

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطبولي

معسكر

Faculté des Science Exacte Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Spécialité : Physique

Option : Physiques des Matériaux

Thème

Etude ab-initio des propriétés structurales, magnétiques, optiques et thermodynamiques des semi-conducteurs II-VI dopés par des matériaux de transition (X= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...)

Présentée par : BOUDJELAL Mokhtar

Le : 17/12/2019

Devant le jury :

Président	Mr. Samir Bentata	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Mr. Elkeurti Mohammed	Professeur	Université M.T de Saida
Examineur	Mr. Aziz Zoubir	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Amara Kadda	MCA	Université M.T de Saida
Co- Encadreur	Mr. Seddik Taieb	MCA	Université M. S. de Mascara
Encadreur	Mr. Belfedal Abdelkader	Professeur	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2019-2020

Résumé

Cette thèse présente une étude de modélisation des propriétés structurales, optiques, magnétiques et thermodynamiques des matériaux $Cd_{1-x}TM_xS$ dans une super cellule CdS 1_2_2 de 32 atomes, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k. Trois approximations ont été employées pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. La PBE-GGA, PBE-GGA+U et la Tran-Blaha modifié par Becke-Johnson (TB-mBJ). Dans la première partie de ce travail nous avons étudié l'effet de la concentration en dopant Co sur les propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques du $Cd_{1-x}Co_xS$ à différentes $x = 0, 0.0625, 0.125, et 0.1875$. Les résultats obtenus montrent que Le CdS dopé Co à différentes concentrations change son état fondamental électronique d'un semi-conducteur à bande interdite directe non magnétique à un semi-semi-conducteur ferromagnétique (HSC), préservant ainsi la nature de la bande interdite directe. Cette propriété ouvre la chance à l'utilisation de ces composés en tant que matériau spintronique. En plus, les propriétés optiques et thermodynamiques calculées suggèrent que ces composés ($Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0.0625, 0.125, et 0.1875$) font de ces matériaux de bons candidats pour les dispositifs optoélectroniques et présentant des propriétés thermodynamiques intéressantes.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons examiné l'influence du dopant par matériaux de transition (TM) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages $Cd_{1-x}TM_xS$ ($TM = Mn, Fe, Co and Ni$) à $x = 0.0625$ dans la phase ferromagnétique. Les calculs montrent que le $Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S$ présente un comportement d'un semi-métallique (HM). D'autre part, les composés dopés par $Mn, Fe et Co$, montrant ainsi le comportement d'un Semi-semiconducteurs ferromagnétiques (HSC). La substitution d'un atome de Cd par atome de TM dans l'hôte CdS entraîne une augmentation du gap E_g des spins majoritaires ce qui s'accordent bien avec les résultats expérimentaux.

Mots-clés : Calcul ab-initio, matériaux de transition, demi -semi-conducteurs (HSC), demi - métal (HM) , magnetism, spintronique .

Abstract

This thesis presents a modeling study of the structural, optical, magnetic and thermodynamic structures of $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ materials in a CdS 1_2_2 super cell of 32 atoms. Using the linearized augmented wave method (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code. Three approximations have been used to treat the exchange-correlation potential: the (PBE) GGA, (PBE) GGA+U and the model of Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ).

In the first part of this work we have studied the effect of Co dopant concentration on structural, magnetic, optoelectronic and thermodynamic properties for $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ and } 0.1875$) Three different approaches were adopted, namely, (PBE) GGA, (PBE) GGA + U and TB-mBJ. We underline that co-doping of CdS at different concentrations changes its electronic ground state from a non-magnetic direct band gap semiconductor to a ferromagnetic semi-semiconductor (HSC), thus preserving the nature of the direct forbidden band. This feature allows the use of these compounds as a spintronic material. In addition, the optical spectra and calculated thermodynamic properties suggest that the compounds $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at ($x = 0.0625, 0.125, \text{ and } 0.1875$) make these materials good candidates for optoelectronic devices and have interesting thermodynamic properties. .

In the second part of this work we examine the influence of dopant (TM) on the structural, electronic, magnetic and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ alloys ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co and Ni}$) at $x = 0.0625$ in the ferromagnetic phase the study of the electronic properties shows that the $\text{Cd}_{0.9375}\text{Ni}_{0.0625}\text{S}$ exhibited the semi-metallic behavior (HM), On the other hand, compounds doped with Mn, Fe and Co, thus showing the behavior of a semi-semiconductor ferromagnetic (HSC). The substitution of a Cd atom per atom of TM in the CdS host results in an increase in the gap E_g of the majority spins, which are in good agreement with the experimental results.

Keywords: Ab-initio Calculation, Transition Materials, half- Semiconductor (HSC), Half-metals, Magnetism, Spintronic application

Remerciements

*Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BELFEDAL Abdelkader**, Professeur à U. Mascara pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée durant ces années de thèse et pour tous ses conseils et remarques constructives. Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau scientifique pour mon travail. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude.*

*J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse Monsieur **SEDDIK Taieb**, Maître de conférences à U. Mascara, pour son attention au quotidien sur mes travaux de recherche, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **BENTATA Samir**, Professeur à U. de Mascara pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et pour tous les conseils qui m'a prodigué pour le travail de thèse et pour la rédaction de l'article.*

*Je remercie également Monsieur **KHENATA Rabah**, Professeur à U. de Mascara et directeur du laboratoire LPQ3M de l'Universités de Mascara pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire.*

*J'exprime toute ma profonde reconnaissance aux membres du jury : **Professeur ELKEURTI Mohammed**, **Docteur AMARA Kadda**, de l'Université de Dr. Moulay Tahar de Saida, et **Professeur Z. Aziz** Professeur de l'Université de Mostaganem qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.*

*Mes vifs remerciements vont également aux **Pr. H. Beltache**, **Dr. B.Bouadjemi**, **Dr. T.Lantri** et **Dr. M. Batouchec** pour les précieux conseils techniques et pour les discussions très enrichissantes que ce soit scientifique ou autres.*

Grâce à tous ces professeurs, j'ai pu réaliser mes travaux de recherche de doctorat dans des meilleures et excellentes conditions.

Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille, mes collègues et mes amis

<i>Introduction Générale</i>	<i>P02</i>
<i>Référence</i>	<i>P04</i>
Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs II-VI	
<i>I.1.Introduction</i>	<i>P08</i>
<i>I. 2.Définition des semi-conducteurs</i>	<i>P08</i>
<i>I.3. Structure cristalline</i>	<i>P09</i>
<i>I.4. Systèmes cristallins et réseaux cristallins</i>	<i>P10</i>
<i>I.4.1.Définition d'un solide cristallin</i>	<i>P10</i>
<i>I.4.2.Réseaux de Bravais</i>	<i>P10</i>
<i>I.4.3.Structure cubique à faces centrées (cfc)</i>	<i>p13</i>
<i>I.4.4.La structure « Zinc-blende » ou « sphalérite »</i>	<i>p13</i>
<i>I.4.5.Zones de Brillouin</i>	<i>p13</i>
<i>I.4.6.Les points de haute symétrie</i>	<i>p13</i>
<i>I.4.6.1.Points critiques.</i>	<i>p14</i>
<i>I.4.6.2.Les lignes de haute symétrie</i>	<i>p15</i>
<i>I.5.Notion de bandes d'énergie</i>	<i>p16</i>
<i>I.6. Structure de bande</i>	<i>p17</i>
<i>I.6.1.Gap direct et Gap indirect</i>	<i>p19</i>
<i>I.6.2.Transitions inter bandes</i>	<i>p19</i>
<i>I. 7.Propriétés des semi-conducteurs II-VI</i>	<i>p20</i>
<i>I.7.1.Propriétés structurales</i>	<i>p20</i>
<i>I.7.2.Propriétés physiques du Sulfure de Cadmium CdS</i>	<i>p22</i>
<i>I.8.Types de semi-conducteurs</i>	<i>p23</i>
<i>I.8.1. Semi-conducteur intrinsèque</i>	<i>p23</i>
<i>I.8.2.Semi-conducteurs extrinsèques</i>	<i>p24</i>
<i>I. 8. 2. 1. Semi-conducteur extrinsèque type « n »</i>	<i>p24</i>
<i>I. 8. 2. 2. Semi-conducteur extrinsèque type « p »</i>	<i>p25</i>

I.9. Semi-conducteurs et magnétisme (la spintronique)	p26
I.10. Définition des semi-conducteurs magnétiques dilués	p26
I.11. Familles de semi-conducteurs magnétiques	p27
I.11.1 Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI	p28
I.11.2 Les DMS à base de semi-conducteurs III-V	p28
I.11.3. Les DMS demi – métalliques	p29
I.11.4. Les avantages des DMS s à base de semi-conducteurs III-Vet IIVI.....	p30
I.12. Impuretés magnétiques et Métaux de transition.....	p31
I.13. Conclusion.....	p32
I.14. Référence.....	p33

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	p37
II.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste.....	p38
II.3. Équation de Schrödinger.....	p38
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer 1927.....	p40
II.3.2. Approximation des électrons indépendants de (Hartree).....	p41
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité.....	p42
II.4.1 Equations de Kohn et Sham.....	p43
II.4.2 Résolution de l'échange et de corrélation.....	p45
II.4.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	p45
II.4.2.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	p45
II.4.2.3 L'approximation DFT + U.....	p46
II.4.2.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	p47
II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	P49
II.6. Les méthodes du premier principe.....	p51
II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	p51
II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	p51

II.6.3 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW).....	p53
II.6.4. Les méthodes tout électron (FP-LAPW).....	p53
II.7. Le Code Wien2k.....	p54
II. 8. Conclusion.....	p57
II.9. Référence.....	p58

Chapitre III : Etude des propriétés magnétique, structurelles, optoélectroniques et thermodynamiques de $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$)

III.1. Introduction.....	p66
III.2. Détails de calcul.....	p62
III.3. U_{eff} calculations.....	p65
III.4. Propriétés structurelles.....	p65
III.5. propriétés électroniques et magnétiques.....	p69
III.5.1. propriétés électroniques.....	p69
III.5.1.1. Structures des bandes.....	p69
III.5.1.2. Densité d'état.....	p74
III.5.2. propriétés magnétique.....	p78
III.5.2.1. Couplage d'échange.....	p78
III.5.2.2. Moment magnétique.....	p79
III.6. Propriétés optiques.....	p81
III.6.1. la fonction diélectrique.....	p81
III.6.2. Coefficient d'absorption.....	p85
III.6.3. Réflectivité.....	p86
III.7. Propriétés thermodynamiques.....	p87
III.8. Conclusion.....	p91
III.9. Références.....	p93

Chapitre IV : Propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques et Optiques du composé $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni)

<i>IV.1 Introduction.....</i>	<i>P97</i>
<i>IV.2 Détails de calcul.....</i>	<i>P97</i>
<i>IV.3 Propriétés structurelles.....</i>	<i>P99</i>
<i>IV.4. propriétés électroniques.....</i>	<i>p104</i>
<i>IV.4.1. Structures des bandes.....</i>	<i>p104</i>
<i>IV.4.2. Densité d'état</i>	<i>p108</i>
<i>IV.5. propriétés magnétique.....</i>	<i>p113</i>
<i>IV.5.2.Moment magnétique.....</i>	<i>p113</i>
<i>IV.6. Propriétés optiques.....</i>	<i>p114</i>
<i>IV.6. 1. Fonction Diélectrique et indice de réfraction.....</i>	<i>p114</i>
<i>IV.6. 2. Absorption et Réflectivité.....</i>	<i>p118</i>
<i>IV.6.Conclusion.....</i>	<i>p121</i>
<i>IV.7.Références.....</i>	<i>p122</i>
<i>IV.8.Conclusion général.....</i>	<i>p126</i>

Liste des figures

Figure I.1 : réseaux cristallins et structure cristalline.....	P10
FigureIII.2 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais.....	p11
Figure I.3 : Plan A, B, C dans une maille cfc.....	p12
FigureIII.4 : Sites octaédriques dans la structure cfc. (a) : Site octaédrique central, (b) : Site octaédrique latéral.....	p12
Figure I.5 : Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.....	p13
Figure I.6 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute Symétrie.....	p14
Figure I.7 : les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour Quelques semi- conducteurs.....	p17
Figure. I.8 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.....	p18
Figure I.9 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux.....	p18
Figure I.10 : Représentation schématique d'un S.C à gap direct et d'un S.C à gap indirect.....	p19
Figure I.11 : Transitions inter bandes, a) gap directe, b) gap indirecte.....	p20
Figure I.12 : Maille élémentaires des structures zinc blende et wurtzite.....	p21
Figure I.13 : Différents phénomènes se produisant durant l'interaction lumière Matière	p23
Figure. I.14 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un S.C à gap direct et à gap indirect.....	p24
Figure I.15 : Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur type « n ».....	p25
Figure I.16 : Semi-conducteur extrinsèque type « p ».....	p25
Figure I.17 : Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur type « p ».....	p26
Figure I.18 : Les trois types de semi-conducteurs.....	p27

Figure I.19: Courbe schématique de la DOS pour un matériau demi-métallique ferromagnétique. Dans ce cas, le gap se produit dans la DOS des spins minoritaires (à gauche).....	P30
Figure II.1 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham « l'indice i représente le nombre de l'itération et α le facteur de mixage ».....	p50
Figure II.2: Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (A_i) et en région interstitielle (B).....	P51
Figure II.3 : Organisation des programmes dans Wien2k.....	p56
Figure III.1 : La structure cristalline de $Cd_{1-x}Co_xS$ avec (a) $x = 0$, (b) $x = 0,0625$, (c) $x = 0,125$ et (d) $x = 0,1875$ super cellule de 32 atomes.....	p68
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenus par la PBE-GGA approximation.....	p71
Figure III.3 : (a) Comparaison de module de compressibilité (B_0) et (b) Paramètre de maille (a_0) en fonction de la concentration en dopant métallique des alliages $Cd_{1-x}Co_xS$	P72
Figure III.4 : Les valeurs de bande interdite calculées avec différentes approximations de $Cd_{1-x}Co_xS$ avec $x = 0,0625, 0,125$ et $0,1875$ en comparaison avec les résultats expérimentaux (toutes les valeurs sont données en eV).....	p75
Figure III.5 : Structure de bande de CdS obtenues par les approximations GGA et TB-mBJGGA.....	p76
Figure III.6: Spin-polarisé structures de bandes du $Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$ obtenues par les approximations (c)GGA, (f) GGA+U et (i) TB-mBJ GGA	p77
Figure III.7: Spin-polarisé structures de bandes du $Cd_{0.875}Co_{0.125}$ obtenues par les approximations (d) GGA, (g) GGA+U et (j) TB-mBJ GGA	P77
Figure III.8: Spin-polarisé structures de bandes du $Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$ obtenues par les approximations (e) GGA, (h) GGA+U et (k) TB-mBJ GGA	p78
Figure III.9: Densités d états totales et la densité d'états partielle pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0$, (b) $x = 0.0625$, (c) $x = 0.125$ et (d) $x = 0.1875$, obtenues par les approximations TB-mBJ GGA	P81
Figure III.10: Partie Réelle de la Fonction Diélectrique du composée $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0, 0625, 0,125$ et $0,1875$) en fonction de l'énergie des photons obtenues par	

<i>l'approximation Tb-mBJ GGA: (a) Spin haut, (b) Spin bas.....</i>	p88
Figure III.11: <i>(a)Partie Imaginaire de la fonction diélectrique du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0, 0,0625, 0,125$ et $0,1875$) en fonction de l'énergie des photons obtenues par l'approximation TB-mBJ GGA : (a) Spin haut, (b) Spin bas</i>	P88
Figure III.12: <i>Coefficient d'Absorption du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0, 0,0625, 0,125$ et $0,1875$) en fonction de l'énergie des photons obtenues par l'approximation Tb-mBJGGA: (a) Spin haut, (b) Spin bas.....</i>	p90
Figure III.13: <i>Variation de Réflectivité du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0, 0,0625, 0,125$ et $0,1875$) en fonction de l'énergie des photons obtenues par l'approximation Tb-mBJGGA: (a) Spin haut, (b) Spin bas.....</i>	p91
Figure III.14: <i>Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température (T en degré °K) pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0,0625, 0,125$, et $0,1875$).....</i>	p92
Figure III.15: <i>Variation de l'entropie en fonction de la température $T(K)$ pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0,0625, 0,125$, et $0,1875$).....</i>	P93
Figure III.16: <i>Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température (T en degré °K) pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0,0625, 0,125$, et $0,1875$).....</i>	P94
Figure IV.1 : <i>Figure III.1 : La structure cristalline de $Cd_{0,9375}TM_{0,0625}S$ avec (a) $TM = Mn$, (b) $TM = Fe$, (c) $TM = Co$ et (d) $TM = Ni$ dans une super cellule de 32 atomes.....</i>	P98
Figure IV.2 : <i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé (a) $Cd_{0,9375}Mn_{0,0625}S$, (b) $Cd_{0,9375}Fe_{0,0625}S$, (c) $Cd_{0,9375}Co_{0,0625}S$, (d) $Cd_{0,9375}Ni_{0,0625}S$.....</i>	p101
Figure IV.3 : <i>Variation du paramètre de réseau a (Å) en fonction du dopant de métal de transition.....</i>	p103
Figure IV.4 : <i>Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de CdS.....</i>	p104
Figure IV.5 : <i>Les structure de bande du $Cd_{0,9375}TM_{0,0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). Calculée par l'approximation TB - mBJ GGA.....</i>	p107
Figure IV.6 : <i>Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de CdS en utilisant l'approximation TB - mBJ GGA.....</i>	p109
Figure IV.7 : <i>Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de CdS du composé (a) $Cd_{0,9375}Mn_{0,0625}S$, (b) $Cd_{0,9375}Fe_{0,0625}S$, (c)</i>	

<i>Cd</i> _{0,9375} <i>Co</i> _{0,0625} <i>S</i> , (d) <i>Cd</i> _{0,9375} <i>Ni</i> _{0,0625} <i>S</i> en utilisant l'approximation TB - mBJ GGA.....	p112
Figure. IV. 8 : Partie réelle de la fonction diélectrique du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.....	p116
Figure. IV.9: Partie imaginaire de la fonction diélectrique du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.....	p117
Figure. IV.10: Indice de Réfraction du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS (a)Spin haut, (b) Spin bas.....	p118
Figure. IV.11: Coefficient d'Absorption du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.....	p120
Figure. IV.12: Réflectivité du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS: (a) Spin haut, (b) Spin bas.....	p120

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Tableau périodique (en gras: éléments II et VI étudiés)..... p09

Tableau I.2 : Différents points de symétrie pour différentes structures..... p16

Tableau I.3: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI..... p21

Tableau I.4: Propriétés physiques du CdS (m_0 est la masse de l'électron libre)..... p22

Tableau I.5: Quelques propriétés physico-chimiques de certains métaux de Transition p31

Tableau III.1: calcul du paramètre d'Hubbard U_{eff} (Ry)..... p65

Tableau III.2: Le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) ainsi que sa première dérivée par rapport à la pression (B') et la différence d'énergie totale calculée ($\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$) des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenus par la PBE-GGA approximation..... p66

Tableau III.3: Calcul des valeurs de gap E_g (eV) des spins minoritaires et des spins majoritaires E_g (eV) pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenues par approximation PBE-GGA, PBE-GGA+U et TB-mBJ GGA p70

Tableau III.4 : Calcul de conduction et valence échange de fission ΔE_c et ΔE_v et les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenues par approximation TB-mBJ GGA p78

Tableau III.5. Calcul du moment magnétique total MT en (μ_B) et Moments magnétiques locaux et dans les sites interstitiels du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ à ($x = 0, 0.0625, 0.125 \text{ et } 0.1875$) obtenues par les approximations (a) PBE-GGA, (b) le PBE-GGA + U et (c) TB-mBJ GGA p80

Tableau III.6 : Valeurs de la fonction diélectrique statique du CdS et $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 6.25\%, 12.5\% \text{ et } 18.75\%$ obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA..... p82

Tableau III.7: Valeurs de l'entropie S (J/mol K) et la température de Debye (θ_D) à température ambiante (300K) et pression nulle (0 GPa) du CdS et $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 6.25\%, 12.5\% \text{ et } 18.75\%$ obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA..... p89

Tableau IV.1 : Les paramètres structuraux calculés tels que les constantes des réseaux (a_0), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') du $Cd_{0,9375} TM_{0,0625} S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). **p102**

Tableau IV.2 : Calcul les valeurs de demi-métal gap E_{HM} (eV) et le gap des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) E_g (eV) pour les composée $Cd_{0,9375} TM_{0,0625} S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). Calculée par l'approximation TB - mBJ GGA..... **p108**

Tableau IV.3 : Calcul du moment magnétique total MT en (μB) et Moments magnétiques locaux et dans les sites interstitiels du composé $Cd_{0,9375} TM_{0,0625} S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). Obtenues par les approximations PBE-GGA et TB-mBJ GGA..... **p113**

Tableau IV.4 : Constantes optiques du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS..... **p116**

—→ *Introduction générale* ←—

Introduction générale

Actuellement beaucoup travaux de recherches dans le domaine des matériaux magnétiques visent à obtenir des semiconducteurs ferromagnétiques (FM) à température ambiante pour les applications en spintroniques et optoélectroniques [1]. Cette approche exploite le spin de l'électron en plus de sa charge pour améliorer les fonctionnalités de la microélectronique. Les dispositifs spintroniques présentent plusieurs avantages par rapport à l'électronique conventionnelle, tels que une vitesse plus élevée et une puissance plus faible, car ils sont basés sur la direction de spin et le couplage de spin [2]. En particulier, les semiconducteurs de type II-VI et III-V dopés aux métaux de transition ont émergé un nouveau type de composés appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (Dilute Magnetic Semiconducteurs) (DMS). Ces matériaux sont les principaux candidats pour le progrès des applications spintroniques, car ils montrent la stabilité de l'état ferromagnétique à des températures plus élevées par rapport à la température ambiante [3, 4] et en raison de leur comportement demi-métallique ferromagnétique [5-7].

