 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$.

IV.2.4 Densité d'état électronique (DOS)

Pour élucider la nature de la structure de bande d'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totale et partielle des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. Les résultats sont illustrés dans les Figures IV.16, IV.17 et IV.18. Ces résultats expliquent qualitativement les origines atomiques et orbitales de différents états de bandes.

Pour le CdS pur, les courbes DOS relatives aux électrons à spin-up et aux électrons à spin-down sont symétriques et par conséquent il ne peut y avoir de polarisation de spin résultante. Cependant, lorsqu'un atome Cd est remplacé par un atome Fe, les DOS des électrons à spin-up et à spin-down sont significativement modifiées au niveau de Fermi.

Les courbes de densités d'états électroniques montrent que les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ exhibaient un comportement demi-métallique. En effet, un comportement semiconducteur caractérise le spin majoritaire et un comportement métallique caractérise le spin minoritaire, ce qui conduit à une polarisation en spin complète (100%) au niveau de Fermi.

A partir des courbes des densités d'états partielles PDOS, nous pouvons voir que la partie inférieure de la bande de valence à (~ -9 eV) est occupée par les états d de Cd, où une petite contribution des états s de S peut également être notée dans les deux cas de spin.

La partie moyenne de la bande de valence dans la gamme entre -6,17eV et -4,28 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, -6,3 eV et -5,69 eV pour $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et -5,86 eV et -3,72 eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$ provient des états p de S et s de Cd.

Au voisinage du niveau de Fermi, la partie supérieure de la bande de valence est due généralement aux états d de Fe avec une petite contribution des états p de S. relative au spin up; d'autre part, le cas spin-down est principalement dû aux états d de Fe avec quelques électrons volts en dessous du niveau de Fermi.

Par contre, au dessus du niveau de Fermi, le minimum de la bande de conduction est dominé par les états d de Fe et p de S.

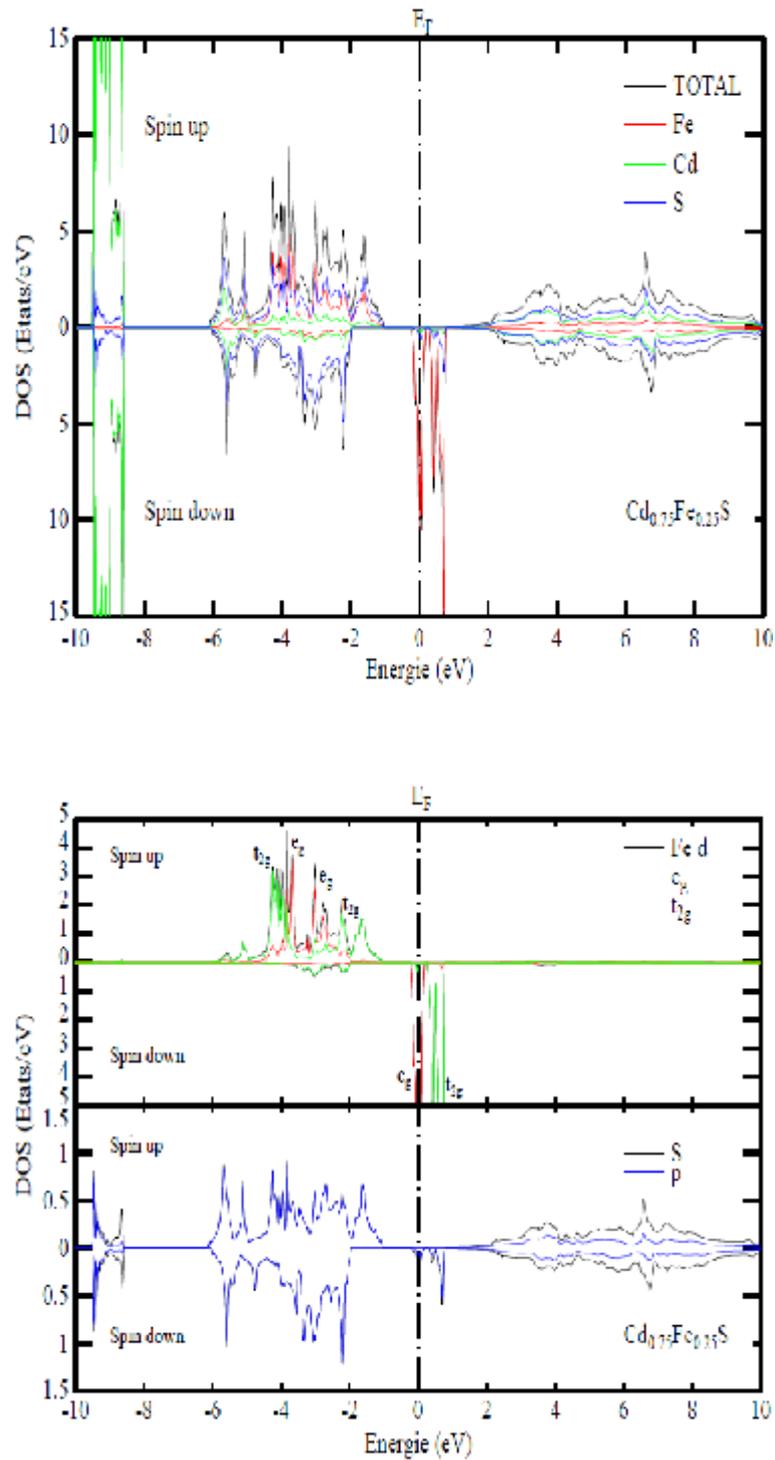


Figure IV.16 : Densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$.