Sulfure de cadmium CdS est l'un des systèmes de matériaux les plus connus parmi les semi-conducteurs II-VI et a un grand potentiel d'application dans les cellules solaires, les détecteurs optiques et les dispositifs optoélectroniques [8-9]. En raison de ses propriétés intéressantes : Une large bande interdite (2.42 eV), structure cristalline hexagonale/cubique, photoconductivité élevée, faible résistivité, coefficient d'absorption élevé et indice de réfraction élevé [10]. Le dopage substitutionnel de ces semi-conducteurs avec des ions portant un moment magnétique tel que les métaux de transition (Mn, Co, Cr ...).[11] a faible concentration, au maximum quelques pourcent et très souvent à base de manganèse ou de cobalt, permis de modifier de manière significative les propriétés optiques, électriques et magnétiques dû à la présence de hybridation (p-d) et le couplage spin-spin [12]. Le dopage peut également modifier la forme, la taille et la morphologie structurale [13]. De nombreuses tâches de recherche théoriques et expérimentales ont été effectuées pour trouver des semi-conducteurs dotés de propriétés ferromagnétiques améliorées. Diel et al. [14] constatent que 5% de CdS de type p dopé à Mn ont une température de Curie (TC) de 200 K. Sato et al. [15] ont étudié les effets des dopants (Fe, Co, Ni, V et Cr) sur le ZnS, le ZnSe, le ZnTe et le ZnO et ont confirmé que l'état ferromagnétique est plus favorable en énergie que l'état antiferromagnétique. Alors que Xiao et Wang ont étudié les dopants non magnétiques (B, C,

N et O) dans le CdS et ont confirmé le ferromagnétisme dans ce système [16]. Récemment, Yang et al. [17] ont étudié les interactions de couplage p-d à longue portée dans le CdS dopé au Pd. D'autres travaux ont synthétisés des nano fils CdS dopés (Mn, Zn), et ils ont montré que les composés obtenus ont des comportements ferromagnétiques à température ambiante [18]. Expérimentalement, Kashinath et al. [19] ont observé un ferromagnétisme attendu dans CdS dopé Co synthétisé par une méthode d'irradiation par électrons à haute énergie. Plusieurs travaux de recherche ont été publiés sur nanocristaux et nanoparticules de CdS dopés au Co pour montrer l'intérêt expérimental de ces composés pour leurs utilisations dans de nombreuses applications [20-21]. Récemment, plusieurs travaux de recherches théoriques ont été menées sur une grande variété de concentrations élevées de blende DMS dopée par des matériaux de transitions $Cd_{1-x}Mn_xS$ [22], $Cd_{1-x}Cr_xS$ [23], $Cd_{1-x}Co_xS$ [24], $Cd_{1-x}Fe_xS$ [25], et $Cd_{1-x}Ni_xS$ [26]. Pour prédire que le dopage par Co conduit à un composé de caractère demi-métal (HM).

Dans ce travail de thèse nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques, thermodynamique et optoélectroniques dans la phase zinc blende des alliages $Cd_{1-x}TM_xS$ dans une super cellule CdS 1_2_2 en utilisant la théorie de la fonction de densité polarisée en spin, dans le cadre de l'approximation de gradient généralisée (PBE) GGA, (PBE) GGA + U et la méthode de Becke-Johnson. (TB-mBJ). Le but de cette recherche est de développer des matériaux ayant à la fois des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques qui répondent directement aux objectifs industriels, et de montrer le rôle et l'effet du métal de transition (TM) sur les propriétés électroniques, magnétiques et optoélectroniques du composé $Cd_{1-x}TM_xS$, afin de fournir des données de référence pour les expérimentateurs et en plus de découvrir leurs potentielles applications technologiques. Le choix des matériaux de transition ($TM = Mn, Fe, Co \text{ and } Ni$) est dans le but de comparer nos résultats avec les études expérimentales décrites ci-dessus. Ce manuscrit est organisé en plus d'une introduction générale en quatre chapitres et une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats :

- **Le premier chapitre :** est consacré à un rappel sur les propriétés des semi-conducteurs II-VI qui sont la base de notre étude, en particulier le composé de Sulfure de Cadmium CdS un aperçu sur les métaux de transitions.

- **Le deuxième chapitre :** expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, tout en donnant un aperçu général de la théorie sur laquelle nous avons basé

dans nos calculs prédictifs. Dans ce chapitre, nous avons détaillé les méthodes basées sur la DFT, ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [27, 28], et une description du code de calcul Wien2k qui nous a permis de simuler les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques de nos composés.

- **Le troisième chapitre :** regroupe les résultats obtenus par ce calcul sur l'effet de l'influence de la concentration du dopant Co sur les propriétés magnétique, structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ pour différentes valeurs de ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$).
- **Le quatrième chapitre :** ce chapitre est réservé à l'étude de l'effet du dopage du composé $Cd_{1-x}TM_xS$ par matériau de transition (TM) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques ($TM = Mn, Fe, Co \text{ et } Ni \text{ avec } x = 0.0625$).

Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel des résultats obtenus lors de ce travail de thèse, et les perspectives envisagées.

References

- [1] Lewicki, A.I. Schindler, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz, in: M. Jain (Ed.), *Diluted Magnetic Semiconductors*, World Scientific Publishing Co. Pvt. Ltd., Singapore, (1991) 410–460.
- [2] Y.B. Yu, S.M. Thompson: *Spintronic materials and technology*. (eds.) Taylor & Francis, Boca Raton (2007).
- [3] K. Sato, H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, (2001) 485–487
- [4] S.Y. Wu, H.X. Liu, L. Gu, R.K. Singh, L. Budd, M. van Schilfhaarde, M.R. Mc Cartney, D.J. Smith, N. Newman: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3047
- [5] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, D. Mesri, H. Aourag: *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, (2013) 515
- [6] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, Dahmane, F. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki: *Eur. Phys. J. B* 88 (2015) 93
- [7] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tadjer: *J. Comput. Electron.* 16, (2017) 542–547
- [8] R. Tenne, V. M. Nabutovsky, E. Lifshitz, A. F. Francis, *Solid State Communications* 82 (1992) 651–654
- [9] B. Su, K. L. Choy, *Thin solid Films* 102 (2000) 361–362.
- [10] M. A. Kamran, R. Liu, L. J. Shi, B. Zou, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 17777-17785.
- [11] W. Wondmagegn, I. Mejia, A. Salas-Villasenor, H. Stiegler, M. Quevedo-Lopez, R. Pieper, and B. Gnade, *CdS - Microelectronic Engineering*, 157 (2016) 64-70.
- [12] E. A. Kozlova, D. V. Markovskaya, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, E. Yu. Gerasimov, T. V. Perevalov. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(2014)18758-18769.
- [13] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, *Nature.* 421 (2003) 241–245.

- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Physical Review B* 63 (2001) 195-205.
- [15] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semi cond. Sci. Technol.* 17 (2002) 367–376.
- [16] W. Xiao, L.L. Wang, *Phys. Status Solidi B* 251 (2014) 1257–1264.
- [17] Z. Yang, D. Gao, Z. Zhu, J. Zhang, Z. Shi, Z. Zhang, D. Xue, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–9.
- [18] D. S. Kim, Y. J. Cho, J. Park, J. Yoon, Y. Jo, M. H. Jung, *Journal of Physical Chemistry C* 111(2007)10861–10868.
- [19] Kashinath A. Bogle, Saurabh Ghosh, Sanjay D. Dhole, Vasant N. Bhoraskar, Lian-feng Fu, Miao-fang Chi, Nigel D. Browning, Darshan Kundaliya, Gour P. Das, and Satischandra B. Ogale. *Chemical Materials*, 20 (2008) 440-446.
- [20] L. Saravanan, A. Pandurangan, R. Jayavel, *Journal of Nanopart Res.* 13(4) (2011) 1621-1628.
- [21] Tingtinghu, Mingzhe Zhang, Sidong Wang, Guangliang Cui, Shishuai Sun, *Cryst Eng Comm.* 13 (2011) 5646-5649
- [22] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, *Journal of Physical Chemistry ,A* 113 (2009) 6022-6027.
- [23] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, Ali Hussain Reshak, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14 (2010) 1-6
- [24] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 3214-3222.
- [25] Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 1040-1045.
- [26] W. Benstaali, S. Bentata, H.A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, *Journal of Materials Science in Semiconductor Processing* 17(2014)53–58
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev.* 136, (1964) 864–871
- [28] W. Kohn, L. Sham, *J. Phys. Rev.* 140, (1965) 1133–1138

Chapitre I

————→ ***Généralités sur les semi-conducteurs*** ←————

II-VI

I.1 Introduction

La croissance phénoménale de l'industrie des semi-conducteurs a entraîné une augmentation progressive de la recherche sur les différents matériaux afin d'obtenir le meilleur, le plus performant et le plus fiable des semi-conducteurs pour les différentes applications. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs non seulement de à développer le côté théorique mais également la partie expérimentale sur ces matériaux. Ce chapitre regroupe les notions et certains principes de base jugés nécessaires à la compréhension de ce manuscrit de sur les propriétés des semi-conducteurs en général et l'alliage II-VI en particulier.

I. 2. Définition des semi-conducteurs

La désignation de certains matériaux sous le terme semi-conducteurs (S.C) provient de leurs conductivités électriques qui sont intermédiaires entre celles des conducteurs ($\sim 10^6$ $(\Omega.cm)^{-1}$) et celles des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14}$ $(\Omega.cm)^{-1}$). Cette variation de la conductivité est due dans une grande proportion à l'effet de la température, de l'éclairement ou à la présence d'impuretés (dopage et défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification de Mendeleïev tels que le Silicium (Si) ou le Germanium (Ge) mais aussi des éléments composés à partir des colonnes (III) et (V) tels que le (GaAs) ou le (GaN) ou des éléments composés à partir des colonnes (II) et (VI) tels que le (ZnSe) ou le (CdS). Notre étude dans ce travail concerne les composés II-VI présentes en gras dans le tableau 1.1, à l'exception des composés HgX, ces matériaux sont des isolants à basse température (à 300K)

Tableau I.1 Tableau périodique (en gras: éléments II et VI)

<i>IA-B</i>	<i>IIA-B</i>	<i>IIIB</i>	<i>IVB</i>	<i>VB</i>	<i>VIB</i>	<i>VIIB</i>
<i>Li</i> ³	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	<i>S</i> ¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	<i>Zn</i> ³⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	<i>Se</i> ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	<i>Cd</i> ⁴⁸	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	<i>Hg</i> ⁸⁰	<i>Tl</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵

Les atomes de la colonne II ne possèdent que deux électrons de valence sur leur dernière orbitale s alors que les orbitales s et p de l'atome VI possèdent six électrons. La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'atome VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [1]. La liaison II-VI est donc iono-covalente contrairement à la liaison IV-IV (Si, Ge) qui est purement covalente. Cette iconicité va conférer aux matériaux II-VI leurs propriétés remarquables, pour les propriétés optiques (large bande interdite, fortes interactions coulombiennes) et des propriétés moins bonnes (faible rigidité)

I. 3. Structure cristalline

Suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée, la matière condensée peut prendre deux états solides différents: état cristallin ou état amorphe. La principale différence entre eux se situe au niveau de la structure du matériau. En effet, tandis que les atomes de la cellule cristalline sont très organisés, formant un réseau homogène, ceux de la cellule amorphe sont disposés d'une manière aléatoire dans la structure, formant ainsi un réseau hétérogène ou désordonné. En outre, les solides cristallisés peuvent former des monocristaux ou des poly-cristaux. La différence entre ces deux formes réside, essentiellement, sur la taille des cristaux de l'intérieur de chacune de ses structures qui génère à son tour, des caractéristiques électriques différentes, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

I. 4. Systèmes cristallins et réseaux cristallins

I. 4.1. Définition d'un solide cristallin

Un solide est dit cristallin (par opposition à un solide amorphe) lorsque l'arrangement de ses constituants est ordonné. A l'échelle microscopique, la répétition tridimensionnelle de son motif est triplement périodique (Figure I.1). Sa description théorique, tant dans un état d'équilibre que sous l'influence de perturbations externes, implique l'utilisation de la mécanique quantique appliquée aux mouvements des noyaux comme à ceux des électrons.

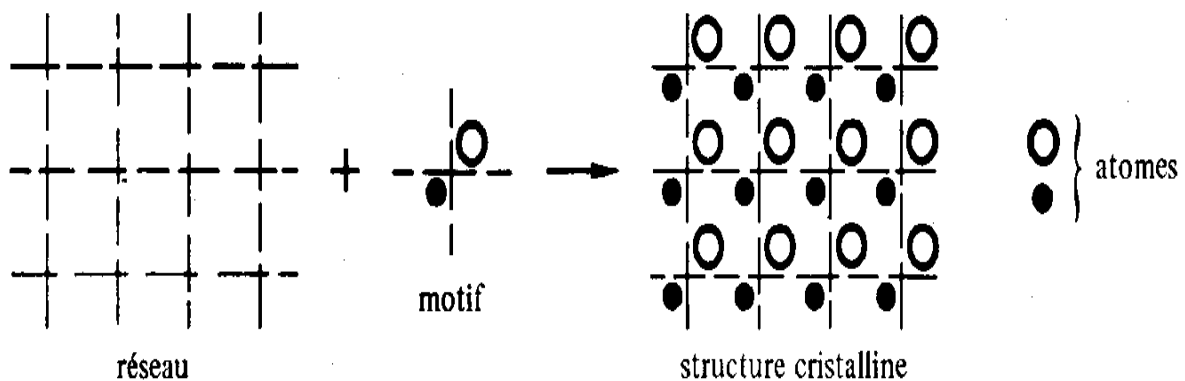


Figure I.1 : réseaux cristallins et structure cristalline

I. 4.2 Réseaux de Bravais

Un cristal peut être représenté à partir d'une cellule de base qui répétée périodiquement, forme le réseau cristallin. Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de 7 mailles élémentaires qui définissent 7 systèmes cristallins. Selon que la maille élémentaire soit simple ou multiple, et à partir de ces 7 systèmes cristallins, on définit les 14 réseaux de Bravais [2]. Ces différents réseaux sont illustrés sur la figure I.2:

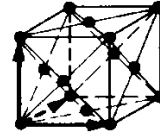
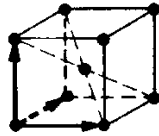
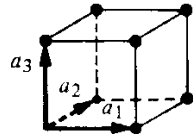
Systèmes cristallins

Réseaux de Bravais

Cubique

$$a_1 = a_2 = a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



Cubique simple (CS)

Cubique centré (CC)

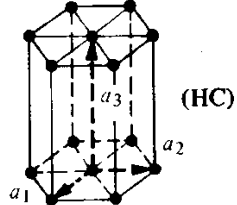
Cubique à faces centrées (CFC)

Hexagonal

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$$

$$\alpha_3 = 120^\circ$$

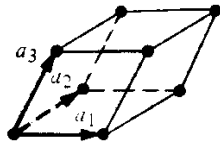


(HC)

Rhomboédrique

$$a_1 = a_2 = a_3$$

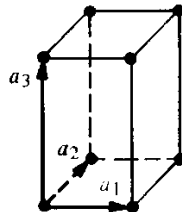
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$$



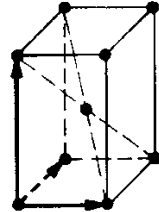
Tétragonal ou quadratique

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



Tétragonal simple

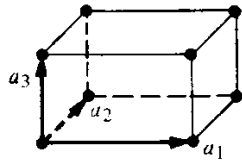


Tétragonal centré

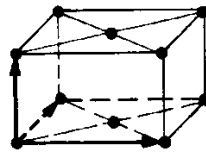
Orthorhombique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

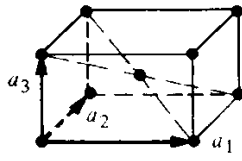
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$$



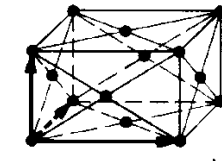
Orthorhombique simple



Orthorhombique à bases centrées



Orthorhombique centré

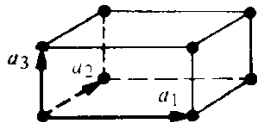


Orthorhombique à faces centrées

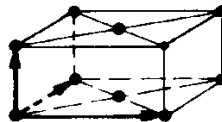
Monoclinique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$$



Monoclinique simple



Monoclinique à bases centrées

Triclinique

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

$$\alpha \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$$

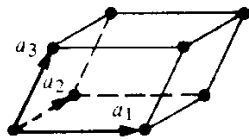
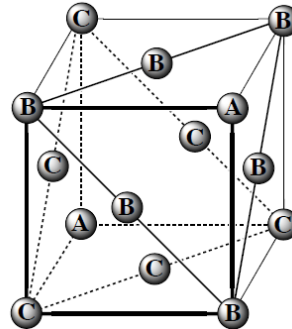


Figure VI-2 : Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

I. 4.3 Structure cubique à faces centrées (cfc)

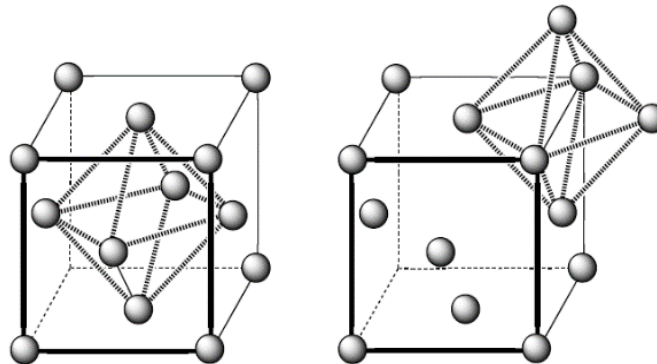
La structure cfc. résulte d'un empilement infini de plans A, B et C qui ne correspondent pas aux faces de la maille cubique, mais sont disposés selon les diagonales du cube (Figure I-3 ci-contre).

Figure I-3: Plan A, B, C dans une maille cfc.



Les caractéristiques d'une maille cfc. :

- Population : 4 atomes/maille
($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$),
- Coordinence : 12,
- Compacité : Volume _ atomes/ Volume _ maille ; $C_{(cfc)} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$
- Sites



- cristallographiques : La maille cfc comporte deux types de sites : octaédriques et tétraédriques (Figure I.4). Les sites octaédriques sont positionnés au centre (1 site) et sur les arêtes de la maille (4 sites = $12/4$).

Figure I.4: Sites octaédriques dans la structure cfc.

(a) : Site octaédrique central,

(b) : Site octaédrique latéral

I. 4. 4. La structure « Zinc-blende » ou « sphalérite »

La plupart des matériaux III-V ou II-VI cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure suivante (Figure. I.5 b). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.) (Figure. I.5.a), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (c.f.c), l'un d'éléments III ou II et l'autre d'éléments V ou VI, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale. Ainsi la maille comporte deux types d'atomes différents [3].

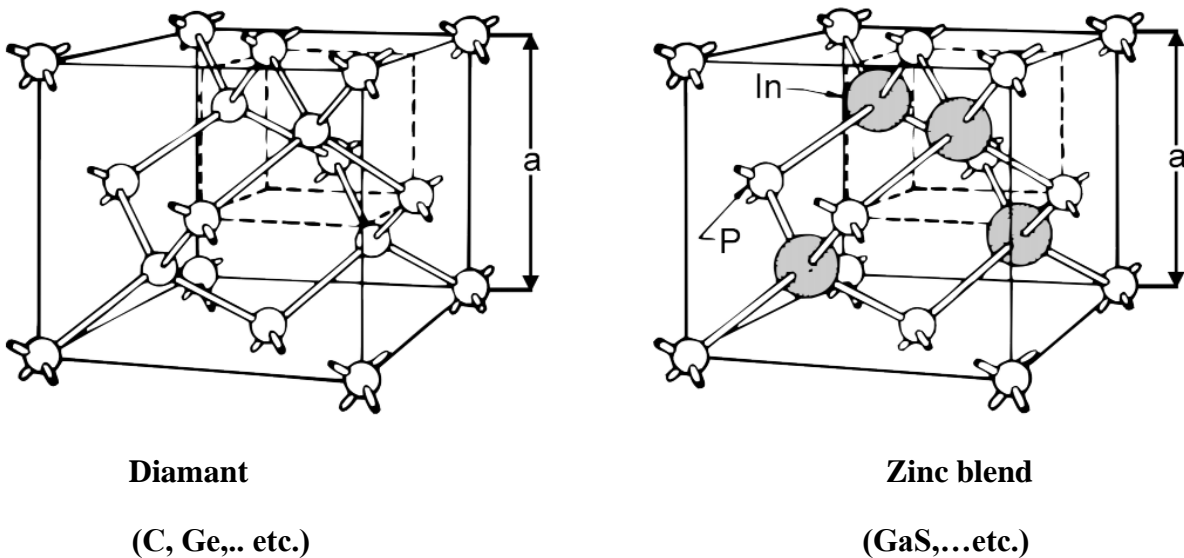


Figure I. 5 : Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

I. 4. 5. Zones de Brillouin

L'espace réciproque associé au cristal est partitionné en régions appelées : Zones de Brillouin. Il en existe une infinité. Elles peuvent être définies à l'aide des plans de Bragg qui sont les plans médiateurs de l'ensemble des vecteurs formés par des combinaisons linéaires des vecteurs du réseau réciproque. Les zones de Brillouin ont une importance particulière en physique des semi-conducteurs puisqu'elles correspondent à leurs bandes d'énergies. La première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont les plus proches d'un point G_0 du réseau réciproque (généralement $G_0 = (0, 0, 0)$). L'importance de cette

première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [4]. Sur la figure ci-dessous (Figure. I.6), on présente la première zone de Brillouin d'un cristal c.f.c.