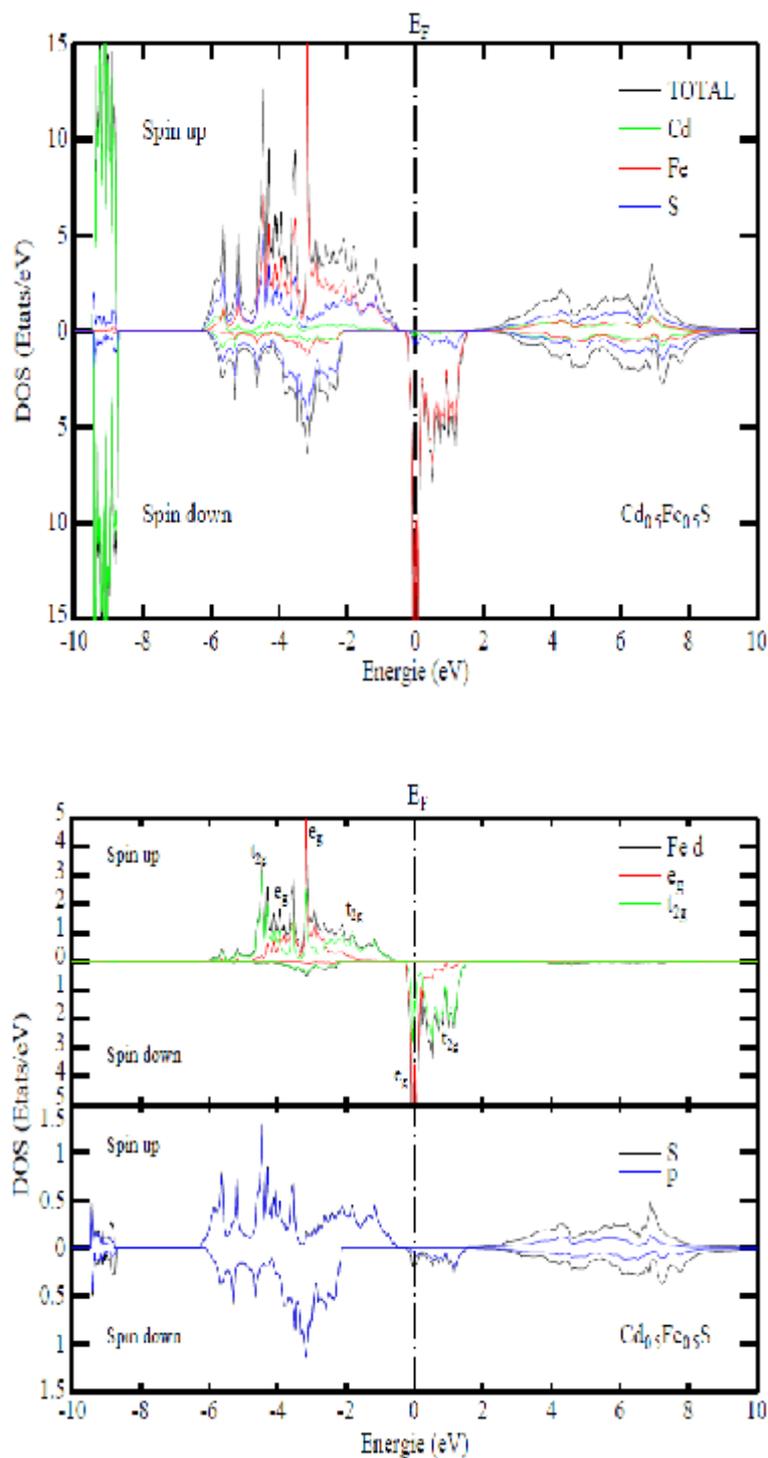


Figure IV.17 : Densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin du composé $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$.

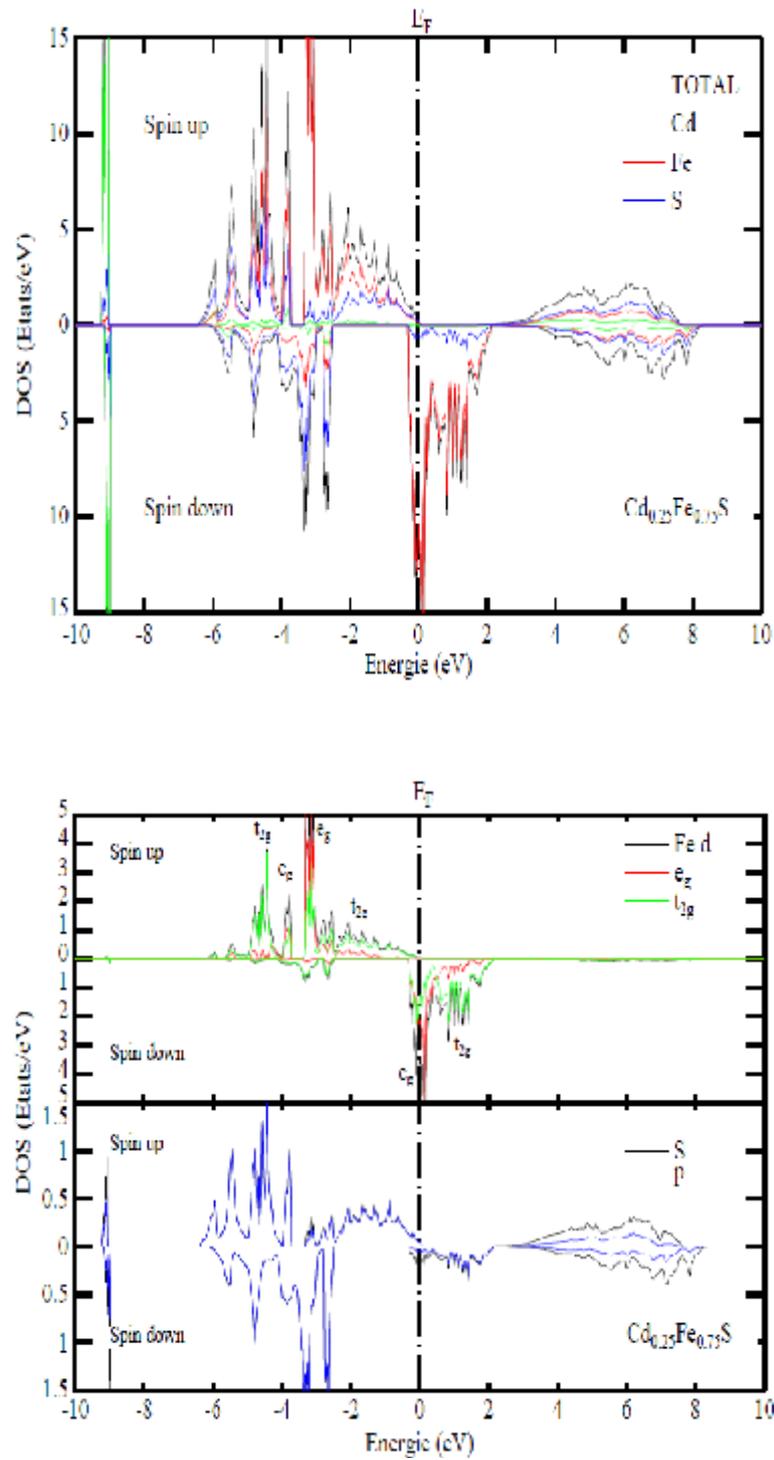


Figure IV.18 : Densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$.

Les résultats de notre calcul de premiers principes semblent suggérer que la formation du ferromagnétisme demi-métallique dans le CdS dopé par Fe peut être expliquée comme suit:

Les éléments de transition présentent une couche 3d incomplète donnant l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence.

Le Fer est un métal de transition dont la propriété ferromagnétique est la plus caractéristique ; il appartient aux métaux à bande d incomplète, sa configuration électronique est type $[\text{Ar}]3d^64s^2$, donc les orbitales *d* sont presque moitié remplies. Pour un ion libre de fer, la configuration $3d^6$ correspond à un état fondamental ^5D ($L=2$; $S=2$).