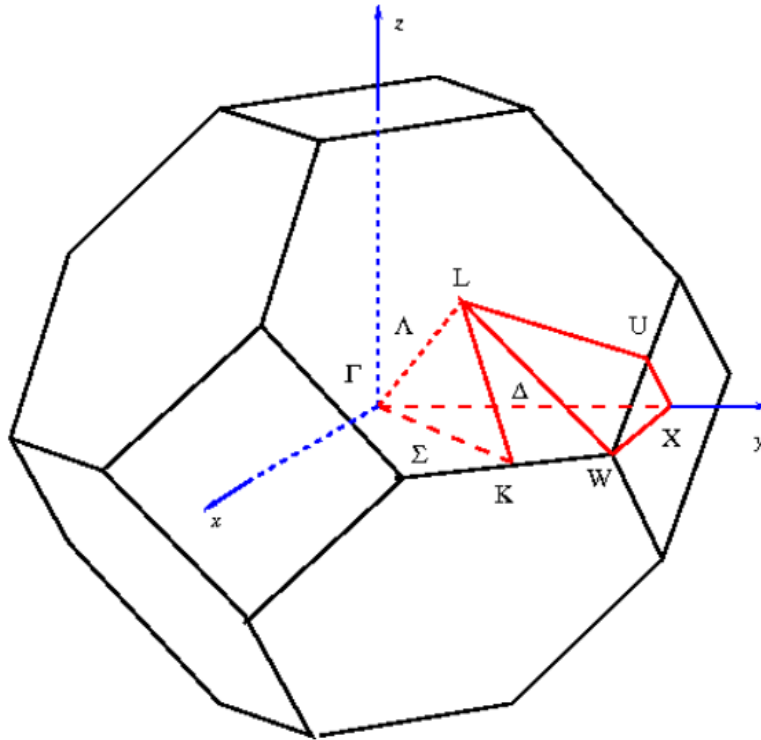


Figure I.6 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute Symétrie [4].

I.4.6. Les points de haute symétrie

I.4.6.1. Points critiques

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $K_{\Gamma}(0,0,0)$

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes

k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$\mathbf{K}_x = \frac{2\pi}{a} (\mp 0, 0, 0) \quad (\text{I.1})$$

$$\mathbf{K}_y = \frac{2\pi}{a} (0, \mp 1, 0) \quad (\text{I.2})$$

$$\mathbf{K}_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \mp 1) \quad (\text{I.3})$$

L : Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$\mathbf{K}_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \quad (\text{I.4})$$

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$\mathbf{K}_w = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1 \right) \quad (\text{I.5})$$

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées

$$\mathbf{K}_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1 \right) \quad (\text{I.6})$$

I.4.6.2. Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

(Tableau I.2). Regroupé tous ces points qui sont liés par des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Ces descriptions sont utilisées lors de la détermination des propriétés électroniques d'un solide, notamment les diagrammes de bandes électroniques [5].

Tableau I .2 Différents points de symétrie pour différentes structures.

Symbole et Description.	Structure
Γ Centre de la zone de Brillouin	
M Milieu d'une arête R Sommet X Centre d'une face	Cubique simple
K : Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales L : Centre d'une face Hexagonale U : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée W : Sommet X : Centre d'une face carrée	Cubique à faces centrées
A : Centre d'une face hexagonale H : Sommet K : Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaire L : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire M : Centre d'une face rectangulaire	Hexagonal

I. 5. Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites [6]. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (figure I.7).

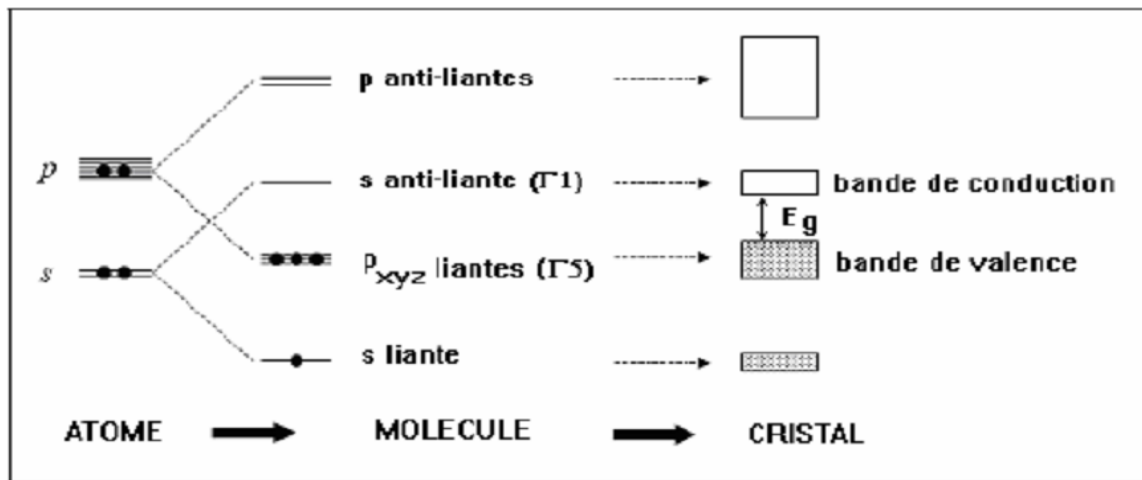


Figure I.7 : les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour Quelques semi- conducteurs.

I.6. Structure de bande

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [7]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales $P_{X,Y,Z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s anti liante de symétrie Γ_1 plus élevée.. Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie (gap). Du couplage, maintenant, entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti liantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite (band gap) Pour les composés binaires II-VI, la prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées (Figure. I.15). Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_{so} (spin-orbite). Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) [8].

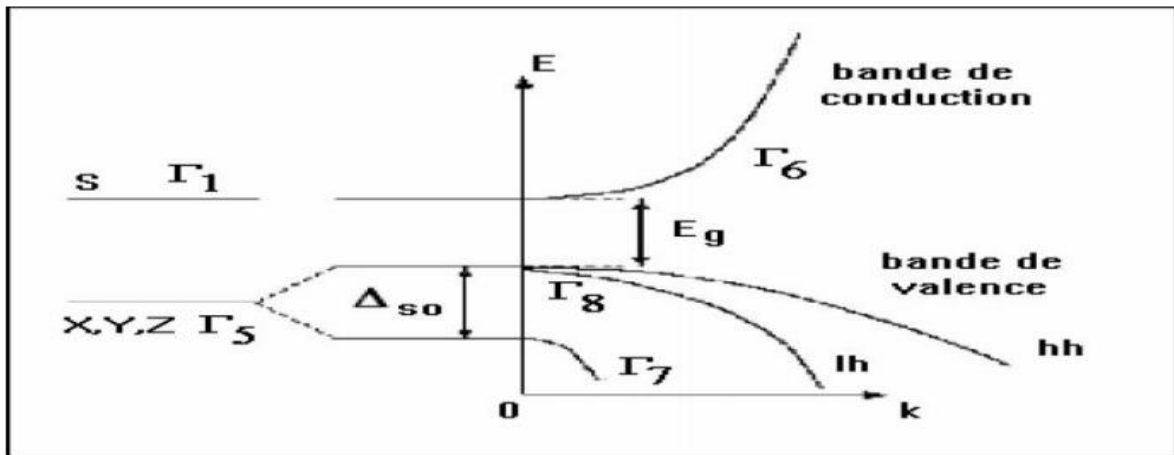


Figure. I. 8 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

Les semi-conducteurs à l'état massif sont des matériaux à structure cristalline. L'interaction des électrons de valence est à l'origine de la formation des liaisons dites de covalence. Celles-ci assurent la cohésion des atomes dans le cristal et les états énergétiques se présentent en bandes d'énergie (Figure I.9). Dans cette situation, les états de conduction et de valence sont séparés par une bande interdite dite (gap) de largeur E_g ($E_g = E_c - E_v$), où les états ne sont pas permis. La structure en bandes des semi-conducteurs est comparée à celles d'isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie présenté sur la figure I.9.

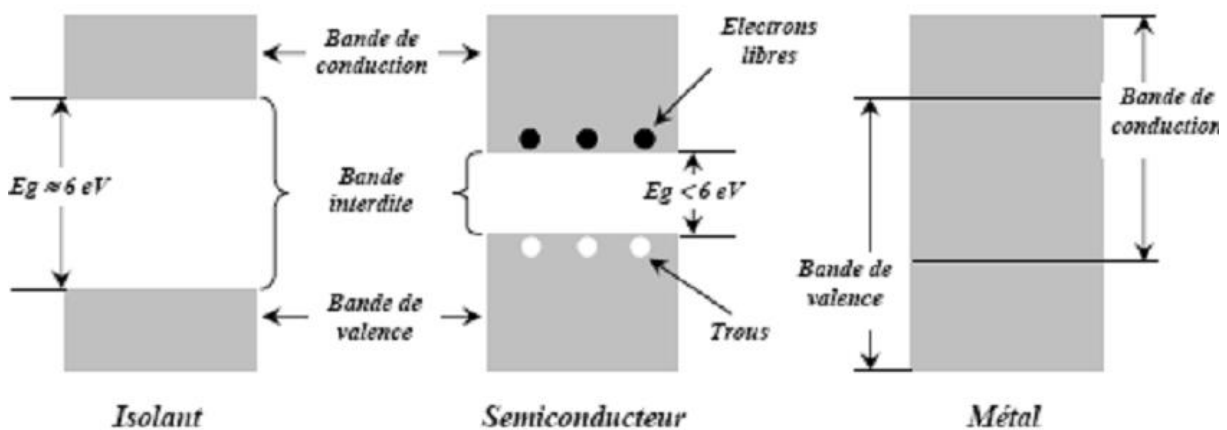


Figure I.9 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux.

I. 6. 1. Gap direct et Gap indirect

On parle de gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent sur le même vecteur d'onde k . Dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions étant directes. Ce qui n'est pas le cas pour le gap indirect. Du coup les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques, comme exemple le silicium cristallin [9]. (Figure. I. 10).

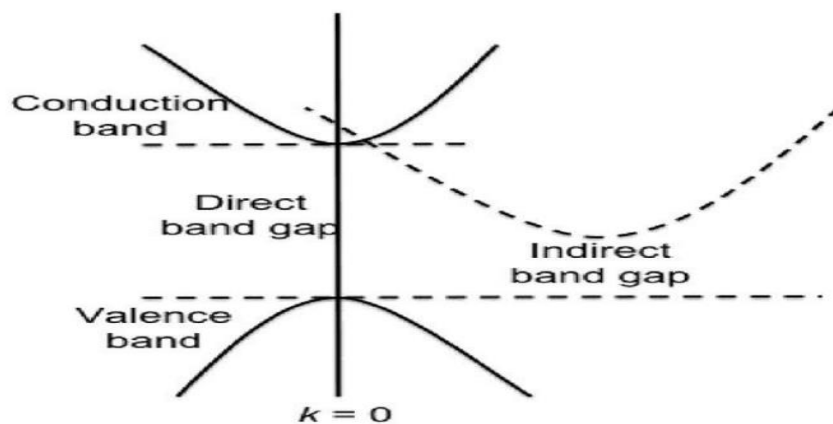


Figure. I. 10 : Représentation schématique d'un S.C à gap direct et d'un S.C à gap indirect [10].

I.6.2. Transitions inter-bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bandes sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [10] :

a- les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{K} que le maximum de la bande de valence (figure I.11.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{K} , car le photon absorbé a un très

petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

b- les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable. Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde \vec{K} ; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$K(\text{Photon}) = K_c + K_{\sim 0} \quad (I.7)$$

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar \Omega) \text{ ou} \quad (I.8)$$

$$h\nu_a + E_p = E_g \text{ (absorption de phonon)} \quad (I.9)$$

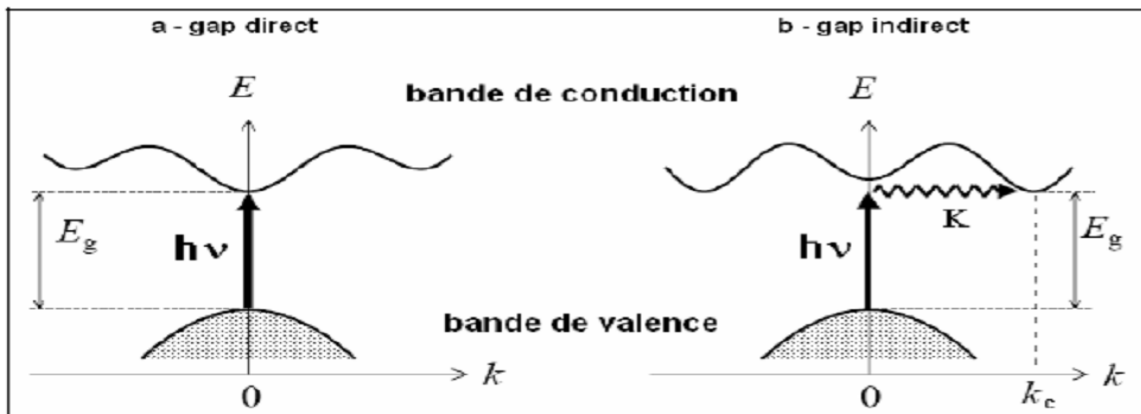


Figure I.11: Transitions inter bandes, a) gap directe, b) gap indirecte

I. 7. Propriétés des semi-conducteurs II-VI

I. 7. 1. Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende et /ou wurtzite. Toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes et sont stables à température ambiante [11]. La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) par la séquence d'empilement descouches d'atomes. Les paramètres cristallographiques de certains semi-conducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau I.3.

Tableau. I. 3: Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI [11].

Composé	Paramètres de maille	
	Zinc-blende	Wurtzite
	$a(\text{Å})$	$a(\text{Å})$ $c(\text{Å})$
ZnO	4.871	3.249 5.206
ZnS	5.414	3.823 6.25
ZnSe	5.573	3.886 6.625
ZnTe	6.101	4.314 7.044
CdS	5.832	4.135 6.749
CdSe	6.050	4.300 6.007
CdTe	6.482	4.583 7.484

Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs, alors que le HgA est un semi-métal. Si on limitera l'étude aux composés à base de Zn, la structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (La couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB... comme le montre la figure I.12.

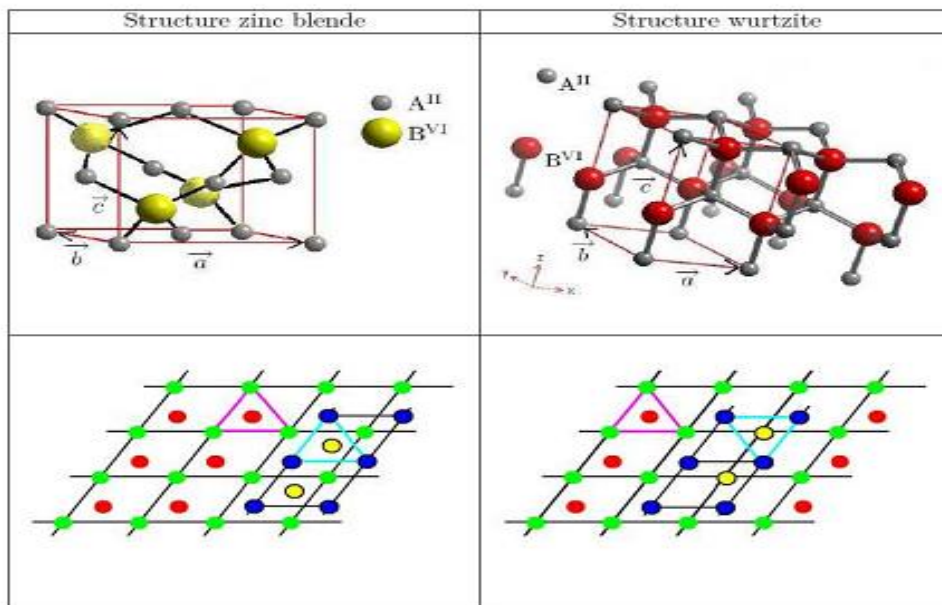


Figure. I.12. Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c . A gauche: empilement des couches ABCA dans la direction $[111]$ correspondant à une structure zinc blende. Adroite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure wurtzite.

I. 7. 2. Propriétés physiques du sulfure de cadmium CdS

Parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI, le sulfure de cadmium (CdS), que nous avons étudié dans ce travail de thèse, ce composé est l'un des matériaux les plus étudiés et les plus importants, car il a beaucoup d'applications potentielles pour les diodes électroluminescentes, les cellules solaires et l'optoélectronique [12]. Il possède une large bande interdite directe de 2.5 eV qui le rend un candidat primordial pour les lasers verts, les photoconducteurs, et les transistors à film mince [13]. Le sulfure de cadmium se cristallise dans deux types de structures: la structure cubique zinc blende (sphalérite) et la structure wurtzite. Le tableau I.4 résume quelques propriétés spécifiques du CdS dans ses deux structures.

Tableau I.4. Propriétés physiques du CdS (m_0 est la masse de l'électron libre)

Propriétés	Structure CdS	
	Zinc blende	Wurtzite
Paramètres de maille (nm) [24]	$a_0=0.582$	$a_0=0.4135$ $c_0=0.664$
Densité (g/cm ³) [25]	4.87	4.82
Phase stable [24]		
Gap (eV) [24, 25]	2.50 (direct)	2.50 (direct)
Point de fusion (°c) [24, 25]	-	1750
Indice de réfraction [25]		2.506 2.529
Constante diélectrique statique ϵ_0 [26]	9.3	
Constante diélectrique optique ϵ_∞ [27]	6.3	
Masse effective de l'électron m^*/m_0 [25]	0.19	
Masse effective du trou m^*/m_0 [25]	0.8	
Rayon de Bohr (nm) [25]	3	

I. 8. Types de semi-conducteurs

Dans un semi-conducteur, il existe deux types de conduction: la conduction par électrons et la conduction par trou. Dans un cristal, lorsque certaines liaisons entre atomes se brisent, les électrons deviennent libres ce qui leur permet de se déplacer. L'emplacement de la liaison brisée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le même sens du champ [14]. On distingue deux principaux types de semi-conducteurs : SC intrinsèque et SC extrinsèque.

I. 8.1. Semi-conducteur intrinsèque

On parle de semi-conducteur intrinsèque lorsque le matériau est pur, c'est-à-dire qu'il ne comporte aucune impureté chimique ou aucun défaut structural. Le comportement électrique du matériau ne dépend donc que de sa structure. A la température 0°K , un semi-conducteur intrinsèque serait un isolant. Si on augmente sa température, l'ionisation thermique va briser des liaisons covalentes, ceci va donc libérer certains électrons qui vont se propager dans le cristal, laissant derrière eux des « trous » (voir Figure. I.13). Cette ionisation thermique produit autant d'électrons que de trous. Ainsi, la concentration en électrons n_i est toujours égale à la concentration en trous p_i .

La création des paires « électron-trou » se fait d'une manière spontanée. Si ce phénomène n'était pas limité, le nombre de porteurs de charge libres ne cesserait d'augmenter. Mais en pratique, on observe un équilibre qui est dû au phénomène de recombinaison. En effet, lorsqu'un électron libre rencontre un site vacant (un trou), il peut être attrapé dans celui-ci. En conséquence, on obtient un équilibre thermique.

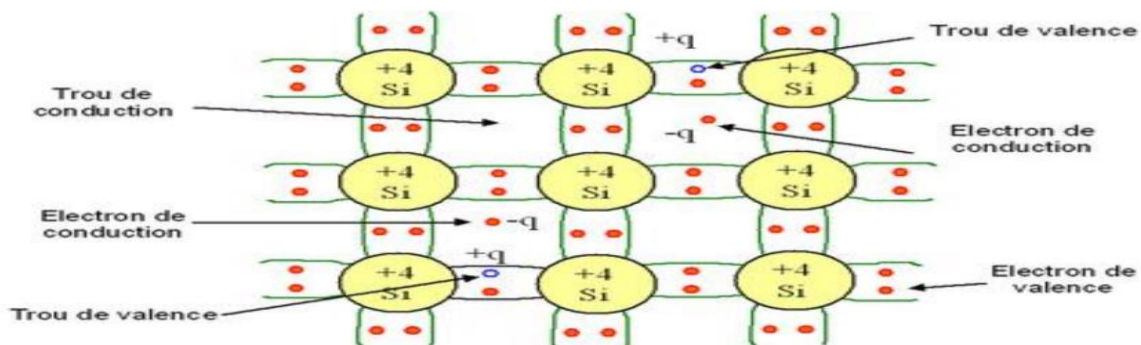


Figure. I.13 : Création d'une paire électron-trou par rupture d'une liaison de covalence sous l'effet de la température.

I. 8. 2. Semi-conducteurs extrinsèques

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur intrinsèque conduit à une modification du nombre de ses porteurs libres. De ce fait, un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui donnant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, circuits intégrés etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...). Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques [15] :

I. 8. 2. 1. Semi-conducteur extrinsèque type « n »

On obtient un semi-conducteur extrinsèque de type «n», lorsqu'en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge avec des atomes pentavalents (possédant 5 électrons dans leurs couche de valence: antimoine, phosphore, arsenic...). L'atome pentavalent peut mettre quatre de ses électrons de valence en liaison covalente avec les atomes tétravalents voisins, il lui reste donc un électron excédentaire (voir Figure. I.14). Cet électron peut se déplacer et participer à la conduction. On dit que les impuretés utilisées sont des donneurs (d'électrons). A la place de cet électron, un trou se crée (chargé positivement) qui n'est cependant pas un trou libre. En effet, l'énergie acquise par l'atome n'est pas assez importante pour capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc pas se propager. Le dopage par des atomes donneurs va donc favoriser la conduction par électrons libres au détriment de la conduction par trous. On dit que les électrons constituent les porteurs majoritaires. Comme ils sont porteurs de charge négatives, le semi-conducteur extrinsèque est dit de type « n ».

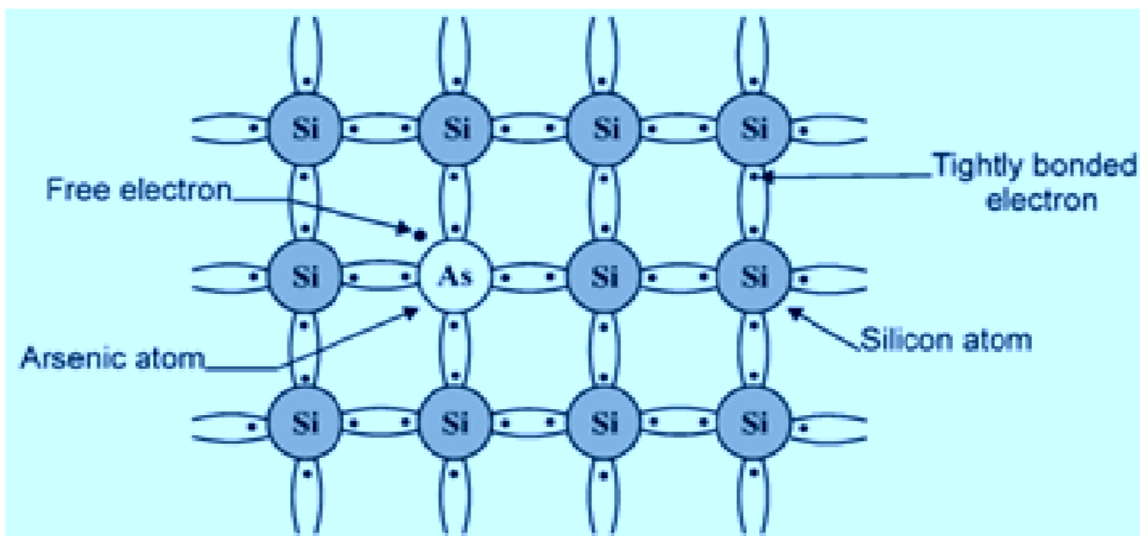


Figure. I.14 : Semi-conducteur extrinsèque type « n » [16].

Sur le plan énergétique, les atomes donneurs introduisent un niveau d'énergie juste au dessous de la bande de conduction (voir Fig. I.15). Pour les températures supérieures à 0°K, les atomes pentavalents sont ionisés ce qui revient à faire passer l'électron du niveau donneur à la bande de conduction. La concentration de donneurs sera donc supérieure à la concentration d'accepteurs ($N_d > N_a$).

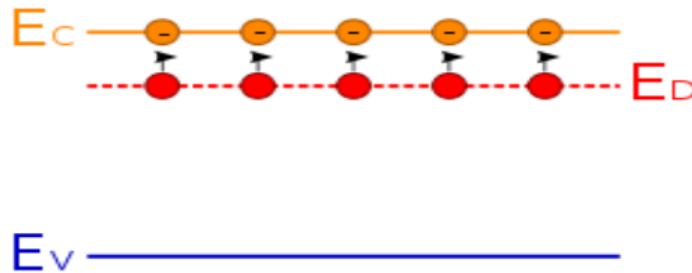


Figure. I.15: Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur de type « n »

I. 8. 2. 2. Semi-conducteur extrinsèque type « p »

Un semi-conducteur extrinsèque de type «p» est obtenu en dopant les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge avec des atomes trivalents (possédant 3 électrons dans leurs couche de valence: bore, aluminium, gallium, indium...) (Figure. I.16). La situation est sensiblement la même que pour le dopage de type «n». Les atomes trivalents mettent en commun leurs 3 électrons avec les 4 atomes du semi-conducteur qui les entourent pour former les liaisons de valence. Ils se retrouvent à la fin avec 7 électrons sur la couche de valence, cette configuration est délicate et aura tendance à capter un électron d'un atome voisin pour compléter sa couche à 8 électrons. A température ambiante tous les atomes du dopant se lient à un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes. Aucun électron libre n'a été créé lors de la formation du trou, les trous sont donc beaucoup plus nombreux que les électrons, ils constituent les porteurs majoritaires et le semi-conducteur est de type P (Figure I.17). La concentration d'accepteurs est supérieure à celle de donneurs ($N_a > N_d$).

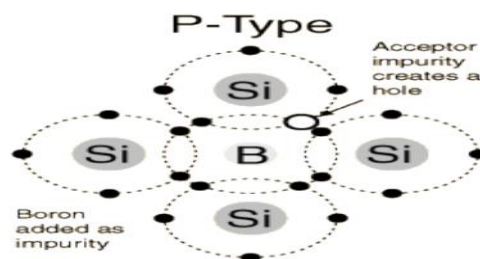


Figure. I.16 : Semi-conducteur extrinsèque de type « p » [17].

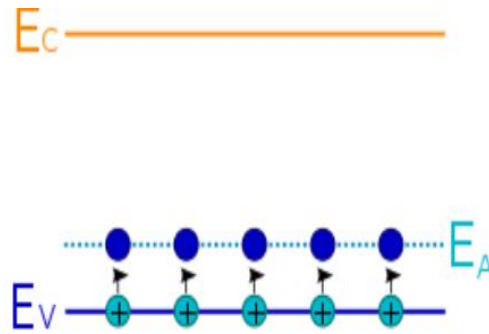


Figure. I.17 : Structure de bandes d'énergie pour un semi-conducteur type « p »

I. 9. Semi-conducteurs et magnétisme (la Spintronique) :

Actuellement, l'électronique classique a commencé à atteindre ses limites au niveau de la miniaturisation. Une activité scientifique prometteuse est apparue permettant d'entrevoir un passage vers une nouvelle gamme de dispositifs capables non seulement d'exploiter la charge de l'électron (ou du trou) mais aussi son spin: c'est la spintronique. Comme son nom l'indique, elle utilise certaines propriétés du spin des électrons pour stocker des informations. L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer profit à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques. L'application la plus répandue de la spintronique est basée sur le phénomène de magnétorésistance géante (GMR) [18,19] utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels. La découverte de ce phénomène a d'ailleurs permis à A. Fert et P. Grünberg d'obtenir le prix Nobel de physique de l'année 2007. Les progrès qu'a connus l'électronique de spin ont été assez lents, en raison de la difficulté d'injecter rentablement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, à cause de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux, mais dès que cela fût possible, une nouvelle famille de nouveaux matériaux magnétiques a pris naissance: ils'agit des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Leur principe est basé sur le fait d'injecter un faible pourcentage (typiquement inférieur à 10%) d'une espèce magnétique dans une matrice semi-conductrice pour rendre le semi-conducteur soit paramagnétique soit ferromagnétique.

I.10. Définition des semi-conducteurs magnétiques dilués :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui combinent les propriétés magnétique et semi-conductrice [20]. Dans la littérature ancienne, ces DMS étaient souvent appelés semi-conducteurs semi-

magnétiques, car ils sont intermédiaires entre les matériaux non magnétiques et magnétiques. Les DMS de type $A_{1-x}M_xB$ sont des composés semi-conducteurs (AB) dans lesquels une fraction (x) des cations est substituée par des impuretés magnétiques (M), introduisant ainsi des propriétés magnétiques dans le semi-conducteur hôte AB. Cela fait une grande différence avec les ferromagnétiques semi-conducteurs, c'est-à-dire les matériaux ferromagnétiques présentant des propriétés de transport de type semi-conducteur, qui sont connus depuis un certain temps. Le grand défi et le but ultime de la recherche dans ce domaine est d'obtenir d'un DMS ferromagnétique à température ambiante, qui peut être intégré dans des hétérostructures semi-conductrices pour des applications électroniques ou optoélectroniques. C'est l'un des problèmes clés pour l'avènement des dispositifs spintroniques [21]. Parmi les principales familles DMS qui sont basés sur semi-conducteurs de type II-V, et dans une moindre mesure les DMS basés sur les semi-conducteurs III-V, avec le manganèse (Mn) comme impureté magnétique [22, 23].

I.11 .Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes, à savoir : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire (Figure I.18).

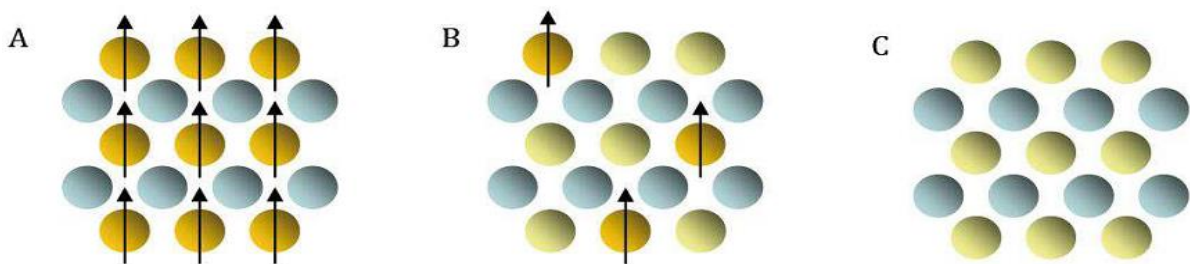


Figure I.18 : Les trois types de semi-conducteurs[24] : (A) un semi-conducteur magnétique, dans lequel un réseau périodique d'éléments magnétiques est présent; (B) un semi-conducteur magnétique dilué, un alliage entre un semi-conducteur non magnétique et un élément magnétique; (C) un semi-conducteur non magnétique, qui ne contient pas d'ions magnétiques.

I.11.1 Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI

Les matériaux DMS à base de II-VI sont considérés comme des semi-conducteurs de type II-VI substitués par les éléments magnétique, par exemple, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe et ZnTe dopés aux de métaux de transition. C'était certainement le groupe de DMS étudié le plus souvent dans le passé, en particulier ceux contenant du manganèse. Ces dernières années, des études impliquant des matériaux qui contiennent d'autres ions de métaux de transition tels que le fer (Fe) et le cobalt (Co), ils ont commencé à devenir de plus en plus intéressants. Cependant, les nouveaux travaux sur ce type de composés apparaissant dans la littérature actuelle est encore plus petit que sur les DMS traditionnels à base de manganèse (Mn). La plupart des études portent sur les DMS basés sur les semi-conducteurs II-VI dilués par le Mn, tels que le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, et le $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, les séléniures et sulfures correspondants [25].Egalement, des nouveaux résultats ont été trouvés sur les DMS à base de II-VI contenant d'autres ions magnétiques de métaux de transition de Fe, Co et Ni, tels que par exemple le $\text{Zn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{Te}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [26], le ZnS Co dopé aux (Co, Ni) [27], le $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ [28], le CdTe dopé par Cr [29].

I.11.2 Les DMS à base de semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs III-V comme le GaAs ont été utilisés dans une grande variété d'équipements électroniques sous la forme de dispositifs électroniques et optoélectroniques, notamment des téléphones cellulaires (transistors hyperfréquences), des disques compacts (lasers semi-conducteurs) et de nombreuses autres applications. L'obstacle majeur de la fabrication de semi-conducteurs magnétiques III-V été la faible solubilité des éléments magnétiques tel que le manganèse (Mn) dans ces composés. Comme les effets magnétiques sont à peu près proportionnels à la concentration des ions magnétiques, on ne s'attend pas à un changement majeur des propriétés avec une solubilité limitée des impuretés magnétiques. La fabrication de nouveaux DMS à base de semi-conducteurs III-V en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) à basse température a été réalisé en 1989 par une croissance épitaxiale de films uniformes de (In, Mn) As sur des substrats GaAs [30]. Cette découverte a encouragé les chercheurs à étudier les systèmes à base de GaAs [31] et à mener à la croissance réussie du ferromagnétique dans le DMS de (Ga, Mn) As [32].

I.11.3. Les DMS demi-métalliques

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont les principaux candidats pour le développement d'un nouveau type de la technologie spintronique, car ils combinent les propriétés de transport magnétique et les propriétés du semi-conducteur. Dans ces DMS, les ions magnétiques dopants produisent des porteurs polarisés en spin, ce qui entraîne la variation de la densité d'états électroniques des spins majoritaires (up) et de spin minoritaires (down) autour du niveau de Fermi [33]. La polarisation de spin (P) d'un système au niveau de Fermi (E_F) peut être déterminée à partir de l'expression suivante [34].

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \cdot 100 \quad (\text{I. 8})$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états électroniques des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi (E_F), respectivement.

Le concept demi-métallique ferromagnétique a été découvert par de Groot et al. [35], en tant que matériaux présentant un gap dans une direction de spin et une nature métallique dans l'autre direction. Pour un système demi-métallique ferromagnétique polarisé en spin à 100 % ($P = 1$), la densité d'états $N_{\uparrow}(E_F)$ ou $N_{\downarrow}(E_F)$ devrait être nulle au niveau de Fermi, comme indiqué par la figure I-19 [36]. Beaucoup de recherches scientifiques ont attiré d'attention à ce nouveau type de matériau demi-métallique ferromagnétique dans le domaine de développement des dispositifs spintroniques en raison de sa polarisation en spin particulière de 100 % au niveau de Fermi. Cependant, plusieurs classes de matériaux magnétiques dans certains axes de recherches ont été élaboré au cours des deux dernières décennies afin de développer les dispositifs électroniques de traitement de l'information et le stockage des données tels que les disques durs, les mémoires magnétiques à accès aléatoire, les aimants permanents, les capteurs et des actionneurs, les matériaux magnétiques et les dispositifs organiques [37].

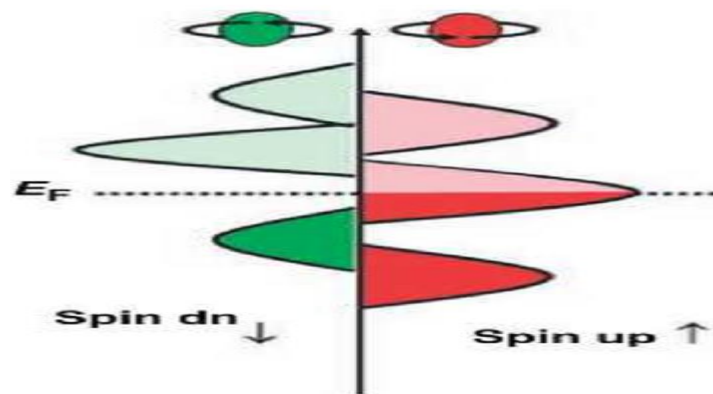


Figure I.19: Courbe schématique de la DOS pour un matériau demi-métallique ferromagnétique. Dans ce cas, le gap se produit dans la DOS des spins minoritaires (à gauche). [36]

I.11.4. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent 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; localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux: ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes:

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting 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.

I. 12. Impuretés magnétiques et Métaux de transition

Pour avoir un DMS on a vu précédemment qu'il fallait injecter des impuretés magnétiques dans un semi-conducteur. Ces impuretés sont souvent des métaux de transition, c'est-à-dire les éléments chimiques couvrant les groupes allant des colonnes III_b à II_b (ou colonnes 3 à 12) dans la classification périodique. Tous ces éléments ont des configurations d'orbitales électroniques similaires, et donc des propriétés chimiques voisines. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisées dans la vie quotidienne (fer, cuivre, zinc ...). Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons et des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines) [38]. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplète. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. Ces métaux de transition peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions et présentent aussi des températures de Curie élevées (>1000°K) et une polarisation de spin relativement importante à la température ambiante ($\approx 40\%$) [39]. Dans le tableau I.5 ci-dessous, on présente quelques propriétés physico-chimiques des métaux de transitions utilisés dans cette thèse.

Tableau. I. 5 : Quelques propriétés physico-chimiques de certains métaux de Transition [40].

Élément	Nombre d'isotopes naturels	Température de fusion/ °C	Température d'ébullition/ °C	Masse volumique/ kg.m ⁻³	Résistivité électrique / $\mu\Omega$.cm ²
<i>Manganèse</i>	<i>1</i>	<i>1244</i>	<i>2060</i>	<i>7430</i>	<i>185</i>
<i>Fer</i>	<i>4</i>	<i>1535</i>	<i>2750</i>	<i>7874</i>	<i>9.71</i>
<i>Cobalt</i>	<i>1</i>	<i>1495</i>	<i>3100</i>	<i>8900</i>	<i>6.24</i>
<i>Nickel</i>	<i>5</i>	<i>1455</i>	<i>2920</i>	<i>8908</i>	<i>6.84</i>

I. 13. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons regroupe les certains principes et différentes notions de base jugées nécessaires à la compréhension de la suite des chapitres de ce manuscrit sur les propriétés des semi-conducteurs et le magnétisme. Nous avons par ailleurs donné un aperçu sur des notions que nous avons largement développés dans notre étude telles que: les principales caractéristiques de composés étudiés CdS, les structures Zinc Blende et Wurtzite, les zones de Brillouin, la Spintronique, les métaux de transitions et les propriétés optiques et magnétiques des matériaux. Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI et leurs applications dans l'électronique de spin sont aussi décrits dans ce chapitre.

I. 14. Référence

- [1] Frank Tinjoux, "Mécanismes de formation des boîtes quantique semi-conductrices, Application aux nano structures II-VI et étude de leurs propriétés optiques», Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, (2003).
- [2] A. Poty, « Etude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz (2011).
- [3] G. Jacopin, « Nano fils de semi-conducteurs à grande énergie de bande interdite pour des applications optoélectroniques », Thèse de Doctorat, Université Paris-sud (2012).
- [4] http://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin
- [5] H. Ibach and H. Lüth, Solid-State Physics, Springer-Verlag (1996)
- [6] M.Labidi « Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires. », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba --Algérie (2011)
- [7] A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [8] F. Rol, « Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble 1 (2007).
- [9] W. Benstaali, S. Bentata, H. A. Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, Journal of Materials Science in Semiconductor Processing ,17(2014)53–58.
- [10] <http://solarwiki.ucdavis.edu>
- [11] P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « Electronique des semi-conducteurs », Ed.Mir Moscow (1978).
- [12] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Mater. Lett. 63 (2009) 1538–1541
- [13] J.C.Lee, N.G.Subramaniam, J. W. Lee, T. W .Kang, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262-909.

- [14] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université, 5ème édition, 107(1984) 817-820
- [15] A. Beiser, « Physique Appliquée : Cours et Problèmes ». Mc GrawHill, Série Schaum (1979).
- [16] <http://electronix2012.blogspot.com/2012/04/extrinsic-semiconductor.html>
- [17] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html>
- [18] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472-2475
- [19] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828-4830
- [20] R.R Galazka, N .Shoichi, and P. H. Keesom, Phys. Rev.22(1980)3344-3355
- [21] J.Cibert, D.Scalbert: Springer, 157(2008)389-431
- [22] E.L. Nagaev.: Phys. Rep. 346, (2001) 387-531
- [23] J. Furdyna: J. Appl. Phys., R64 (1988) 29-64
- [24] H .Ohno: Science, 281, (1998) 951–956
- [25] W.J.M.de Jonge, H.J.M Swagten: J Magn. Magn. Mater. 100, (1991) 322-345
- [26] Q.Mahmood, A.Javed,G. Murtaza, , S.M Alay-e-Abbas: Mater. Chem. Phys. 162 (2015) 831-838
- [27] Z.H. Yin, J.M .Zhang: Phys. Lett. A 380, (2016) 2796–2802
- [28] R.A .Torquato, S.E.Shirsath, R.H.G.A Kiminami, Costa, A.C.F.M.: Ceram. Int. 44, (2018) 4126–4131
- [29] V.D Popovycha, R.Böttgerb, R.Heller, S., Zhou, M.Bester, B. Cieniek, R.Mrocza, R.Lopucki, P.Sagan, M .Kuzma, M.: Nucl. Instrum. Meth. B 419, (2018) 26–31
- [30] P.W. Anderson, H.Hasegawa: Phys. Rev. 100, (1955) 675-681

- [31] J. De Boeck, R. Oosterholt, A.Van Esch, H.Bender, C.Bruynseraede, , C.Van Hoof, G. Borghs: Appl. Phys. Lett. 68, (1996) 2744-2746
- [32] H.Ohno, A.Shen, F.Matsukura, A.Oiwa, A.Endo, S.Katsumoto, Y. Iye: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 363-365
- [33] B.Doumi, A.Mokaddem, M.Ishak-Boushaki., D.Bensaid: Sci. Semicond. Process. 32, (2015) 166-171
- [34] R.J.Soulen Jr, J.M.Byers, M.S.Osofsky, B.Nadgorny, T.Ambrose, S.F.Cheng, P.R.Broussard, C.T.Tanaka, J.Nowak, J.S.Moodera.,, A.Barry, J.M.D.Coey: Science 282, (1998) 85–88
- [35] R.A.de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, K.H.J.Buschow: Phys. Rev. Lett. 50, (1983) 2024-2027
- [36] C.Felser, G.H Fecher, B.Balke: Angew. Chem. Int. Edit. 46, (2007) 668-699
- [37] A.Hirohata, H. Sukegawa, H.Yanagihara, I.Žutić,T.Seki, S.Mizukami, , R.Swaminathan: IEEE T. Magn., 51 (2015) 0800511 -0800522
- [38] M. Sandra, « Etude mécanistique de la biosynthèse des centres [Fe-S] chez Escherichia coli : « Quel rôle pour la protéine SufA ? », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2007).
- [39] N. Brahim, « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués », Thèse de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen(2011).