Dans les systèmes $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, l'atome Fe substitué à un site cationique dans le semiconducteur CdS contribue avec deux électrons à la liaison pendante de l'anion. Les électrons d restants sont localisés sur le site du dopant (Fe) et sont responsables de son état magnétique. Selon la théorie du champ cristallin [182], dans le réseau blende de zinc, l'ion Fe^{+2} se trouve dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique entouré d'anions; il subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d en deux groupes séparés par une énergie de 0.4 eV. Le doublet des états liants de plus basse énergie est appelé e_g ($3z^2-r^2$ et x^2-y^2) et le triplet des états anti-liants de plus haute énergie est appelé t_{2g} (*xy*, *yz* et *zx*). Les états triplement dégénérés t_{2g} et doublement dégénérés e_g sont séparés à cause de la forte interaction d'échange p-d entre les orbitales d de Fe et p d'anions.

Les Figures IV.16, IV.17 et IV.18 montrent qu'il y a une forte hybridation entre les états Fe t_{2g} et S p avec une très faible contribution des états d de type e_g . Les états de spin-down Fe- e_g sont à moitié remplis et se situent autour du niveau de Fermi à environ -0,02 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, à -0,057 eV pour $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et à 0.15eV pour $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$, tandis que les états Fe- t_{2g} de spin down sont vides et centrés à 0,69 eV, 0,51 eV et 0,83 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$ respectivement.

D'autre part, nous avons constaté que l'énergie d'échange du splitting de spin $\Delta_x(d)$ de Fe-3d, définie comme étant la séparation entre les pics correspondant aux spins up et down, est de 3,5 eV, 3,92 eV et 4,3 eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$, respectivement. En effet, cette levée de dégénérescence, induite par les interactions d'échange, est plus grande que les valeurs du splitting respective induites par le champ cristallin $\Delta E_{\text{Crystal}} = E_{t_{2g}} - E_{e_g}$ ($\sim 0,17$, $0,56$ et $0,68$ eV), ce qui conduit à une configuration telle que illustrée dans la figure IV.19.

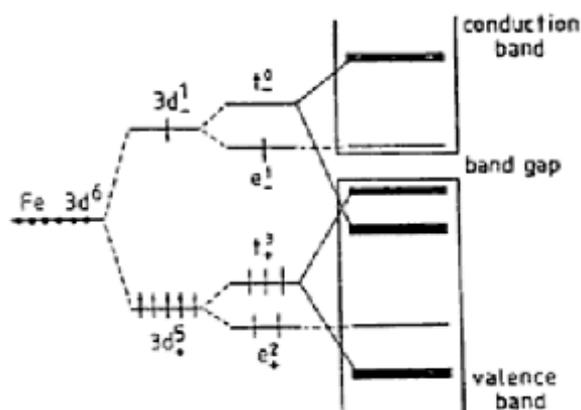


Figure IV.19 : Diagramme d'énergie de l'ion Fe^{+2} dans un champ cristallin tétraédrique

Un autre paramètre important du splitting d'échange, qui illustre la nature de l'attraction dans ces DMS, est le paramètre du splitting d'échange p-d $\Delta_x(pd) = E_V^\uparrow - E_V^\downarrow$ des bords des bandes de valence de spin up et spin down. Les valeurs obtenues sont négatives ; soient : $-0,94$ eV, $-1,77$ eV et $-2,82$ eV pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}$ respectivement. Ceci indique que le potentiel effectif pour le spin minoritaire est plus attractif par comparaison avec le spin majoritaire, ce qui caractérise les systèmes polarisés en spin [183].

IV.2.5 Propriétés magnétiques

La meilleure façon d'étudier les propriétés magnétiques est de calculer la densité d'états électronique (DOS). Un moment magnétique apparaît lorsque la densité de spin up ou down est majoritaire par rapport à l'autre. Pour cela, on a calculé d'abord l'énergie totale des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$).

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés pour les semiconducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ par atome de Fe sont présentés dans le tableau III.6. Le moment magnétique total par atome de Fe est égal à $4\mu_B$, il est indépendant de la concentration de Fe. Une valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique est un élément caractéristique de la demimétallicité ferromagnétique.

Tableau IV.6 : Moment magnétique total M^{Tot} (μ_B) par atome Fe, moments magnétiques locaux des éléments Fe, Cd et S m (μ_B) dans les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

Composé	M^{Tot}	m^{Fe}	m^{Cd}	m^{S}
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	4.00000	3.62471	0.00339	0.08957
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$	4.00000	3.63987	0.00466	0.18481
$\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$	3.97861	3.66733	0.00094	0.28442

D'après les valeurs des différents moments magnétiques figurant dans le tableau IV.6, nous remarquons une importante quantité caractérisant la délocalisation de ces derniers autour des impuretés Fe, ce qui induit des moments magnétiques sur les sites atomiques du semiconducteur hôte.

L'hybridation entre les états d de Fe et des ions S joue un rôle important dans la formation de moments magnétiques induits. Les ions Fe provoquent des interactions ferromagnétiques entre les ions des éléments Cd et S du semiconducteur hôte.

Le dopage, par substitution d'ions de Fe sur le site de Cd du CdS, modifie le nombre des états de spin-majoritaire et de spin-minoritaire dans la bande de valence du CdS. Les états de spin majoritaires de Fe sont occupés, mais les états de spin minoritaires sont vides ou partiellement occupés. Ainsi, dans ce cas, les états de spin-up des ions S deviennent plus occupés que les états de spin-down et, par conséquent, les moments magnétiques induits des ions S sont parallèles à ceux des ions Fe. Les cations Cd interagissent avec les ions S de la même manière que l'ion de Fe pour le gain d'énergie et, par conséquent, le couplage magnétique de Cd et S est également ferromagnétique.

IV.2.6 Constantes d'échange

L'échange entre les moments locaux de Fe et les porteurs produits joue un rôle clé dans la physique des DMSs. En fait, c'est cet échange qui permet aux porteurs de transporter le ferromagnétisme entre les moments dilués.

L'échange est caractérisé par deux constantes : l'échange s-d $N_0\alpha$ et l'échange p-d $N_0\beta$.

Nous avons calculé les constantes d'échange en évaluant le splitting de spin des bandes de conduction et de valence [184]. L'idée fondamentale provient de la théorie du champ moyen [185 186], basée sur l'hamiltonien donné par l'équation suivante :

$$H = N_0\beta sS \quad (\text{IV.6})$$

où N_0 désigne la concentration de cations, β est l'intégrale d'échange p-d et s et S sont le spin de trou et le spin de Fe, respectivement.

Le splitting de spin de la bande de valence dépend linéairement de la constante d'échange $N_0\beta$ [185]. Le même argument vaut pour le splitting de spin de la bande de conduction, régie par un hamiltonien similaire avec une constante d'échange $N_0\alpha$.

Par conséquent, les constantes d'échange peuvent être calculées directement à partir du splitting de spin de pointe de la bande de valence et de conduction ($\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$), ($\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$) selon :

$$N_0\alpha = \Delta E_c / x\langle S \rangle, \quad N_0\beta = \Delta E_v / x\langle S \rangle, \quad (\text{IV.7})$$

Où x est la concentration de Fe et $\langle S \rangle$ est la moitié de l'aimantation calculée par ion de Fe.

Les valeurs prédites de $\Delta E_c, \Delta E_v, N_0\alpha$ et $N_0\beta$, calculées en utilisant la structure de bande ferromagnétique et les valeurs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ (voir tableau IV.6), sont présentées dans le tableau IV.7.

Ces résultats montrent que le couplage d'échange p-d entre la bande de conduction du CdS et l'impureté Fe est ferromagnétique, ce qui confirme le caractère magnétique attendu dans ces matériaux.

Tableau IV.7 : Valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence et de conduction ΔE^c et ΔE^v et les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour les composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$).

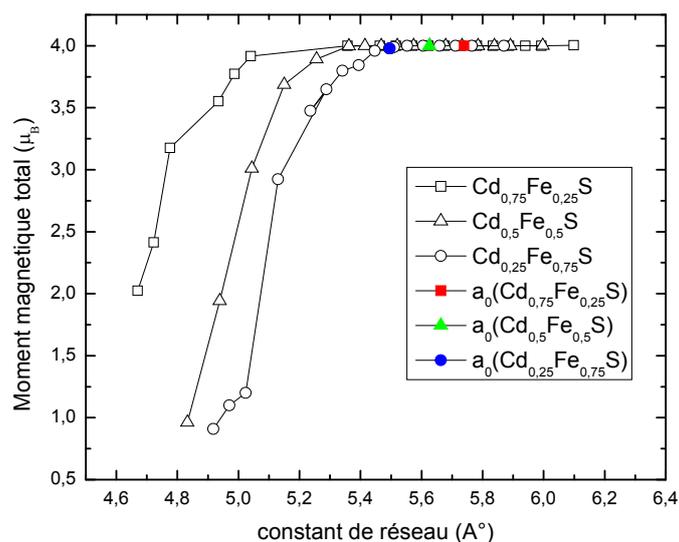
Composé	ΔE^c	ΔE^v	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	0.3088	-0.9425	0.6176	-1.885
$\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$	0.7711	-1.7748	0.7711	-1.7748
$\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$	0.7058	-2.8234	0.4731	-1.8924

IV.2.7 Robustesse

Pour investir la robustesse de la demi-métallicité avec respect de la variation des constantes de réseau des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0, 0,25, 0,5$ et $0,75$), les moments magnétiques totaux par atome Fe, en fonction de la constante du réseau sont calculés et illustrés dans la figure IV.20.

On peut conclure que les moments magnétiques totaux de tous les composés restent un nombre entier avec la compression et l'expansion de la constante du réseau jusqu'à ce que ces valeurs sont comprimées à des valeurs critiques valant 5,2, 5,36 et 5,4 A° pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$, respectivement.

Par conséquent, la demi métallicité des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ pour $x=0,25, 0,5$ et $0,75$ est préservée avec la réduction des constantes de réseau de 9,4%, 4,7% et 2%, respectivement.



Figures IV.20 : Moment magnétique total en fonction des constantes de réseau des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$)

IV.2.8 Conclusion

Par l'utilisation d'un calcul de premier principes précis tout électrons et à potentiel complet des orbitales muffin-tin linéarisées FPLMTO, nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ pour $x=0.25, 0.5$ et 0.75 .

L'analyse systématique de la structure de bande d'énergie et de la densité d'état électronique de spin-dépendante montre clairement que ces matériaux sont de véritables demi-métaux ferromagnétiques et que l'état ferromagnétique est plus favorable que l'état antiferromagnétique dans ces composés.

Les moments magnétiques entiers par supercellule proviennent principalement de l'atome de Fe avec une petite contribution provenant de Cd et de S.

L'hybridation p-d entre les états d de Fe et p de S réduit le moment magnétique de Fe de sa valeur de charge d'espace libre et produit un moment magnétique local sur les sites non magnétiques de Cd et de S.

La sensibilité de la demi-métallicité calculée montre que le comportement demi-métallique des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ peut être maintenu dans un large intervalle de constantes de réseau jusqu'à ce que une valeur critique est atteinte.

Avec des grands moments magnétiques et la robustesse de la demi-matallicité, le CdS dopé au Fe semble être un potentiel candidat pour des applications dans l'électronique de spin.

Conclusion et perspective

Je possède un immense trésor : mon ignorance. La vaincre est une grande joie pour moi, et cette joie double quand je peux faire profiter les autres de ce que j'ai appris. Tant que je continuerai à découvrir du nouveau, la vie sera belle pour moi, mais trop courte pour tout ce que je veux apprendre. "

Roberto Rossellini

C E travail de recherche présenté dans le cadre de cette thèse de doctorat a comme objectif la prédiction d'un nouveau matériau pour des applications dans le domaine de la spintronique. Pour ce faire, nous avons orienté les recherches pour apporter une contribution à la compréhension des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de sulfure de cadmium CdS, semi-conducteur à gap large (2.42 eV) et direct très connu pour ses applications dans plusieurs domaines, notamment le domaine de l'optoélectronique.

Nous avons étudié dans un premier temps les propriétés structurales et électroniques du CdS pur ; ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CdS dopé au Fer en utilisant une méthode ab-initio, appelée méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales du CdS pur dans la phase blende de zinc. Les paramètres cristallins utilisés dans nos calculs ont été obtenus par une minimisation de l'énergie totale du système en utilisant les deux approximations LDA et GGA. On a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée première B' ainsi que l'énergie

de cohésion. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature et nous ont conduit à remarquer que la GGA surestime légèrement le paramètre de maille, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion, contrairement à la LDA qui sous-estime la valeur du paramètre de maille et surestime largement le module de compression et l'énergie de cohésion. Ces résultats nous ont orientés pour retenir l'approximation GGA dans le calcul des propriétés des composées $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$.

Nous sommes passés, par la suite, à l'étude des propriétés électroniques de notre composé ; en effet, nous avons calculé les structures de bandes d'énergie ainsi que les densités d'états électroniques (DOS).

Concernant les structures de bandes d'énergie calculées dans le cadre des deux approximations LDA et GGA, les résultats rencontrés se sont avérés similaires. Nous avons constaté que le CdS présentait un gap direct au point Γ mais sa valeur est moindre, comparée à la valeur expérimentale ; ceci ne peut être expliqué que par la déficience connue de la DFT.

En examinant les courbes de densités d'états totales et partielles (DOS) calculées du CdS pur, nous avons constaté que ses dernières peuvent être divisées en trois régions distinctes : une région de valence dominée par les états 4d des cations Cd et deux régions de valence importantes dues à une hybridation de type sp^3 . Une première région au voisinage de l'origine, due à une participation forte de l'orbitale p et une seconde, plus profonde due à l'orbitale s. La bande de conduction est dominée par les états électroniques de type p provenant de l'anion S.