————→ *Chapitre II* ◀————

Théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)

II.1. Introduction

La description du comportement d'un matériau jouent un rôle plus important dans les applications technologiques, et connu plusieurs tentatives d'explication sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées compte tenu d'outils de calcul pour résoudre ce problème de mécanique quantique. En effet, grâce à la connaissance des propriétés électroniques, il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés structurales, mécaniques, électriques, vibrations, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement et, malheureusement, partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, cela rend la solution directe de l'équation de Schrödinger plus en plus compliqués et difficile à résoudre. Comme affirmé Dirac au 1929 [1], et par conséquent il fallait chercher d'autres formalismes qui essaient de décrire mieux les propriétés d'un système.

Cependant, Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes ab-initio, qui cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: *Density Functional Theory*) [2-3] qui, au cours des 30 dernières années, est devenue de plus en plus la méthode de choix pour résoudre ces problèmes et qui est une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique, (DFT) de Hohenberg et Kohn [3] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [4] et à ses collaborateurs [5].

Dans ce chapitre, nous exposons brièvement les principales méthodes de résolution de ces équations. Dans la suite, nous donnerons plus de détails sur la méthode sur laquelle repose le code Wien2k est utilisé dans ce travail.

II.2. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. 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 de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger.

II.3. Équation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions (Noyaux) lourds de charges positives et les électrons légers de charges négatives. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, cette équation s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Dans cette équation on a :

- \hat{H}_{tot} représente l'opérateur hamiltonien de l'énergie totale d'un système à plusieurs corps;
- la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est une fonction de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, indépendante du temps ;
- E_{tot} représente l'énergie totale du système décrit par $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$;
- $\vec{r} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$: représente l'ensemble des coordonnées des électrons et $\vec{R} = R_1, R_2, \dots, R_N$ l'ensemble des coordonnées des noyaux.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules. (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau).

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes : \hat{T}_e , \hat{T}_N , \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{eN} et \hat{V}_{NN} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des électrons} \quad (\text{II.2a})$$

$$\hat{T}_N(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2 \quad \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux} \quad (\text{II.2b})$$

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron} \quad (\text{II.2c})$$

$$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne d'attraction entre noyau et électron} \quad (\text{II.2d})$$

$$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau} \quad (\text{II.2e})$$

Ainsi, l'Hamiltonien global devient :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. À titre d'exemple, un solide comporte typiquement un nombre de l'ordre de $\sim 10^{25}$ d'électrons de valence qui s'ont mutuellement en

interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'elle puisse être résolue sans envisager des simplifications supplémentaires. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer 1927

Selon Born et Oppenheimer [6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devienne :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{II.4})$$

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

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \hat{T}_N et \hat{V}_{NN} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part. Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en des contributions à une seule particule

en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires doivent être indispensables pour résoudre de façon définitive l'équation de Schrödinger pour des matériaux réels.

II.3.2. Approximation des électrons indépendants de (Hartree)

L'approximation de Hartree [7] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [8] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variation elle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.7})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomiques ($\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry=13.605814 eV.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il

possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme potentiel de l'équation (II.8), $U(r)$, appelé potentiel moyen auto cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.9})$$

Avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.10})$$

Il existe N équations de la forme (II. 8) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité

L'approche de la fonctionnelle de la densité exprime les propriétés de l'état fondamental, telles que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques en termes de densité électronique $\rho(r)$. Les bases de cette théorie ont été formulées par Hohenberg, Kohn et Sham [9]. D'une manière générale, le théorème de Hohenberg et Kohn montre que l'énergie totale d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe quelconque est une fonctionnelle unique de la densité du gaz. On peut donc obtenir l'état fondamental du système en minimisant l'énergie par rapport à la densité. Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Kohn en considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'Hamiltonien est alors :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.11})$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électron-électron. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$ est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$:

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

Où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes de l'énergie. La fonctionnelle $F[\rho]$ est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$, et n'est pas connue de manière exacte. Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r$ représente l'interaction noyau-électron.

Le problème est donc de déterminer $F[\rho]$ qui est exprimé de la façon suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Où :

- $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction,
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'interaction classique de coulomb,
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui décrit toutes les contributions à N -corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree. Ce terme n'est pas connu analytiquement. L'une des méthodes pour résoudre ce problème est d'utiliser la formulation de Kohn-Sham et les approximations de la densité locale (LDA) ou du gradient généralisé (GGA) expliquées ci-dessous.

II.4.1 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham proposent une réécriture de $F[\rho]$ en trois termes [10] :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

Où les deux premiers sont calculables et explicables par des approximations simples et le troisième contient tous les éléments compliqués et difficiles à évaluer. - E_H ou énergie de Hartree est associée à l'auto-interaction de chaque électron et définie par:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' d^3r \quad (\text{II.15})$$

- T_s est le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non interagissant plongés dans un potentiel effectif qui est celui du système réel soit:

$$V_{eff}[\rho] = (V_H + V_{XC} + V_{ext}) [\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.14}$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r})\right]\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.16}$$

La densité d'états s'écrivant alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.17}$$

Où f_i et Φ_i sont respectivement le nombre d'occupation et la valeur propre associés à l'état Φ_i .

Le terme dit d'échange et de corrélation E_{XC} est défini grâce au potentiel associé.

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial n(\mathbf{r})} = (V_{ee} - V_H) [\rho] + (T - T_s)[\rho] \quad \text{II.18}$$

Il est le seul à ne pouvoir être traité exactement. Le terme «échange» provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple deux électrons).

Cette antisymétrie à son tour aboutit à une séparation spatiale entre fonctions d'ondes des électrons de même spin qui contribue à l'énergie du système. De manière générale, les fonctions d'ondes des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons. L'énergie associée est dite de corrélation électronique.

II.4.2 Résolution de l'échange et de corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme V_{XC} .

II.4.2.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(r)]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [11], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon[\rho(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.19})$$

Où $\epsilon[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.20})$$

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

$$E_{XC}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon[\rho \downarrow, \rho \uparrow]d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

II.4.2.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA) [9], en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer 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 et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman

et al. [12]. 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. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [13] :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\mathbf{n}, |\nabla \mathbf{n}|, \dots] d^3\mathbf{r} \equiv \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \varepsilon_X^{hom}(\mathbf{n}) F_{XC}[\mathbf{n}, |\nabla \mathbf{n}|, \dots] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

Où ε_X^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Il existe de très nombreuses formes de F_{XC} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke [14], Perdew et Wang [15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

Bien que l'approximation GGA et ses différentes variantes aient largement montré leur efficacité de calculs, elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap peut atteindre 50% par rapport aux données expérimentales [17-18].

II.4.2.3 L'approximation DFT + U

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces derniers par les approches LSDA et GGA. Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al [19] dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques. Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [19-22]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [19], basée sur un hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = -\frac{U}{2} \sum_{m,m,\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,m,\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} \quad (\text{II.23})$$

Ou $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite. L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [21-22] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.24})$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U-J$).

II.4.2.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [23], a été récemment publiée par Tran et Blaha [24]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k. Tran et Blaha [25] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exact c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [24] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [26-27] et la méthode GW [28-30].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [31] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.25})$$

Où :

$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$ est la densité des électrons.

$t_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité de l'énergie cinétique.

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_\sigma(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.26})$$

$U_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [31] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_σ dans l'équation (II.26) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2 \rho_\sigma(\mathbf{r})$ et $t_\sigma(\mathbf{r})$; tandis que le terme $b_\sigma(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r}) e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.27})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II.25), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}$ [25] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.28})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et

V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.25) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA :

$$U_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.29})$$

(Quelle que soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(\mathbf{r})$, qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [4] ($U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) \simeq U_{x,\sigma}^{Slater}(\mathbf{r})$). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.25) (sans $(3c-2)$) se réduit en $\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}}$ Pour une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [28] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnels hybrides crantés (Screened Hybrid Functional, HSE) [32], Tran et Blaha [25] ont utilisé l'équation II.25 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.25 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II. 5. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrite sous la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.30})$$

Où les $\phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent

illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_j = 0 \quad (\text{II.31})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.32})$$

Où : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

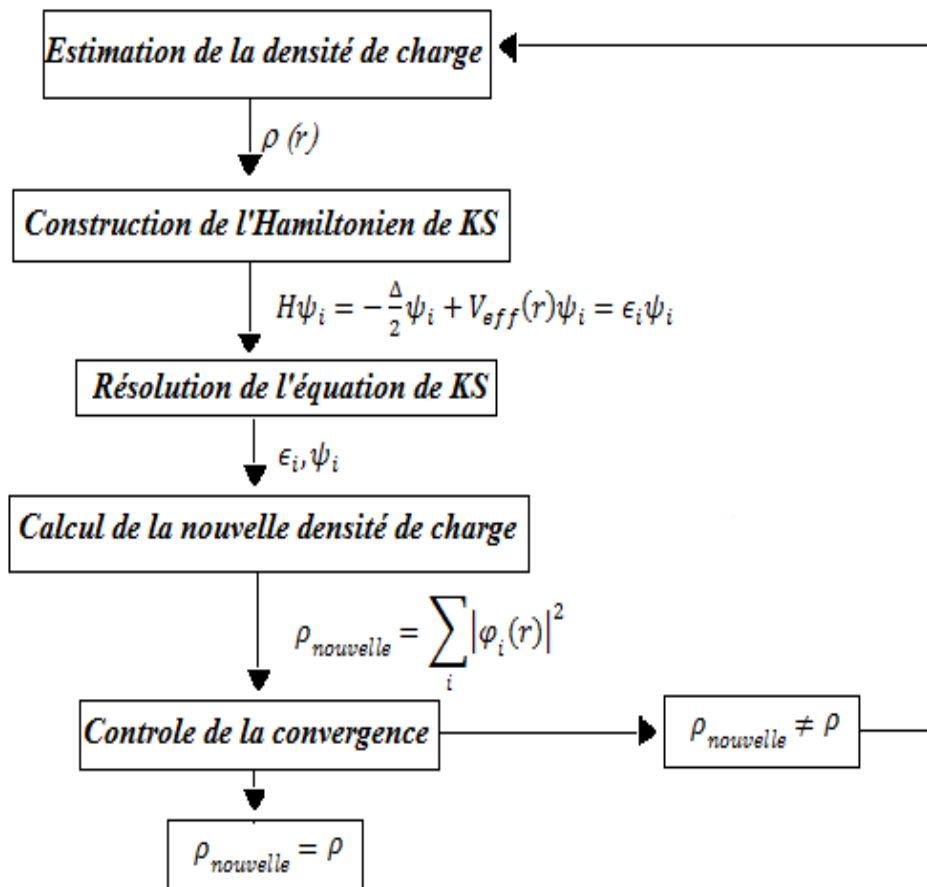


Figure II.1 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham [33] « l'indice i représente le nombre de l'itération et α le facteur de mixage »

II.6. Les méthodes du premier principe

II.6.1. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34-36]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater proposa la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [37]. Il introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions Figure II.2:

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

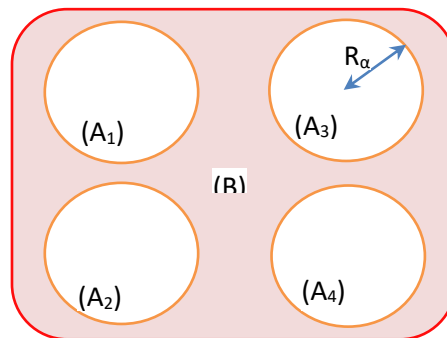


Figure II. 2: Subdivision de la maille élémentaire en sphères atomiques (A_i) et en région interstitielle (B)

Dans les régions proches du noyau ($r < R_\alpha$), l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé, le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales représentant les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger. Tandis qu'entre les sphères ($r > R_\alpha$), les électrons sont plus ou moins

« libres », le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées pour leurs descriptions sont des ondes planes. Les fonctions d'ondes qui possèdent à la fois l'enveloppe d'une onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont alors appelées ondes planes augmentées (APW) :

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot Y_{lm}(\vec{r}) \cdot U_l(\vec{r}, E_l), & \text{pour } r < R_\alpha \\ \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K C_{\vec{K}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde, Ω le volume de la maille unitaire, Y_{lm} les harmoniques sphériques, A_{lm} les coefficients de leur développement et $U_l(\vec{r}, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \cdot \vec{r} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) = 0 \quad (\text{II.34})$$

II.6.3 La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW)

En 1975, Anderson et al ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base (les solutions radiales de l'équation de KS) à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continués à la surface de la sphère atomique (pour une énergie E_l fixée). Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW [38]. Les fonctions de base sont alors données par :

$$= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \begin{cases} r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \\ B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \end{array} \right] * Y_{lm} \end{cases} \quad (\hat{r}')r < R_\alpha \quad (\text{II.35}) \Phi(r)$$

Où $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie comme les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ pour la fonction radiale. La détermination des $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ et $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ se fait en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la limite de la sphère *muffin-tin*.

La quantité E_l^α devrait être choisie près du centre de la bande d'énergie avec le caractère l correspondant.

La base utilisée dans ce cas pour écrire les fonctions d'ondes est plus flexible. Le potentiel dans le volume de chaque sphère a une forme asphérique. C'est la technique dite du Potentiel complet dans le cadre des ondes planes augmentées et linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves ou FP-LAPW) [39].

II.6.4. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r}, E_l)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques Y_{lm} . Les fonctions $U_l(\vec{r}, E_l)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \cdot \vec{r} \cdot \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) \quad (\text{II.36})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} \cdot U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \cdot \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] \cdot Y_{lm}(\vec{r}) , \quad \text{pour } r < R_\alpha \\ \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_K c_{\vec{K}} \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} , \quad \text{pour } r > R_\alpha \end{array} \right. \quad (\text{II.37})$$

Cette linéarisation des méthodes APW améliore la convergence des calculs et fournit des résultats de meilleure qualité. Dans le cadre des méthodes « FP-LAPW », on associera à cette base de fonctions APW linéarisées, un potentiel tout électron total (FP : *Full Potential*). Cette méthode (implémentée dans le code Wien2k) est actuellement la plus précise, bien que très lourde à manipuler. Un moyen d'alléger le traitement de telles fonctions est de distinguer les électrons de cœur de ceux de valence, et de ne traiter que ceux qui participent effectivement aux liaisons. Cette idée a donné naissance aux pseudo-potentiels.

II.7. Le Code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode *FP-LAPW*, implémentée dans le code *Wien2k* [40]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

➤ **Dans la première étape**, l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

NN fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer les rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.

SGROUP détermine le groupe d'espace de la structure.

SYMMETRY permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

INSTKGEN permet de spécifier la polarisation en spin de chaque atome.

LSTART permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques seront traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).

KGEN génère une maille de points k dans la zone de Brillouin (BZ)

DSTART génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (self-consistent, noté SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

➤ **Dans une deuxième étape**, les paramètres de maille de la structure sont optimisés par minimisation de l'énergie totale. D'abord, la structure initiale subit des contraintes de

pression/dépression un certain nombre de fois, générant à chaque fois une structure à volume différent. Ensuite, l'énergie de l'état fondamentale de chaque structure est obtenue par un calcul auto-cohérent. Le minimum, après ajustement « fitting » de la courbe (énergies en fonction des volumes) pointe vers la structure la plus stable énergétiquement.

➤ **Dans une troisième étape**, Les énergies et la densité électronique de l'état fondamental de la structure la plus stable (obtenue dans l'étape précédente) sont calculées au cours d'un cycle SCF. Ce cycle est initialisé puis répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé dans cette étape :

LAPW0 génère le potentiel de Poisson à partir de la densité

LAPW1 calcule les bandes de valences, leurs valeurs propres et leurs vecteurs propres.

LAPW2 calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE calcule les états et les densités de cœur.

MIXER Mélange la densité d'entrée et de sortie

Pour des spins polarisés, les sous-programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE sont exécutés deux fois, une pour chaque spin (\uparrow et \downarrow).

➤ **Dans la dernière étape**, une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental ; comme la densité de charge, la structure de bandes ou les propriétés mécaniques, optiques, thermodynamiques, thermoélectrique,... etc. sont alors déterminées. Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure .II.3.

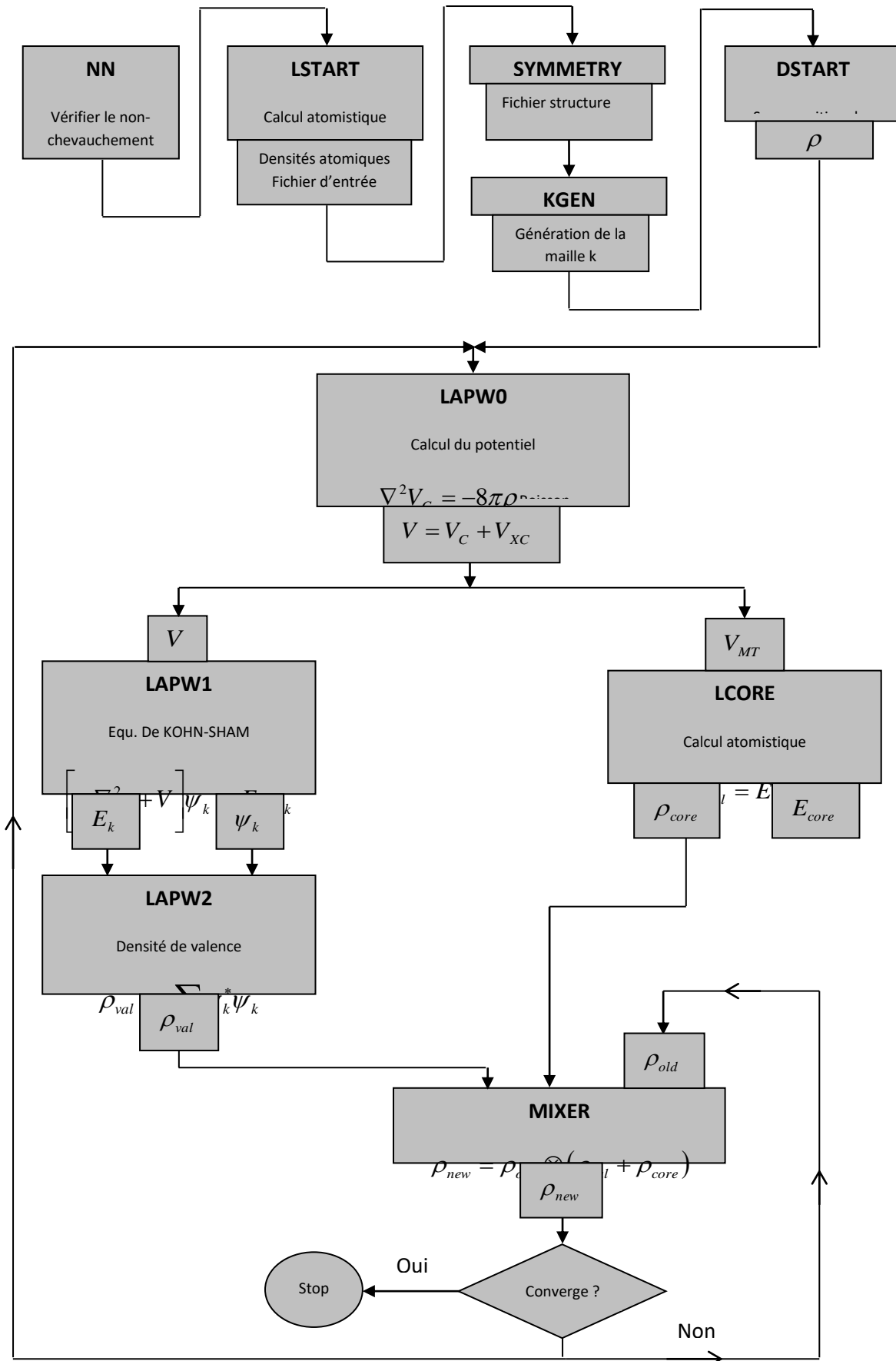


Figure II.3 : Organisation des programmes dans Wien2k [41].

II. 8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les méthodes classiques de résolution de l'équation de Schrödinger (à travers un ensemble d'approximations) pour un système multi-corps dans un potentiel cristallin. Ensuite, nous avons décrit les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes de HOHENBERG et KOHN et l'approche de KOHN-SHAM, ces approches restent toujours assez approximatives. C'est la raison pour laquelle, Hohenberg-Kohn ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme, et qui permet de déterminer à l'aide de seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour ce la c'est l'approche de Kohn-Sham qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale: le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par plusieurs approximations telles que l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation du gradient généralisé GGA et TB-mBJ.

Supposant maintenant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham.

Cependant, une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi les quelles on trouve la méthode des ondes planes augmentées linéairement LAPW, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW de Slater. Pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions: le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LPAW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentée dans les sphères.