Dans la deuxième partie de notre travail, une étude de premier principe sur les semi-conducteurs magnétiques diluées $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$, est effectuée en utilisant une supercellule $1 \times 1 \times 1$ dans la phase zinc blende à symétrie cubique contenant 8 atomes parmi lesquels un, deux ou trois atomes de Cd sont substitués par des atomes Fe afin d'obtenir les concentrations respectives $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Les propriétés structurales d'équilibre des composés tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé première sont déterminées en optimisant l'énergie totale du composé. Les résultats de calculs on montré que

le paramètre de maille diminuait linéairement avec l'augmentation de la concentration de Fe en accord avec la loi de Vegard et ont également montré que l'énergie de cohésion du composé hôte CdS est inférieure à celles des composés ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{S}$, interprétée par une baisse de l'énergie polarisée en spin. Nous avons aussi calculé les différences d'énergie totales entre les états FM et AFM pour les différents composés et nous sommes arrivés à conclure que l'état ferromagnétique (FM) est l'état le plus stable

Les courbes de densités d'états totales et partielles (DOS) et les courbes de bandes d'énergie électroniques dépendant du spin polarisé ont été calculées pour les composés ferromagnétiques $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$) le long des directions de plus haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant les constantes de réseau prédites à l'équilibre. L'aspect des courbes (DOS) est pratiquement le même pour les différents composés étudiés. Les courbes DOS calculées ont permis de mettre en évidence le caractère demi-métallique ferromagnétique dans les composés ce qui suggère une forte polarisation de spins et ont également révélé l'existence d'une forte hybridation p-d entre les états d de Fe et p de S expliquant l'origine du ferromagnétisme dans les composés.

La valeur du moment magnétique total calculé par atome de Fe est égal à $4\mu_B$; elle est indépendante de la concentration de Fe, ce qui confirme la demi-métallité ferromagnétique des trois composés. Cette valeur du moment magnétique est répartie sur les différents atomes de la cellule parce que l'hybridation p-d entre les états d de Fe et p de S a pour cause de réduire le moment magnétique de Fe tout en produisant un moment magnétique local sur les sites non magnétiques des atomes Cd et S. Nous avons aussi remarqué que le moment magnétique est localisé principalement sur les sites des atomes de Fe et que le couplage d'échange p-d entre la bande de conduction du CdS et la bande d de l'impureté Fe est ferromagnétique.

La valeur de l'énergie d'échange du splitting de spin $\Delta_x(d)$ de Fe-3d, induite par les interactions d'échange p-d, est plus grande que celle du splitting induite par le champ cristallin. Les valeurs obtenues pour le paramètre du splitting d'échange p-d des bords des bandes de valence de spin up et spin down $\Delta_x(pd)$ sont négatives, ce qui indique que le potentiel effectif du spin minoritaire

est plus attractif que celui du spin majoritaire, comme c'est généralement le cas dans les systèmes polarisés en spin.

Les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ ont aussi été calculées ; leurs valeurs indiquent que le couplage d'échange p-d, entre la bande de conduction du CdS et de l'impureté Fe, est ferromagnétique. L'étude de la sensibilité de la demi-métallicité a montré que le comportement demi-métallique des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ peut être préservé dans un large intervalle de la constante de réseau jusqu'à ce que une valeur critique est atteinte.

Les grandes valeurs du moment magnétique et la robustesse de la demi-métallicité du CdS-Fe font de lui un matériau potentiellement idéal pour l'injection de spin. Si les limitations technologiques peuvent être surmontées, il peut apparaître comme un matériau important pour la fabrication des dispositifs spintroniques modernes.

En conclusion, les résultats de calculs présentés dans cette thèse de doctorat ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LMTO. La fiabilité des résultats obtenus prouve que cette méthode constitue un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux du moment que c'est une méthode tout électron ne s'appuyant sur aucune forme d'approximation pour le potentiel ni pour la densité de charge. En particulier, la méthode FP-LMTO s'est révélée bien adaptée pour l'étude des propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Nous pouvons donc suggérer la fabrication de DMS à partir du CdS dopé avec du Fe. En plus, ces résultats très satisfaisants constituent une étape préliminaire à des futures recherches portant sur l'étude de sulfure de cadmium (CdS), dopé avec d'autres éléments que Fe et à différentes concentrations.

ANNEXE A

Principe variationnel

Dans le cas idéal, un système moléculaire pour lequel on définit un opérateur hamiltonien \hat{H} exact, admet plusieurs fonctions propres avec comme valeurs propres les énergies des différents états électroniques de la molécule. L'énergie la plus basse E_0 , correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est ψ_0 .

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0 \quad (\text{A.1})$$

Dans la pratique, on ne connaît pas cette fonction d'onde exacte ψ_0 . Même si on impose une forme particulière, comme par exemple un déterminant de Slater, il n'est pas certain qu'on puisse jamais la trouver ! Donc si on prend n'importe quelle fonction d'onde ψ_{ESSAI} valide (normalisée, son carré intégrable et satisfaisant la condition d'antisymétrie), on est certain de cette inégalité :

$$\langle \psi_{\text{essai}} | \hat{H} | \psi_{\text{essai}} \rangle \geq E_0 \quad (\text{A.2})$$

Ce qui veut dire que la fonction d'onde ψ_{essai} qui donnera l'énergie E_{essai} la plus faible (se rapprochant donc de l'énergie exacte E_0 sera la fonction d'onde la plus proche de la fonction d'onde exacte. C'est ce qu'on appelle "le Principe variationnel".

Rappelons que la façon la plus simple d'approximer la fonction d'onde polyélectronique est de l'écrire sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cependant afin de simplifier les calculs, il est d'usage courant de remplacer ces orbitales atomiques par des fonctions mathématiques plus familières comme par exemple des fonctions "gaussiennes" contenant un certain nombre de coefficients $\{c_i\}$. L'ensemble de ces nouvelles fonctions est appelé "Base atomique". Pour se rapprocher le plus possible de la fonction d'onde

exacte, il suffira alors de faire varier les coefficients $\{c_i\}$ dans l'équation de Schrödinger jusqu'à obtenir l'énergie la plus basse. C'est l'approximation variationnelle de l'énergie.

Le principe variationnel mène au problème de valeur propre suivant :

$$\det(EO_{ij} - H_{ij}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Où la matrice d'Hamiltonien H_{ij} et la matrice de chevauchement O_{ij} sont donnés par

$$H_{ij} = \int \chi_i(r) [-\Delta + V(r)] \chi_j(r) d^3r \quad (\text{A.4})$$

$$O_{ij} = \int \chi_i(r) \chi_j(r) d^3r$$

L'avantage de principe variationnel est évidemment la réduction des problèmes originaux au problème de valeurs propres A.3 qui concernent seulement l'algèbre des matrices linéaire.