II.9. Reference

- [1] Dirac, P.A.M.: Proc. Roy. Soc, 123 (1929) 714-732.
- [2]. Parr, R.G., Yang, W.: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 81(1951) 385-390
- [5] J.C. Slater, the Self-Consistent field for Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389 (1927) 457-484.
- [7] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos.24 (1928) 89-110.
- [8] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126–148.
- [9] P. Hohenberg ,W. Kohn. Phys. Rev. 136 (1994) 864–870.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev.140 (1965)1133–1138.
- [11] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561-567.
- [12] F. Herman, J. P. Van Dyke, I. P.Ortenburger, Phys. Rev. 22 (1969) 807-811.
- [13] J. P. Perdew ,K. Burke, Int. J. Quant. Chem. 57(1996) 309-319.
- [14] A. D. Becke, Phys. Rev. 38 (1988) 3098-3100.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. 45 (1992) 13244-13249.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. 77 (1996) 3865-3868.
- [17] M. T. Yin, M. L. Cohen, Phys. Bev. 26 (1982) 5668-5687.
- [18] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979)662-665.

- [19] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, Phys. Rev. 57 (1998) 1505-1509
- [20] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Phys. Rev. 52 (1995) 5467-5470.
- [21] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. 44 (3) (1991) 943-954. .
- [22] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, Phys. Rev. 56 (1997) 4900-4908.
- [23] A D. Becke , E R .Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101-221104.
- [24] F.Tran P.Blaha, Phys. Rev.102 (2009) 226401-226405.
- [25] F.Tran P.,Blaha,K .Schwars, J. Phy Condens, Matter .19 (2007) 196208.
- [26] J .Heyd, J E .Peralta, G E .Scuseria ,R L .Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101-174109.
- [27] J. Paier, M .Marsman, K .Hummer, G .Kresse, I C .Gerber , J G .Angyan, J. Chem. Phys. 124 (2006) 154709-154722
- [28] W G .Aulbur, M .Stadele, A .Gorling, Phys. Rev. 62 (2000) 7121-7132.
- [29] S V .Faleev, M V .Schilfgaard , T. Kotani, phys. Rev. 93 (2004) 126406-126409
- [30] M .Shishkin, M .Marsman , G. Kresse, Phys. Rev,99 (2007) 246403-246407.
- [31] A D. Becke , M R .Roussel, Phys. Rev.39 (1989) 3761-3767.
- [32] A V .Krukau, G E.Scuseria, J P .Perdew, AJ. Savin. Chem. Phys.129 (2008) 124103-124110
- [33] K.Burke et al, The ABC of DFT, Department of Chemistry, University of California, Irvine (2007).
- [34] J. Koringa, Physica 13 (1947) 392-400.
- [35] D. Singh, Phys. Rev. 43 (1991) 6388-6392.

[36] D. J. Singh, Phys. Rev. 44 (1991) 7451-7454.

[37] O.K. Andersen, Phys. Rev. 12 (1975) 3060-3083.

[38] A.O uahab. mémoire de magister, université d'Ouargla (2008)

[39] Z. Ayat, mémoire de magister, université d'Ouargla (2006)

[40] P. Blaha et al., «Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties» T.U. Wien, Vienna (2001)

[41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), (2001) 9501031-1-2.

—————♦ *Chapitre III* ♦—————

*Etude des propriétés physiques du
composé $Cd_{1-x}Co_xS$*

III.1. Introduction

Les semiconducteurs dilués (DMS) font l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales ces dernières années en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques avantageuses. L'alliage à base de Sulfure de cadmium CdS est l'un des systèmes de matériaux les plus étudié parmi les semi-conducteurs II-VI et qui présente a un grand potentiel d'application essentiellement dans : les cellules solaires, les détecteurs optiques et les dispositifs optoélectroniques. Notre investigation dans cette partie a porté sur l'étude de l'effet de l'influence de la concentration du dopant Co sur les propriétés magnétique, structurales et optoélectroniques des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$). En effet, la simulation numérique joue un rôle important dans la détermination de ces propriétés, pour réduire les couts des expériences onéreuses et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement et de minimiser les risques des expériences dangereuses où même inaccessibles au laboratoire. Pour toute ces raisons, nous avons réalisé nos calculs par l'utilisation de la méthode FP-APW implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, afin prédire les propriétés magnétique, structurelles et optoélectroniques de nos composés $Cd_{1-x}Co_x S$ pour différentes valeurs de x ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$). Plusieurs approximations ont été utilisés comme PBE-GGA, PBE-GGA + U et TB-mBJ.

III.2. Détails de calcul

Tous les calculs rapportés dans le présent travail sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémenté dans le code de Wien2k [1-2]. Le potentiel de corrélation d'échange a été traité avec l'approximation du gradient généralisé GGA [3], GGA + U [4] et TB-mBJ [5]. Notons que la méthode GGA fonctionne parfaitement pour les solides dans leurs propriétés de l'état fondamental. Alors qu'elle est moins prise pour les propriétés d'état excitées, en raison que la méthode GGA contienne des erreurs d'auto-interaction (SIE) et ne montre pas de discontinuité de la dérivée, ce qui est important pour les calculs de bande interdite. Le terme d'Hubbard dans GGA est ajouté pour éliminer l'erreur d'auto-interaction (SIE) et pour calculer la répulsion efficace de Coulomb sur site dans laquelle les corrélations sont censées être traitées correctement [6]. Par contre, la méthode de DFT+ U fonctionne bien pour les états excités, en particulier les états localisés (typiquement les électrons 3d et 4f). Les interactions de Coulomb sur site U et les interactions d'échange J traitées par un seul paramètre effectif

$U_{\text{eff}} = U - J$ qui est calculé par la méthode de contrainte LDA développée par Gunnarsson et al. [7, 8]. Dans cette méthode, Anisimov et Gunnarsson construisent une supercellule de 32 atomes puis suppriment l'hybridation entre l'orbitale 3d d'un atome (Co dans ce travail) et toutes les autres orbitales en plaçant les d-états dans le noyau, et enfin les valeurs des paramètres du potentiel effectif U_{eff} de Cd_{1-x}Co_xS sont calculées en utilisant cette équation:

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2}\right) - \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right) - \varepsilon_{\text{F}}\left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2}\right) + \varepsilon_{\text{F}}\left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1\right) \quad (\text{III.1})$$

$\varepsilon_{3d\uparrow}$ représente la valeur des énergies de rotation 3d spin-up du métal de transition, ε_{F} le niveau de Fermi et n le numéro électronique de l'orbite 3d.

Une autre fonctionnalité a été développée par Tran et Blaha, ils ont modifié le potentiel de Becke-Johnson pour développer une fonction TB-mBJ semi-locale. Ce n'est pas une fonction hybride significative, mais elle peut améliorer la bande interdite pour une variété de semi-conducteurs (avec des orbitales d ou f) et même pour les isolants, les oxydes, les halogénures de lithium et les solides de gaz rares [5].

Le composé CdS à une structure de Zinc blende avec le groupe spatial F-43m (N^0 216) et une constante du réseau expérimental de 5.83 Å [9]. Sa cellule unitaire primitive a une unité moléculaire de CdS, dans laquelle l'atome de Cd est situé à (0, 0, 0) et l'atome de S occupe le site (0.25, 0.25, 0.25). Nous simulons nos composés Cd_{1-x}Co_xS ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) dans une super cellule de 32 atomes créées à partir de $1 \times 2 \times 2$ comme le montre la Fig. III.1.

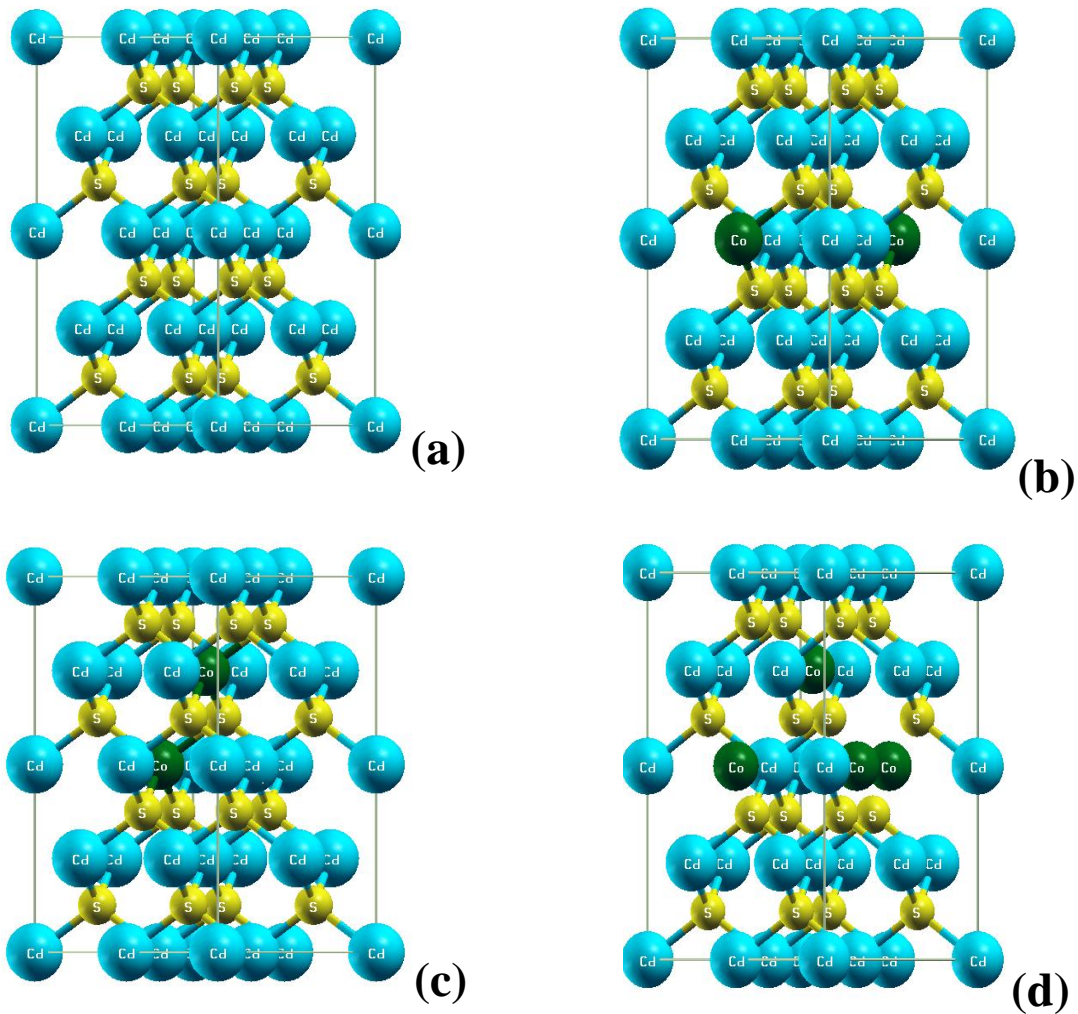


Figure III.1 : La structure cristalline de $Cd_{1-x}Co_xS$ avec (a) $x = 0$, (b) $x = 0.0625$, (c) $x = 0.125$ et (d) $x = 0.1875$ dans une super cellule de 32 atomes.

Les configurations atomiques de valence de Cd ($4d^{10}5s^2$), S ($3s^23p^4$) et Co ($3d^74s^2$) ont été utilisées pour réaliser des calculs. Les rayons de sphère de muffin-étain (MT) sont sélectionnés pour être $R = 2.43$ a.u pour Cd et Co et $R = 2.33$ a.u. pour S. Le paramètre $R_{min} * k_{max} = 8.0$, $K_{point} = 1000$, en suivant le schéma Monkhorst-Pack [10]. Le critère de convergence d'énergie pour la cohérence de soi est inférieur à $10^{-4} Ry$. L'approximation GGA est appliquée pour traiter les propriétés structurales tandis que les propriétés électroniques et magnétiques ont été examinées en utilisant la méthode de (PBE-GGA+ U) et la méthode de TB-mBJ. Les valeurs de U_{eff} pour Co ont été calculées et prises comme suit: $0.49 Ry$ ($6.66 eV$).

III.3. calcul de U_{eff}

L'atome de Co possède 7 électrons dans l'orbital 3d (t_{2g}^5, e_g^2), nous avons forcé les électrons 3d dans le cœur pour empêcher toutes sortes d'hybridations avec les autres orbitales puis en exécutant deux calculs pour chaque atome. Dans une première étape on fait le premier calcul pour l'atome Co, de telle sorte que 4 électrons soient configurés en up et l'autre 3.5 électrons en down (calc1). Dans la deuxième étape on exécute le deuxième calcul par la mise de 4 électrons en up et 2.5 électrons en down (calc2). Nous avons obtenu des énergies $\varepsilon_{3d\uparrow}$ par une somme pesée d'énergies $\varepsilon_{3d^{5/2}\uparrow}$ et $\varepsilon_{3d^{3/2}\uparrow}$. Les valeurs obtenues des énergies (en Ry) : $\varepsilon_{3d^{5/2}}$, $\varepsilon_{3d^{3/2}}$, $\varepsilon_{3d\uparrow}$ et ε_F sont récapitulés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1: calcul du paramètre d'Hubbard U_{eff} (Ry)

Compound	$\varepsilon_{3d^{5/2}}$		$\varepsilon_{3d^{3/2}}$		$\varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right)$	$\varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right)$	$\varepsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right)$	$\varepsilon \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right)$	U_{eff}
	Calc.1	Calc.2	Calc.1	Calc.2					
Cd _{0.9375} Co _{0.0625} S	0.025	0.038	0.419	-0.404	0.038	-0.411	0.198	0.247	0.498
Cd _{0.875} Co _{0.125} S	0.037	0.050	0.397	0.382	0.043	-0.389	0.227	0.288	0.493
Cd _{0.8125} Co _{0.1875} S	0.039	0.053	0.389	-0.374	0.046	-0.381	0.242	0.307	0.492

III.4. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales constitue l'étape première et fondamentale dans tout calcul de nos jours. Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement de l'énergie total en fonction du volume à T=0 k, en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan's [11, 12].

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0(V)}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] \quad (III. 2)$$

Où E_0 , B , B' , V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité, la dérivée par rapport à la pression et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. L'équation de Birch - Murnaghan's donne un bon fit de l'énergie en fonction de volume de

la maille primitive. La Fig. III.2 présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) avec spin polarisé. Pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné, ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé. Les paramètres structuraux telle que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B , la dérivée par rapport à la pression B' et l'énergie minimale E_0 obtenus par l'approche PBE-GGA lors des calculs sont résumés dans le tableau III.2. Les résultats obtenus de cette étude sont en excellent accord avec d'autres valeurs théoriques [13-15] et des données expérimentales [16].

Tableau III.2: Le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) ainsi que sa première dérivée par rapport à la pression (B') et la différence d'énergie totale calculée ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenus par l'approximation PBE-GGA.

Compound	Lattice parameter $a_0(\text{\AA})$			Bulk modulus B (GPa)			B'			$\Delta E(\text{eV})$	E_f
	This work	Calc.	Exp.	This work	Calc.	Exp.	This work	Calc.	Exp.		
CdS	5.95	5.863 ^a 5.97 ^b	5.83 ^d	53.02	65.7 ^a	64.3 ^d	4.39	4.494 ^a	-	-	
$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	5.91	5.809 ^c		56.77	66.34 ^c		4.12	4.49 ^c	-	0.63	-1.41
$Cd_{0.875}Co_{0.125}S$	5.88	-		57.49	-		4.14	-	-	0.031	-1.36
$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	5.85	-		58.10	-		4.13	-	-	0.032	-1.22

^aRef. [13] ^bRef. [14] ^cRef. [15] ^dRef. [16]

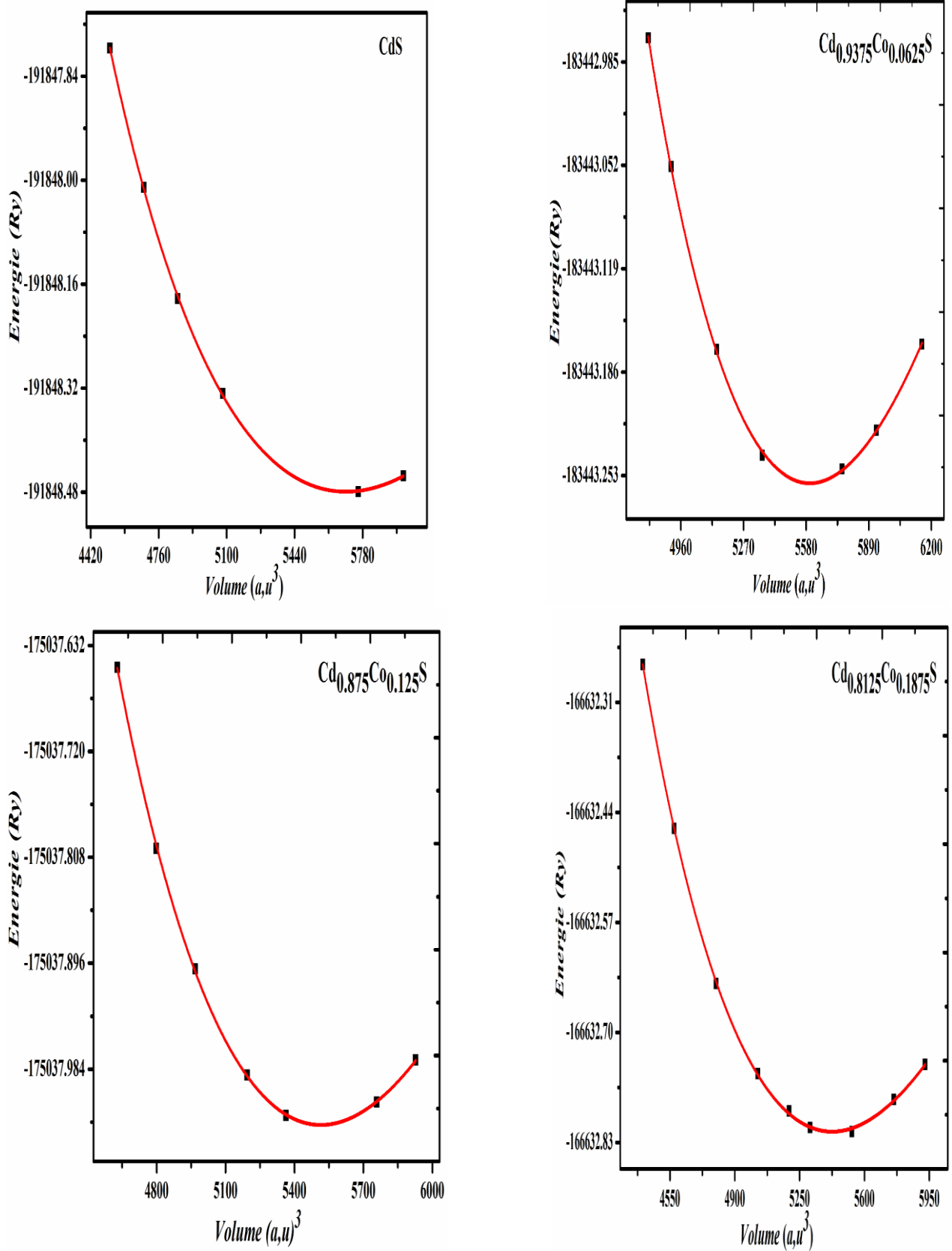


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale optimisée en fonction du volume de zinc blende des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenus par l'approximation PBE-GGA

La Fig. III.3 (a-b) montre que lorsque a_0 est réduit, B_0 augmente avec l'augmentation de la concentration en dopage x , ce qui signifie que l'augmentation de la concentration du dopage Co dans les alliages force la dureté des composés. Ces résultats impliquent que le Co^{2+} a été incorporé dans le réseau cristallin de CdS. Comme le rayon ionique de Co^{2+} (0.74 Å) est plus petit que celui de Cd^{2+} (0.97 Å) les ions de Co^{2+} peuvent facilement entrer dans le réseau cristallin de CdS et occuper les sites de substitution. Ce qui implique que le dopage par les atomes de Co est faisable et que les systèmes composés sont stables.

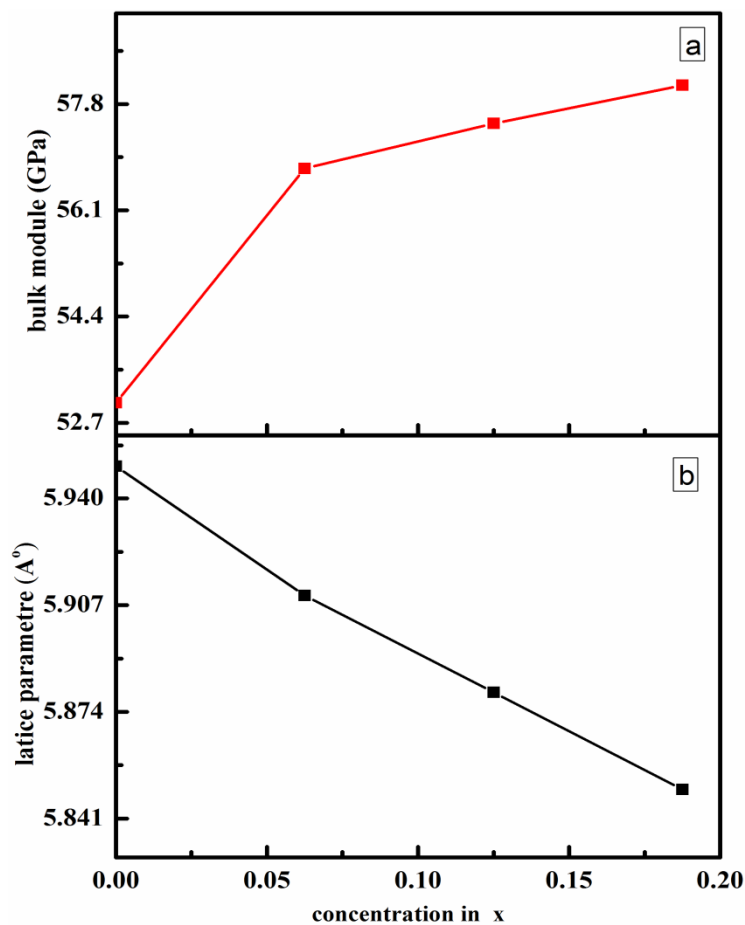


Figure III.3 : (a) Variations du module de compressibilité (B_0) et (b) du paramètre de maille (a_0) en fonction de la concentration en dopant métallique de l'alliage $Cd_{1-x}Co_xS$.