Bibliographie

- [1] G. E. Moore, Electronics Magazine, **38** (8) (1965) 114.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys, **76** (2) (2004) 323.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett, **61** (21) (1988) 2472.
- [4] M. Julliere, Phys. Lett. A, **54** (3) (1975) 225.
- [5] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, Rev. Mod. Phys, **82** (2010) 1633.
- [6] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys, **61** (3) 1989.
- [7] J. Bardeen, W. Brattain, Phys. Rev, **74** (1948) 230;
W. Shockley, US Patent No. 02569347, filed 06-26-1948, issued 09-25-1951.
- [8] J. S. Kilby, US Patent No. 3138743, filed 02-06-1959, issued 06-23-1964.
- [9] R. P. Feynman, Réunion annuelle de la société Américaine de Physique at California Institute of Technologie, 29.12.1959.
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [10] A. E. Brenner, Science, **257** (5306) (1997) 1401.
- [11] M. Lundstrom, Science, **299** (5604) (2003) 210.
- [12] L. B. Kish, Phys. Lett. A, **305** (2002) 144.
- [13] G. A. Prinz, Science, **282** (5394) (1998) 1660.
- [14] G. A. Prinz, J. Magn. Magn. Mater, **200** (1999) 57.

-
- [15] 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.
- [16] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett*, **57** (1986) 2442.
- [17] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 4828.
- [18] A. Fert, *Rev. Mod. Phys*, **80** (2008) 1517.
- [19] P. A. Grünberg, *Rev. Mod. Phys*, **80** (2008) 1531.
- [20] P. A. Grünberg, *Phys. Today*, **54** (2001) 31.
- [21] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett*, **74** (16) (1995) 3273
- [22] S. Parkin, et al. (invited). *J. Appl. Phys*, **85** (1999) 5828.
- [23] J. Anesky, J. Calder, *IEEE Transactions on Magnetics*, **36** (2000) 2752.
- [24] J. D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, G. Borghs, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 342.
- [25] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett*, **56** (1990) 665.
- [26] E. I. Rashba, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) R16267.
- [27] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, *Nature*, **402** (1999) 790.
- [28] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8180.
- [29] H. J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H. P Sconherr, K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett*, **87** (2001)016601-1.
- [30] V. F. Motsnyi, J. De Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, E. Goovaerts, V. I. Safarov, *App. Phys. Lett*, **81** (2002) 265.
- [31] S. F. Alvarado, P. Renaud, *Phys. Rev. Lett*, **68** (1992) 1387.
- [32] N. Samarth, chap, *An introduction to semiconductor spintronics*, In H. Ehrenreich, F. Spaepen, (eds.) *Solid State Physics*, vol. 58 of *Advances in Research and Applications*, 1–72 (Academic Press, 2004).

- [33] D. D. Awschalom, M. E. Flatte, Nat. Phys, **3** (2007) 153.
- [34] P. Wachter, Critical Reviews in Solid State Sciences, (19712) 189.
- [35] Y. D. Park, A. T. Hanbicki , J. E. Mattson, B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett, **81** (2002) 1471.
- [36] H. Ohno, Science, **281** (1998) 951.
- [37] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Diluted Magnetic Semiconductors*, Handbook of Magnetic Materials, K. H. J. Buschow, ed., **7** (1993) 231, North-Holland.
- [38] T. Story, R.R. Galazk, R.B. Frankel, et al. Phys. Rev. Lett, **56** (1986) 777.
- [39] Y.J. Zhao, T. Shishidou, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett, **90** (2003) 047204.
- [40] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, condmat/ 0302231 (Appl. Phys. Lett, (2003).
- [41] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E.Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, **20** (2002) 579.
- [42] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, Phys. Rev. Lett, **88** (2002) 257203.
- [43] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys, **39** (2000) 949.
- [44] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, Y. Park, H.-M. Park, Solid. State. Commu, **129** (2004) 609.
- [45] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné, S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett, **79** (1997) 511.
- [46] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B.Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. B, **63**, (2001) 085201.
- [47] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys, **64**, (1988) 29.
- [48] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science, **287** (2000) 1019.
- [49] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, cond-mat/0201012 (Proc. Materials Research Society, (2002)).

- [50] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.*, **17** (2002) 377.
- [51] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 988.
- [52] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Solid.State.commu.*, **120** (2001) 439.
- [53] M. Grün, A. Haury, J. Cibert, A. Wasiela *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 7386.
- [54] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, L. L. Chang,
Phys. Rev. Lett., **68** (1992) 2664.
- [55] H. Ohno, *Science* **281**, (1998) 951.
- [56] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 2037.
- [57] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 195205.
- [58] J. Kreissl, W. Ulrici, M. EL-Metoui, A. Vasson, G. Gavaix, *Phys. Rev. B*,
54 (1996) 10508.
- [59] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi,
M. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) R4211.
- [60] T. Dietl, F. Matsukura, H. Ohno, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 033203.
- [61] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl, *III-V Ferromagnetic semiconductors*,
Handbook of Magnetic Materials, K. H. J. BUSCHOW, ed., Vol. 14,
Elsevier Science, 2002.
- [62] J. König, J. Schliemann, T. Jungwirth, A. H. MacDonald,
Ferromagnetism in (III,Mn)V Semiconductors. (cond-mat/0111314) in
Electronic structure and magnetism of complex Materials, D. J. Singh and
D. A. Papaconstantopoulos, eds, Springer Verlag, 2002.
- [63] S. Sanvito, G. Theurich, N. A. Hill, (cond-mat/0111300) *Journal of
Superconductivity : Incorporating Novel Magnetism*, **15** (2002) 85.
- [64] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **97** (1955) 869.
- [65] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson,
I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A Dinh,
T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 1633.

- [66] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow,
Phys. Rev. Lett, **50** (1983) 2024.
- [67] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.J. Buschow.
J. Appl. Phys, **55** (1984) 2151.
- [68] K. Schwarz, R. A. De Groot, K. H. J. Buschow,
J. phys. F. metal. phys, **16** (9) (1986) L211.
- [69] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, B. Singer,
J. Appl. Phys, **79** (8) (1996) 5841.
- [70] W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. B, **53** (3) (1996) 1146.
- [71] I. Mazin, Appl. Phys. Lett, 77 (19) (2000) 3000.
- [72] S. F. Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E. E. Carpenter, B. N. Das,
G. Trotter, M.P. Raphael, V.G. Harris, Ieee transactions, **37** (4) (2001) 2176.
- [73] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min, Phys. Rev. B, 64 (2001).
- [74] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min. Phys. Rev. B, 65 (17) (2002) 174401.
- [75] I. Galanakis, Phys. Rev. B, 67 (2003) 104417.
- [76] M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, R.A. de Groot,
Rev. Mod. Phys, **80** (2008) 315.
- [77] M. B. Kanoun, S. Goumri, A. E. Merad, J. Cibert, J. Phys. D: Appl. Phys,
38 (2005) 1853.
- [78] L.-J. Shi, B.-G. Liu, Phys. Rev. B, **76** (2007) 115201.
- [79] Y.-H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, B.-G. Liu, J. Phys. Cond. Matt, **18** (2006)
10259.
- [80] J Kossut, Jan A Gaj (eds) *Introduction to the physics of diluted magnetic
Semiconductors*, Springer Series in materials Science 144, Springer-Verlag
Berlin Heidelberg 2010.
- [81] P.W. Anderson, Phys.Rev, **100** (1955) 675.
- [82] Zener, Phys. Rev, **81** (3) (1951) 440.
- [83] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev, **96** (1954) 99.