Pour étudier plus en détail la stabilité relative de l'état ferromagnétique (FM) par rapport à celle antiferromagnétique (AFM), nous avons construit des super-cellules de $1 \times 2 \times 2$ afin d'obtenir des nombres pairs d'éléments de Co pour la commutation des états

d'activation et de décélération, ainsi que les calculs AFM et FM, de l'énergie totale pour toutes les concentrations de Co avec leurs constantes du réseau à l'équilibre, en utilisant la méthode GGA + U. Les valeurs de la différence d'énergie totale calculée entre les états AFM et FM ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) de $Cd_{1-x}Co_xS$ sont résumées dans le tableau III.3. L'ordre FM à une énergie totale inférieure à celle de l'ordre AFM et par conséquent, il a été prédit que l'état FM serait la configuration stable dans ces alliages ternaires $Cd_{1-x}Co_xS$. De plus, nous avons calculé l'énergie de formation du CdS dopé au Co définie par [17-19] :

$$E_f = E_t(Cd_aCo_bS_c) - aE_{bulk}(Cd) - bE_{bulk}(Co) - cE_{bulk}(S) \quad (III.3)$$

Où $E_t(Cd_aCo_bS_c)$ c'est l'énergie totale de la super cellule avec n atomes de Cd remplacés par des atomes de Co et $E_{bulk}(Cd)$, $E_{bulk}(Co)$ et $E_{bulk}(S)$ sont les énergies totales par atome de Cd, Co et S totalement en vrac, respectivement et a, b, c sont les nombres d'atomes de Cd, Co et S dans la formation de cellules unitaires.

L'énergie de formation négative indique que le CdS Co-dopé peut être synthétisé expérimentalement. On constate que l'énergie de formation augmente lorsque la concentration du dopant Co augmente (voir tableau III.2)

III.5. Propriétés électroniques et magnétiques

III.5.1. Propriétés électroniques

III.5.1.1. Structures des bandes

L'objectif de la structure de bande calculée est principalement pour prédire la valeur de l'énergie de la bande interdite, qui est généralement considérée comme un paramètre important pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques et spintroniques. Ce paramètre est défini comme la différence entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires de la bande de conduction ou la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des spins minoritaires de la bande de valence et le niveau de Fermi [20]. Les structures de bandes électroniques polarisées en spin (up et down) ont été calculées pour les composés ferromagnétiques $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0.0625, 0.125$ et 0.1875), en utilisant trois approximations GGA, GGA +U et TB-mBJ GGA. Ces prédictions servent à identifier le potentiel précis à utiliser pour explorer les possibilités d'applications en spintroniques et optoélectroniques.

Les valeurs de la bande interdite (E_g) obtenues pour les spins minoritaires et les spins majoritaires sont données dans le Tableau III.4.

Tableau III.3: Calcul les valeurs du gap E_g (eV) des spins minoritaires et des spins majoritaires pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenues par les approximations PBE-GGA, PBE-GGA+U et TB-mBJ.

	GGA (eV)		GGA+U (eV)		TB- m BJ (eV)		$E_{g^{\Gamma-\Gamma}}$ (Exp)
	up	dn	up	dn	up	dn	
CdS	1.008	1.008	-	-	2.523	2.523	2.56 ^e , 2.42 ^f
Cd _{0.9375} Co _{0.0625} S	1.042	0.975	1.071	1.158	2.579	2.697	
Cd _{0.875} Co _{0.125} S	1.056	0.897	1.115	1.273	2.617	2.695	2.65 ^e (a:x = 0.1)
Cd _{0.8125} Co _{0.1875} S	1.084	0.679	1.198	1.426	2.667	2.572	2.57 ^e (a:x = 0.2)

^eRef. [22],^fRef. [23]

Il faut noter que les valeurs de E_g obtenus avec TB-mBJ GGA sont supérieur et proches aux résultats expérimentaux par rapport à ceux obtenus par les méthodes PBE-GGA et PBE-GGA+U. Cela est dû au fait que le potentiel de corrélation d'échange semi-local TB-mBJ peut fournir des bandes interdites parfaites par rapport au LDA et à différentes versions de l'approximation GGA pour les semi-conducteurs et les isolants [21]. La valeur de l'énergie de la bande interdite du CdS pur est d'environ 1.01 eV par PBE-GGA et de 2.52 eV par la méthode TB-mBJ. Les résultats obtenus par la méthode TB-mBJ s'accordent bien avec les résultats expérimentaux pour ces composés [22, 23], cela confirme la fiabilité de nos calculs. Nous avons donc adopté le formalisme TB-mBJ GGA dans tous les calculs ultérieurs (Figure III.4). Les différents schémas de corrélation d'échange donnent également des différentes valeurs de bande interdite (voir le Tableau III.3), qui indiquent que le CdS dopé au Co est un semi-conducteur ferromagnétique (HSC). Les valeurs résumées dans le tableau III.4 montrent que, l'énergie de la bande interdite pour (spins up) augmente avec

l'augmentation de la concentration du dopage au Co.

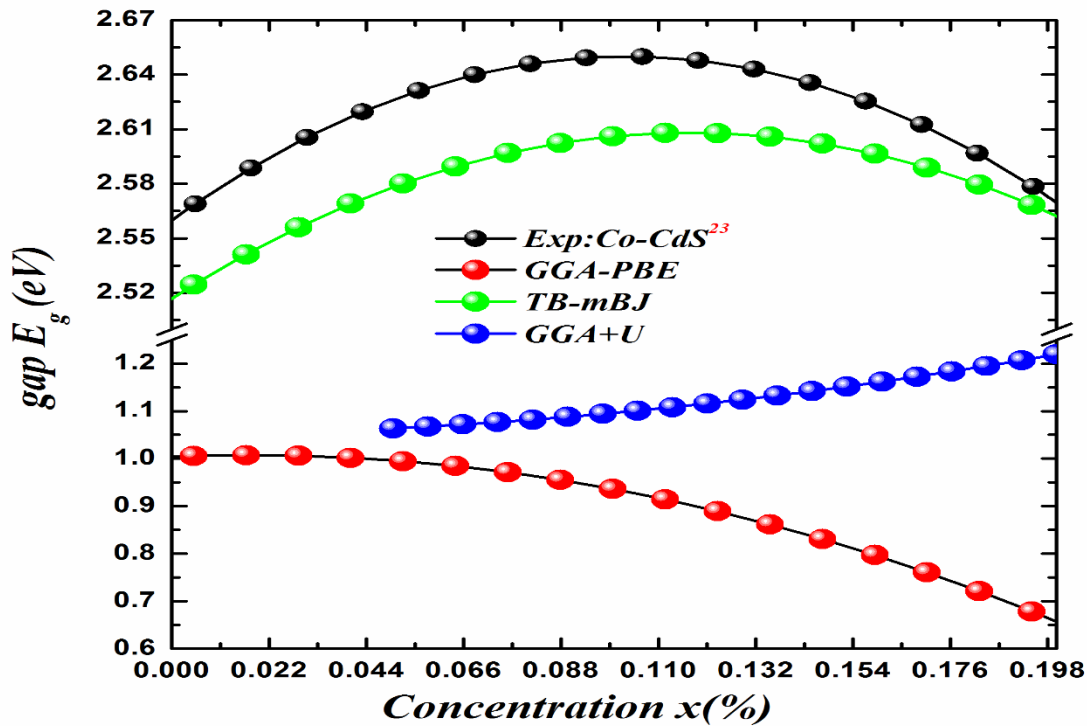


Figure III.4 : Les valeurs de l'énergie du gap calculées en utilisant les différentes approximations

Les structures de bande électronique des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ sont illustrées sur les figures. III.5. III.6 III.7 III.8 respectivement. On voit clairement que pour les trois approches, il existe une grande division des échanges entre les états de rotation majoritaires (spin-up) et de minoritaires (spin-down) autour du niveau de fermi comparées à celle du CdS pur Fig. III.5 (a, b), ceci est identique pour les deux directions. Ce qui signifie que l'introduction d'atomes de métal de transition Co dans CdS conduit au magnétisme dans le système composé. On peut aussi remarquer que le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin, conservant la nature de la bande interdite directe du CdS pur pour tous les composés $Cd_{1-x}Co_xS$. Selon les Figures. (III.6 III.7 III.8) l'absence du caractère semi-métallique est remarquable dans ces alliages pour les différents spectres obtenus en utilisant les approches fonctionnelles, GGA, GGA +U et TB-mBJ. Ces résultats sont très différents de ceux obtenus dans les travaux de H. Yahi et A. Meddour [15], où ils ont trouvé que le composé $Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$ est semi-métallique en utilisant la méthode de(FP-LMTO). Alors que nous résultat de calcul montre bien que les états de spin majoritaires (up) et de spin minoritaires (down) de $Cd_{1-x}Co_xS$, ne sont pas semblable avec une grande division d'échange préserve le comportement semi-

conducteur magnétique (HSM), ou le spin majoritaire montre un comportement semi-conducteur, tandis que le spin minoritaire enserre le niveau de Fermi et montre les propriétés d'un semi-conducteurferromagnétique avec des états d au sommet du bord de la bande de condition. Ces états étant responsables d'un matériau Co : CdS luminescent et magnéto-optique très utile [24]. Ces types de matériaux (HSM), sont connus pour avoir un caractère semi-conducteur dans les deux sens de rotation (canaux à spin majoritaire et minoritaire) avec des valeurs différentes de bande interdite électronique.

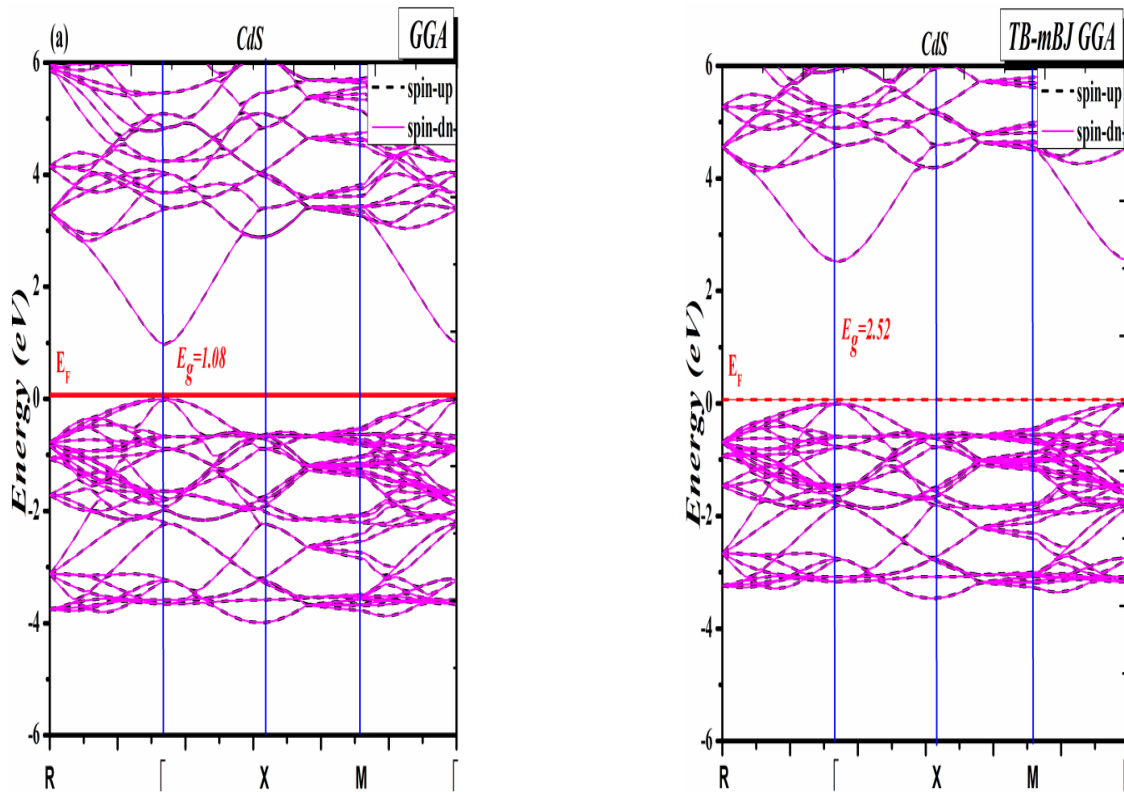


Figure III.5 : Structure de bande de CdS obtenues par les approximations GGA et TB-mBJ GGA.

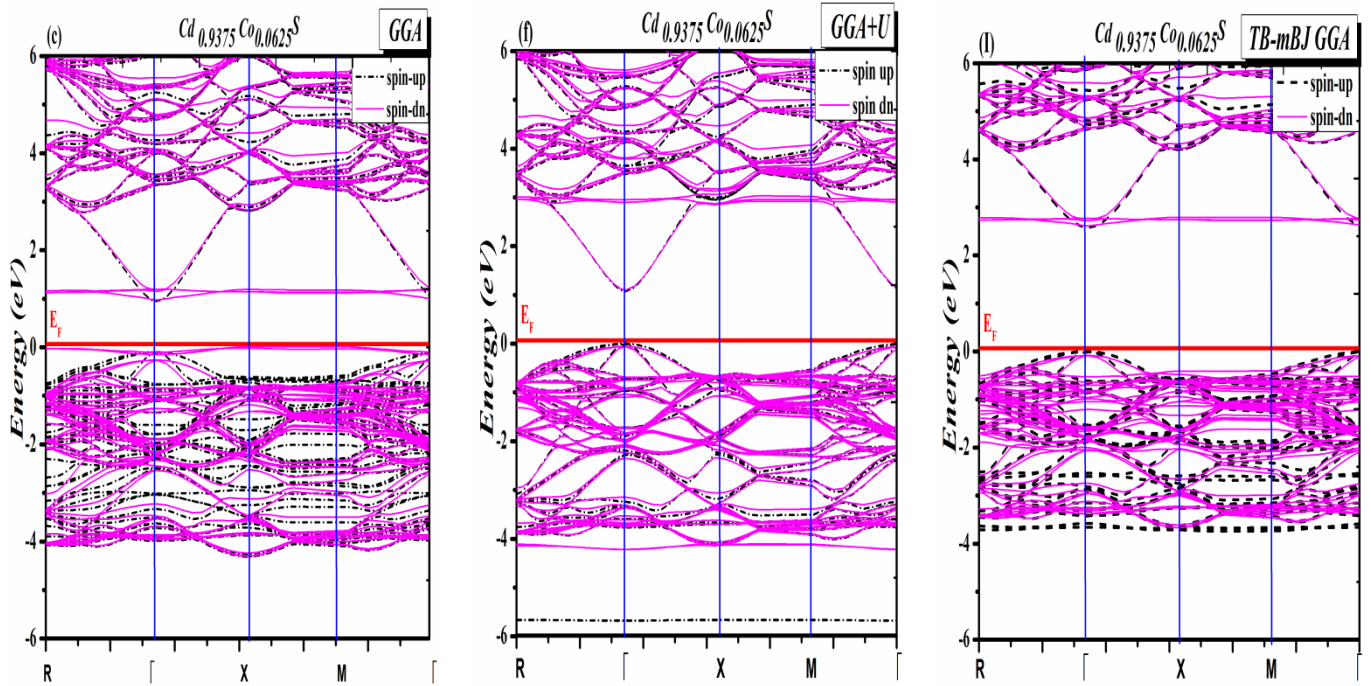


Figure III.6: Structures de bandes de spin-polarisé du $Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$ obtenues par les approximations (c)GGA, (f) GGA+U et (i) TB-mBJ GGA

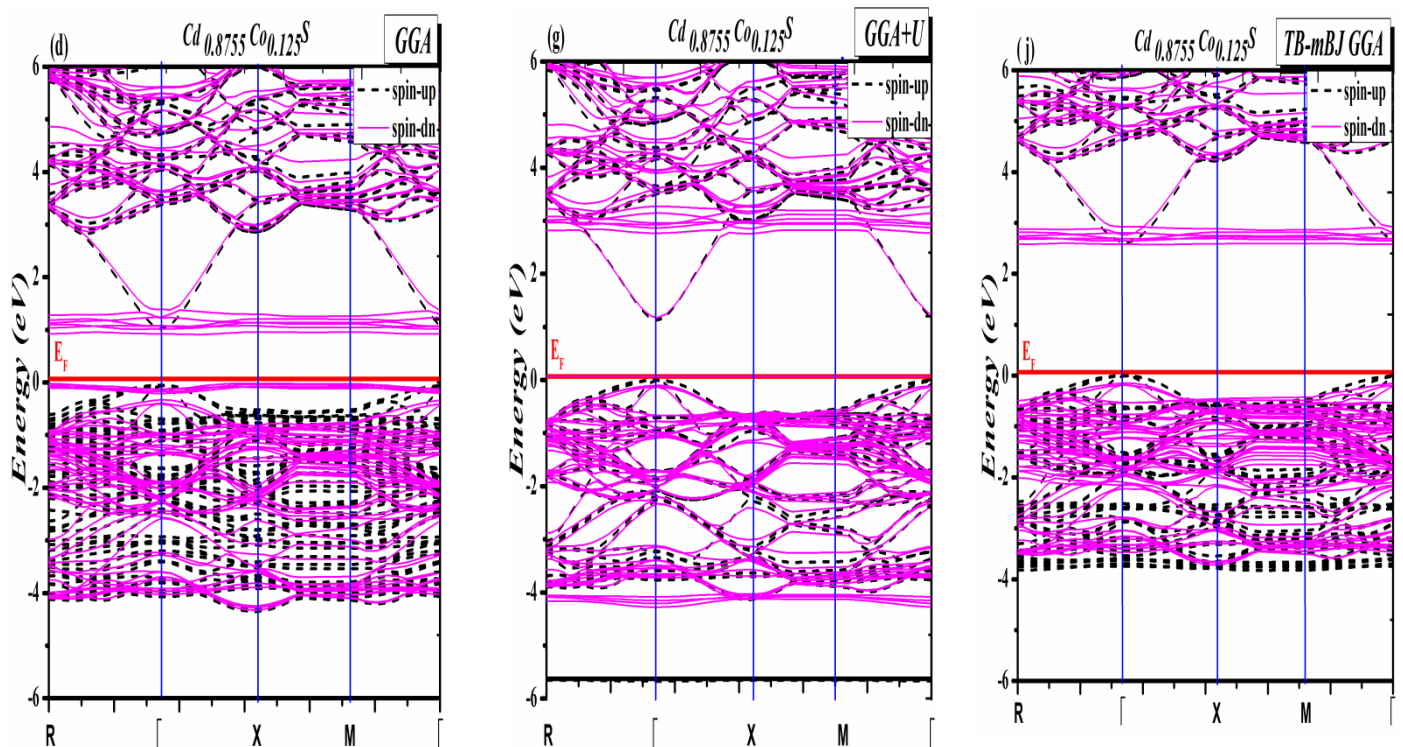


Figure III.7: Structures de bandes de spin-polarisé du $Cd_{0.875}Co_{0.125}S$ obtenues par les approximations (d) GGA, (g) GGA+U et (j) TB-mBJ GGA.