-
- [84] R. Skomski, J. Zhou, J. Zhang, D.J. Ellmyer, *J. App. Phys*, **99** (8) (2006) 08D504.
- [85] J. König, H.-H. Lin, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett*, (2000) 5628.
- [86] H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J. A. Gaj, T. Dietl, *Phys. Rev. Lett*, **88** (2002) 207204.
- [87] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, *Phys. Rev. Lett*, **78** (1997) 4617.
- [88] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature*, **408** (2000) 944.
- [89] T. Dietl, J. König, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 241201.
- [90] A. Kaminski and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett*, **247202** (2002) 88.
- [91] K. Sato, P. H. Dederichs, H. K. Yoshida, *Europhys. Lett*, **61** (2003) 403.
- [92] W. Mac, A. Twardowski, M. Demianiuk, *Phys. Rev. B*, **54**, (1996) 5528.
- [93] K. Ando, A. Twardowski, in *Proceedings of the 23rd International Conference Physics of Semiconductors, Berlin* (World Scientific, Singapore), (1996) 285.
- [94] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *J. Appl. Phys*, **97** (2005) 043904.
- [95] W.-H. Xie, B.-G. Liu, *J. Appl. Phys*, **96** (2004) 3559.
- [96] Y Liu and B-G Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **40** (2007) 6791.
- [97] C.-W. Zhang et al. *Computational Materials Science* **43** (2008) 710.
- [98] X.-f. Ge, Y.-m. Zhang, *J. Magn. Mang. Mater*, **321** (2009) 198.
- [99] Y. Saeed et al. *J. Allo. Comp*, **508** (2010) 245.
- [100] Y. Saeed et al. *J. Magn. Magn. Mater*, **322** (2010) 3214.
- [101] S. Nazir et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **14** (2010) 1.

- [102] Mukesh Kumar Jain, *Diluted magnetic semiconductor*, Singapore ; River Edge, N.J. : World Scientific, 1991
- [103] M. A. Martinez, C. Guillen, J. Herrero. *Appl. Surf. Science*, **136** (1998) 8.
- [104] 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.
- [105] O. Zelaya- Angel, R. Lozada- Morales, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 13064.
- [106] J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc*, **144** (1997) 4081.
- [107] B.O. Seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, ed. Springer-Verlag, New York, **31** (1979) 220.
- [108] Hugh MacDonald Smith, (2002), *High Performance Pigments*, Wiley-VCH. ISBN 3527302042.
- [109] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Mater. Chem. Phys*, **93** (2005) 368.
- [110] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, *Thin. Solid. Films*, **443** (2006)511
- [111] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** (2001) 119.
- [112] H. Akinaga, S. Nemeth, J. DE Boeck, L. Nistor, H. Bender, G. Borghs, H. Ofuchi, M. Oshima, *Appl. Phys. Lett*, **77** (2000) 4377.
- [113] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong, K. W. Rhie, *Appl. Phys. Lett*, **81** (2002) 4212.
- [114] S. Tsoi, I. Miotkowski, S. Rodriguez, A. K. Ramdas, H. Alawadhi, T. M. Pekarek, *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 155207.
- [115] B. Tripathi, F. Singh, D. K. Avasthi, A. K. Bhati, D. Das, Y.K. Vijay, *J. Alloys. Compd*, **454** (2008) 97.
- [116] S.J. Han, J.W. Song, C.H. Yang, S.H. Park, Y.H. Jeong, K.W. Rhie, *Appl. Phys. Lett*, **81** (2002) 4212.
- [117] A. Twardowski, Y. F. Chen, W. C. Chou, M. Demianiuk, *Solid. State. Commun.* **90** (1994) 493.
- [118] W. C. Chou, S. S. Kuo, F. R. Chen, A. Twardowski, Y. F. Chen, *Phys. Status. Solidi (b)* **193** (1996) 125.

- [119] X. J. Wu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, K. W. Liu, B. H. Li, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. X. Zhao, B. Yao, X. G. Ren, X. W. Fan, *Solid. State. Commun*, **141** (2007) 344.
- [120] K. W. Liu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, B. H. Li, X. J. Wu, B. S. Li, Y. Lu, X. W. Fan, *Thin. Solid. Films*, **515** (2007) 8017.
- [121] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 6022.
- [122] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley- VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [123] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, *Density functional theory: an approach to the manybody problem*, Springer, 1990, Berlin Heidelberg, New York.
- [124] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79** (1926) 361.
- [125] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457.
- [126] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc*, **24** (1928) 89.
- [127] V. Fock, *Z. Physik*, **61** (1930) 126.
- [128] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc*, **23** (1927) 542 .
- [129] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **6** (1927) 602.
- [130] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc*, **26** (1930) 376.
- [131] J. C. Slater, *Phys. Rev*, **81** (1951) 385.
- [132] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) 864.
- [133] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, **137** (6) 1965.
- [134] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys*, **64** (1992) 1045.
- [135] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.

- [136] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc, **26** (1930) 376.
- [137] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, **45** (1980) 566.
- [138] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, **23** (1981) 5048.
- [139] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **45** (23) (1992);
J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **34** (1992) 13244,
- [140] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys, **58** (1980) 1200.
- [141] L. Hedin, B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid St. Phys, **4**, (1971)
- [142] V. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C, **5** (1972) 1629.
- [143] F. Herman, J. P. Van Dyke, I. P. Ortenburger,
Phys. Rev. Lett, **22** (1969) 807.
- [144] D. C. Langreth, M. J. Meht, Phys. Rev. B, **28** (1983) 1809.
- [145] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37** (1988) 785.
- [146] A. D. Becke, Phys. Rev. A, **38** (1988) 3098.
- [147] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **45** (1992)13244.
- [148] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, **77** (1996) 3865.
- [149] F. Bloch, Z. Phys, **52** (1928) 555.
- [150] A. Baldereschi, Phys. Rev. B, **7** (1972) 5212.
- [151] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, **8** (1973) 5747.
- [152] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B, **13** (1976) 5188.
- [153] N.D. Mermin. Phys. Rev. A, **137** (1965) 1441.

- [154] M. Methfessel, A. T. Paxton. Phys. Rev. B, **40** (6) (1989) 3616.
- [155] O. K. Anderson, T. Saha-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcngeli, O. Jepsen, G. Krier, in, *Electronic Structure and physical Properties of Solids, The Uses of the LMTO Metrhod*, edited by H. Dreysse, Lecture Notes in Physics (Springer, Berlin 2000) 3.
- [156] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, **12** (1975) 3060.
- [157] J. Korryng, Physica, **13** (1947) 392.
- [158] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev, **94** (1954) 1111.
- [159] E. P. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev, **43** (1933) 804; E. Bott, M.Methfessel, W. Krabs, P. C. Schmidt, J. math. Phys, **39** (1998) 3393.
- [160] O. K. Anderson, O. Jepsen, O. Glotzel, in, *Highlights of Condensed Matter Theory: Canonical Description of the Band Structures of Metals*, edited by F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi (North-Holland, New York, 1985); O. K. Anderson, Z. Pawlowska, O. Jespen, Phys. Rev. B, **34** (1986) 5253.
- [161] H. Skriver, *The LMTO Method*, Solid State Sciences, Springer Verlag (1984).
- [162] M. Methfessel, D. Hennig, M. Schefler, Phys. Rev. B, **46** (1992) 4816.
- [163] M. Methfessel, Phys. Rev. B, **38** (1988) 1537.
- [164] M. Methfessel, C. O. Rodriguez, O. K. Andersen, Phys. Rev. B, **40** (1989) 2009.
- [165] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, Quantum Theory of Solids 4, Aarhus, Denmark (1997).
- [166] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, R. A. Casali, “in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids, The use of LMTO Method*”, edited by Hugues Dreysse, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147
- [167] E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, P. C. Schmidt, J. math. Phys, **39** (1998) 3393.
- [168] F.D Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci, USA, **30** (1944) 244.
- [169] O. Madelung (Ed), Landolt Borenstein: *Numerical Data and functional relationships in Science and Technology*, Vol 17b, Springer Berlin. 1982.
- [170] S. Natalia, Kozhevnikova, A.A. Rempel, F. Hergert, A. Magerl, Thin. Solid. Films, 517 (2009) 2586.

- [171] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices and Microstructures*, **46** (2009) 823.
- [172] N. Benkhetou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, *Phys. Stat. Solid, (b)* **241** (2004) 101.
- [173] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B*, **373** (2006) 124.
- [174] Ma Yandong, Y. Dai, B. Huang, *Computational Materials Science*, **50** (2011) 1661.
- [175] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids, the Physics of the Chemical Band*, Standford University, (1989).
- [176] J. M. Carlsson, *Theoretical Methods for Surface Science*, Fritz-Haber-Institut, Berlin.
- [177] J. Rath, A. Freeman, *Phys. Rev. B*, **11** (1975) 2109.
- [176] Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) R 29.
- [177] S. Takeno, H. Zôka, T. Niihara, *Am. Mineralogist*, **55** (1970) 1639.
- [178] S. Mecabih, K. Benguerine, N. Bensoman, B. Bouhafis, *Physica B*, **403** (2008) 3452.
- [179] S. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 2340.
- [180] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, J. L. Jiang, *Phys.Rev.B*, **75** (2007) 174442.
- [181] M. El-Hagary, E. R. Shaaban, M. Emam-Ismail, S. Althoyaib *J. Allo. Comp*, **520** (2012) 140.
- [182] X. Y. Cui, B. Delly, A. J. Freeman, C. Stampfl, *Phys.Rev.Lett*, **97** (2006) 016402.
- [183] V. L. Morozzi, T. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronic Propertied of Metals*, Pergamon New York, 1978.
- [184] J. Szezytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Mastsukura, H. Ohono, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 12935.
- [185] S. Savinto, P. Ordejon, N. A. Hill, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 165206.
- [186] J. A. Gaj, R. Planel, G. Fislman. *Solis. State. Commun*, **29** (1984) 861.

Abstract

In this work, we report theoretical investigations of structural, electronic and magnetic properties of ordered dilute ferromagnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ with $x= 0, 0.25, 0.5$ and 0.75 in zinc blende (B3) phase using all-electron full-potential linear muffin tin orbital (FP-LMTO) calculations within the density functional theory and the generalized gradient approximation.

The analysis of band structures, density of states, total energy, exchange interactions and magnetic moments reveals that both the alloys may exhibit a half-metallic ferromagnetism character. The value of calculated magnetic moment per Fe impurity atom is found to be $4\mu_B$. Moreover, we found that p-d hybridization reduces the local magnetic moment of Fe from its free space charge value of $4\mu_B$ and produces small local magnetic moments on Cd and S sites.

Keywords:

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



في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية
بالاضافة الى الخواص المغناطيسية لانصاف النواقل المغناطيسية ال
 $Cd_{1-x}Fe_xS$ بالنسب التالية ($x= 0, 0.25, 0.5$ et 0.75) حالة التركيب
البلوري (B3) Zinc de blende .
من اجل هذا قمنا باستخدام طريقة الحساب التي تشمل جميع الالكترونات وذات
الكمون الشامل لمدارات مفن تينا الخطية FP-LMTO
التي تعتمد على نظرية دالة الكثافة وتقريب التدرج العام.

كثافة الحالات إجمالي الطاقة، وتفاعلات التبادل والعزم المغناطيسي
يكشف أن كلا من المركبات قد يحمل طابعا نصف معدن مغناطيسي. تقدر
قيمة العزوم المغناطيسية المحسوبة للمركبات
تقدر قيمة العزوم المغناطيسية المحسوبة للمركبات من اجل كل ذرة حديد $4\mu B$. زيادة على ذلك وجدنا
ب
ان التهجين p-d يقلل من قيمة العزم المغناطيسي في الحالة الحرة للذرة الحديد
وينتج عزوم مغناطيسية صغيرة محلية في منطقة Cd et S.

كلمات البحث:

اشباه الموصلات المغناطيسية المخفف ، واذا ف المعدن المغناطيسية
حسابات المبادئ الاساسية البنية الالكترونية و الخصائص المغناطيسي

Résumé

Dans ce travail, nous rapportons des études théoriques de propriétés structurales, électroniques et magnétiques de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ avec $x=0, 0.25, 0.5$ et 0.75 dans la phase blende de zinc (B3) en utilisant la méthode de calculs de tous les électrons et à potentiel complet des orbitales Muffins-Tin linéaires (FP-LMTO) au sein de la théorie fonctionnelle de la densité et la approximation du gradient généralisé.

L'analyse des structures de bandes, densité d'états, de l'énergie totale, les interactions d'échange et de moments magnétiques révèle que les tous alliages peuvent présenter un caractère demi-métallique ferromagnétique. La valeur du moment magnétique calculée par atome d'impureté Fe est égal à $4\mu_B$. En outre, nous avons constaté que la forte hybridation p-d réduit le moment magnétique local de Fe à partir de sa valeur de charge d'espace libre de $4\mu_B$ et produit de petites moments magnétique local sur les sites de Cd et de S.

Mots-clés:

Semiconducteur magnétique dilué, demi-métallique ferromagnétique
Calculs ab-initio, structure électronique, propriété magnétique.