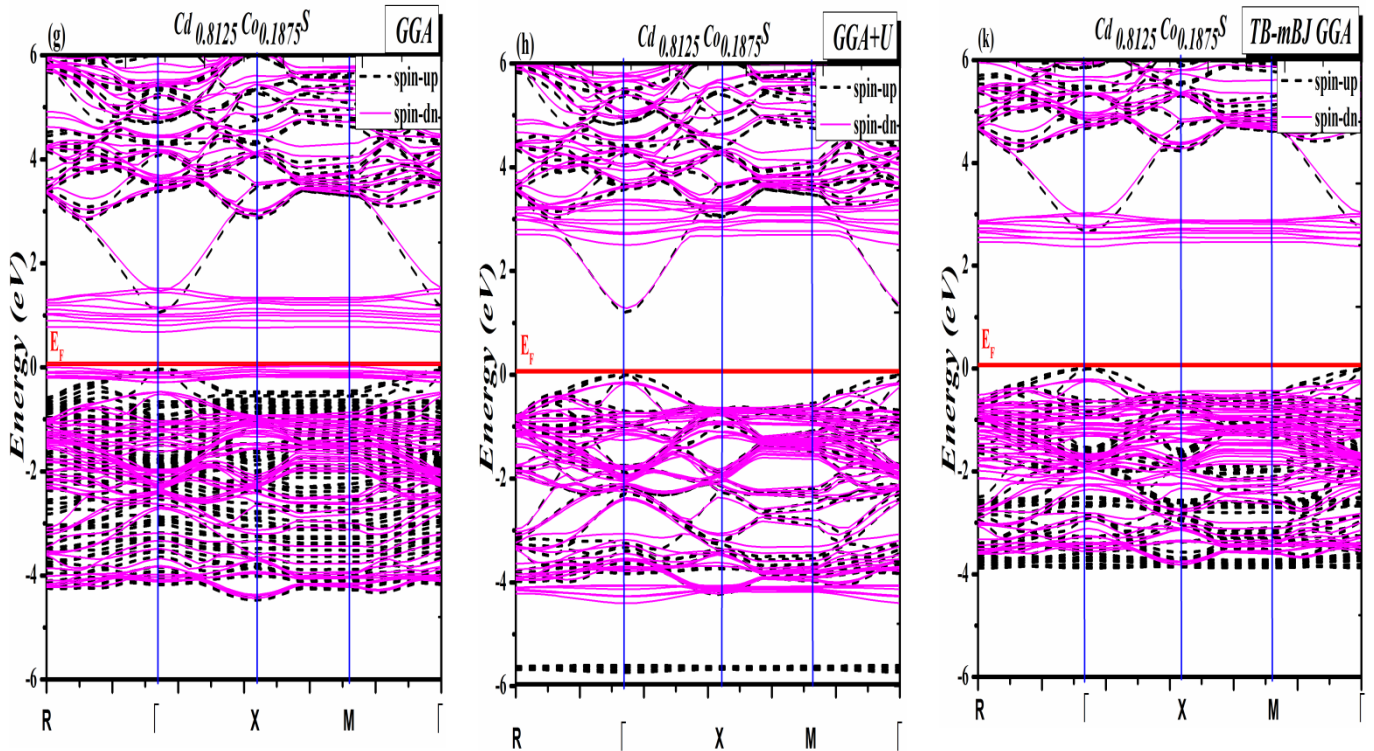
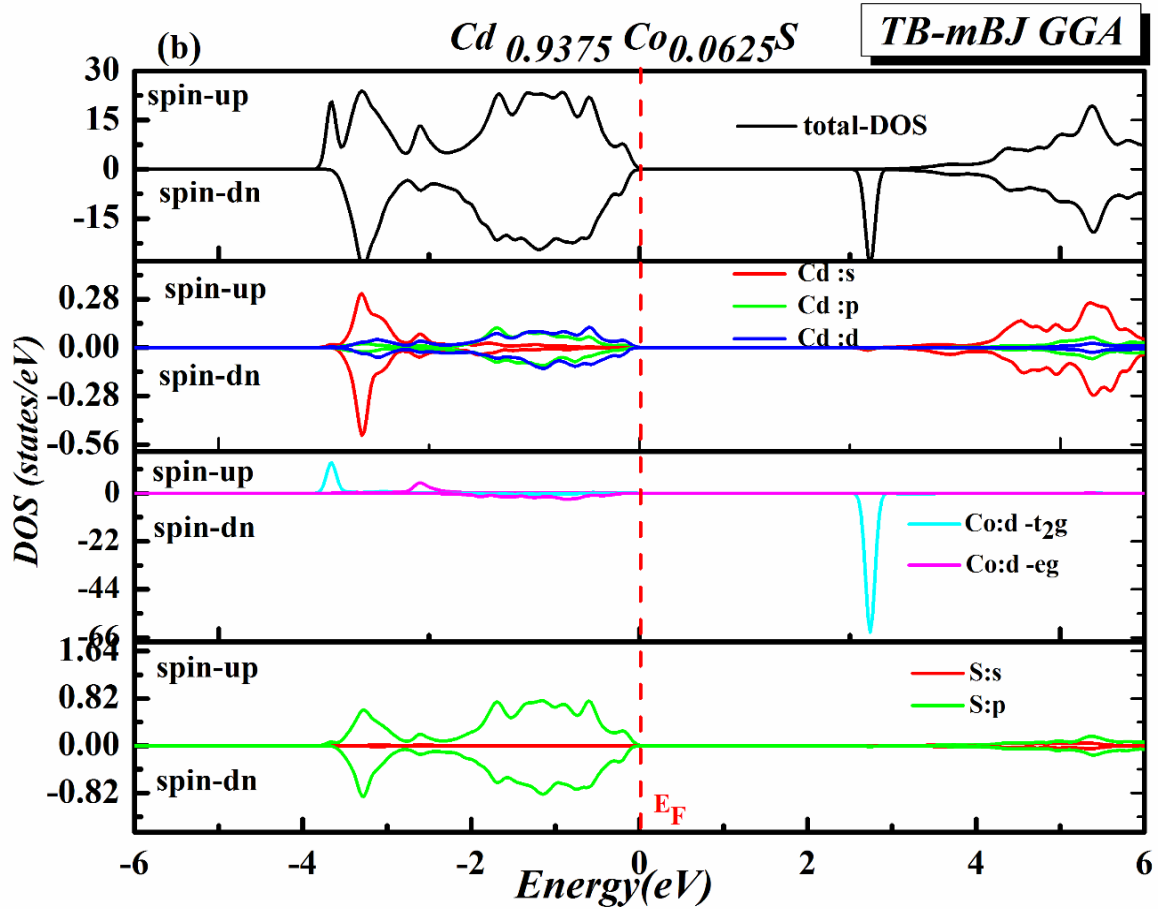
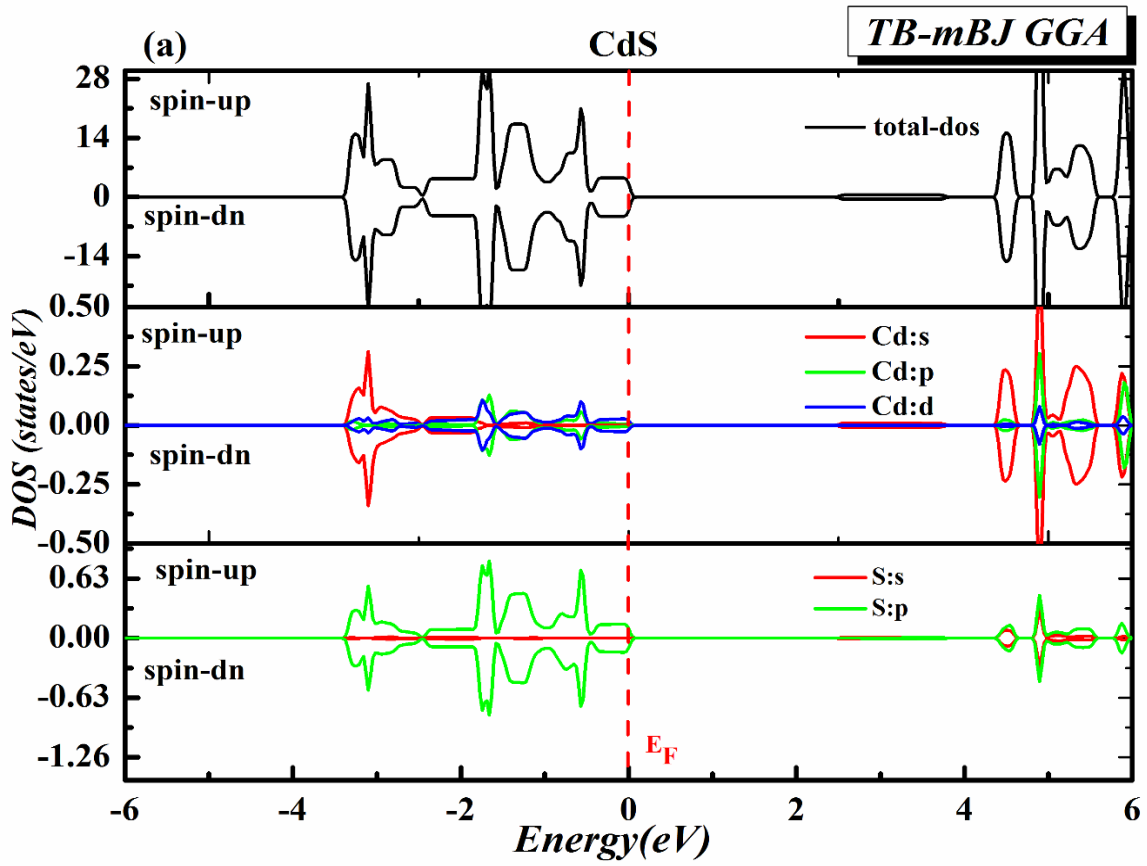


Figure III.8: Structures de bandes de spin-polarisé du $Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$ obtenues par les approximations (g) GGA, (h) GGA+U et (k) TB-mBJ GGA.

III.5.1.2. Densité d'état

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques et voir l'impact du dopage Co sur ces propriétés, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le CdS pur et pour le $Cd_{1-x}Co_xS$ à différentes concentrations x , en utilisant les TB-mBJ GGA approximations dans les deux cas de canaux spin-up et spin-down (voir Fig. III.9). CdS est un semi-conducteur à bande interdite directe et non magnétique (voir Fig. III.9 (a)) pendant la formation de CdS, Cd fournit 2 électrons à S et les états ioniques de Cd^{2+} et S^{2-} sont formés. Ces électrons de S-3p et Cd-5s sont partagés et une liaison covalente est formée dans le composé CdS. La bande de valence (BV) comprend principalement des états 3p de S avec un petit nombre d'états 5s de Cd, tandis que la bande de conduction (BC) comprend des états 5s de Cd avec un petit nombre d'états 3p de S. La valeur calculée de la bande interdite pour le CdS pur est de 1.008 eV avec PBE-GGA et de 2.52 eV avec TB-mBJ GGA. Lorsque Co ($3d^74s^2$) est dopé en CdS, deux de ses électrons établissent des liaisons avec deux atomes S voisins, alors que le reste des électrons de l'orbital d est exposé à l'effet du champ cristallin tétraédrique qui permet de diviser l'orbital d en deux niveaux d'énergie différents : les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et

eg orbital ($d_{(x^2-y^2)}$, $d_{(z^2)}$) comme indiqué dans la référence [25]. Cette séparation en énergie est due à la forte interaction d'échange p-d entre les états 3d des atomes de Co et l'orbitale 3p de S. les états Co-3d (t_{2g} , eg) jouent un rôle important et significatif dans les propriétés électroniques et magnétiques. Afin de bien clarifier la nature des structures de bande électroniques, nous avons calculé la densité totale (TDOS) et partielle (PDOS) des états pour les systèmes $Cd_{1-x}Co_xS$ en utilisant TB-mBJ GGA dans les deux cas de canaux de spin-up et spin-down, qui servent d'analyse qualitative pour les atomes atomiques. Il est clairement observé à travers Figure III.9 (b, c, d) que La densité d'états totale et partielle (DOS) pour tous les composés $Cd_{1-x}Co_xS$, qu'il y a une grande d'échange entre les états de spin majoritaire (spin-up) et de spin-minorité (spin-down) autour du niveau de fermi, et que le dopage par Co-3d (t_{2g} , eg) introduit des états d'écart d'impureté de manière importante, où les états situés à VBM et proviennent des niveaux 3d (eg) de Co et les états situés à CBM est principalement composée d'états électroniques Co 3d(t_{2g}) fortement hybridés avec les états S -3p. En augmentant les concentrations en dopant Co les états Co-3d (t_{2g} , eg) s'hybrident fortement avec S -3p, à la suite de cette étude, on peut avoir que le spin majoritaire est un semi-conducteur et que le spin minoritaire possède des états non remplis effectifs enserre le niveau de Fermi et montre les propriétés d'un semi-conducteur ferromagnétique avec des états d au sommet du bord de la bande de condition. Ce résultat est cohérent avec le résultat de la structure de la bande, confirme également le caractère semi-conducteur ferromagnétique (HSC) de nos composés $Cd_{1-x}Co_xS$. Cette caractéristique permet la génération et la manipulation de courants de spin avec des applications probables en tant que matériau spintronique.



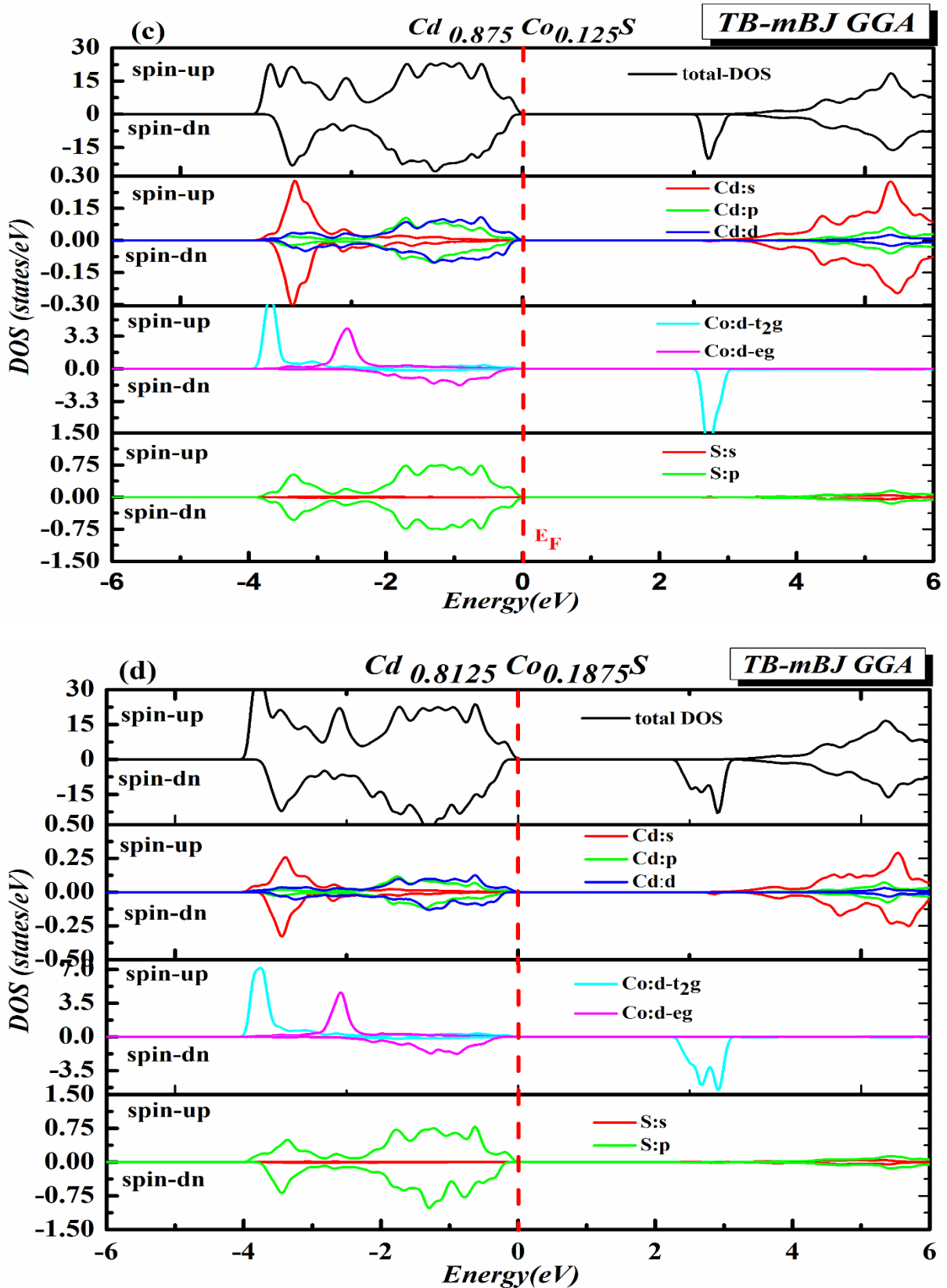


Figure III.9: Densités d'états totales et densité d'états partielle pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x=0$,

(b) $x=0.0625$, (c) $x=0.125$ et (d) $x=0.1875$, obtenues par l'approximation TB-mBJ GGA.

III.5.2. propriétés magnétique

III.5.2.1. Couplage d'échange

Pour les composé étudiés, l'étude des propriétés électroniques notamment la structure électronique en détail donne l'opportunité de déterminer deux paramètres importants nommés la s-d constante d'échange de $N_{0\alpha}$ pour la bande de conduction et la p-d constante d'échange $N_{0\beta}$ pour la bande de valence. La détermination de ces paramètres nous sert à évaluer la comparaison qui existe entre la bande de valence et la bande de conduction affectées durant le processus d'échange de fission. Ces deux constantes caractérisent sont calculées à l'aide de l'expression de spin Hamiltonien donnée par :

$$H = -N_0\beta s.S \quad (\text{III. 4})$$

Où N_0 et β sont respectivement, signifie la concentration du cation et l'énergie d'échange p-d, tandis que s et S représentent respectivement le trou libre et les spins d'impuretés Co. Les constantes d'échange d'après l'interaction de Kondo, peuvent être directement calculées suivant cette expression [26] :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x \langle S \rangle} \quad (\text{III. 5}) \qquad N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x \langle S \rangle} \quad (\text{III. 6})$$

Où $\Delta E_v = (E_v^\downarrow - E_v^\uparrow)$ et $\Delta E_c = (E_c^\downarrow - E_c^\uparrow)$ sont respectivement l'écart de fission de la bande de conduction et la bande de valence, x est la concentration de l'élément de transition dopant Co et $\langle S \rangle$ est la demi-magnétisation de l'atome dopant. Les valeurs calculées de $N_{0\alpha}$, $N_{0\beta}$, ΔE_v , ΔE_c en utilisant le TB-mBJ GGA sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Calcul de conduction et valence échange de fission ΔE_c et ΔE_v et les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour les composés Cd_{1-x}Co_xS ($x = 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$) obtenues par l'approximation TB-mBJ GGA.

<i>Compound</i>	ΔE_c	ΔE_v	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S	0.0341	- 0.0849	0.3639	- 0.9058
Cd_{0.875}Co_{0.125}S	- 0.0423	- 0.1469	- 0.2258	- 0.7728
Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S	- 0.2982	- 0.2085	- 1.0603	- 0.7413

On voit que la constante d'échange $N_{0\alpha}$ décroît, tandis que celles de $N_{0\beta}$ augmentent avec la concentration en Co croissante de $x=0,0625$ à $x=0,1875$, confirmant le caractère magnétique de ces alliages. Le signe négatif de $N_{0\beta}$ et de $N_{0\alpha}$ signifie que le mécanisme d'échange double existe dans ces composés car les interactions s-d et p-d sont parallèles et donnent un caractère FM. À l'exception de celle de $N_{0\alpha}$ trouvée dans $Cd_{0.0625}Co_{0.9375}S$, nous remarquons que les états de conduction et de valence se comportent de la même manière pendant le processus de division de l'échange.

Les valeurs de $N_{0\beta}$ dans tous les composés sont plus négatives que $N_{0\alpha}$, ce qui signifie que l'énergie d'échange impliquée par le canal de spin-down inclure un comportement semi-conducteur ferromagnétique dans nos systèmes.

III.5.2.2. Moment magnétique

L'objectif premier de doper le CdS par des métaux de transition est d'essayer de le rendre magnétique afin de l'exploiter en spintronique. Le calcul du moment magnétique total (M_T) pour les composés $Cd_{1-x}Co_xS$ avec $x = 0,0625, 0,125$ et $0,1875$ et le moment magnétique local (atomique) du Cd, Co, et S pour chaque alliage et dans les sites interstitiels, en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ GGA. Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Calcul du moment magnétique total M_T en (μ_B) et Moments magnétiques locaux et dans les sites interstitiels du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875 obtenues par les approximations (a) PBE-GGA, (b) le PBE-GGA + U et (c) Tb-mBJ GGA.

	Compound	M^T	m^{Co}	m^{Cd}	m^S	m^{inter}
PBE -GGA	$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	3.0026	2.0481	0.0102	0.0604	0.2001
	$Cd_{0.875}Co_{0.125}S$	5.9959	2.4823	0.0060	0.1204	0.4012
	$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	8.9851	2.4915	0.0037	0.2315	0.8287
PBE-GGA+U	$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	3.0013	2.7297	0.0018	0.0968	0.3652
	$Cd_{0.875}Co_{0.125}S$	5.9999	2.8409	0.0037	0.0194	0.1940
	$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	9.0001	2.8419	0.0034	0.0219	0.2951
TB-mBJ GGA	$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	3.0000	2.7362	0.0003	0.0328	0.1153
	$Cd_{0.875}Co_{0.125}S$	6.0000	2.7304	0.0003	0.0635	0.2340
	$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	9.0001	2.7297	0.0027	0.0663	0.3652

Le moment magnétique du Co obtenu par GGA + U et TB-mBJ GGA est d'environ 2.84 μB et 2.73 μB , respectivement. Ces valeurs sont assez proches de la valeur de 3 μB pour l'ion Co^{2+} et supérieures à celles obtenues par GGA (2.48 μB). Nous avons remarqué que ces valeurs plus élevées sont comparables aux autres résultats théoriques [38]. D'autre part, l'hybridation p-d entre le Co-3d et le S-3p réduit le moment magnétique local sur Co de sa valeur d'état libre et produit de petits moments magnétiques locaux sur les sites hôtes non magnétiques de Cd et de S. Cette conclusion est conforme à l'étude réalisée par Ladizhansky et al. [27]. L'augmentation du dopage en Co entraîne une augmentation du moment magnétique total qui atteint la valeur de 9 μB par super cellule à la concentration x la plus élevée (x = 18.75 %) considérée dans cette étude, sous toutes les approches. Ces résultats confirment l'état fondamental magnétique et ferromagnétique du composé $Cd_{1-x}Co_xS$.

III.6. Propriétés optiques

III.6.1. la fonction diélectrique

Le domaine des propriétés optiques des solides est un domaine très important, aussi bien dans les recherches fondamentales que dans les applications industrielles. Alors que pour les premiers, l'origine et la nature des différents processus d'excitation sont d'un intérêt fondamental, ces derniers peuvent les utiliser dans de nombreux dispositifs optoélectroniques. Dans l'interaction entre onde et la matière, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée sous forme de photons, une deuxième partie réfléchiée et une autre partie traverse le solide par diffusion inélastique. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peut être caractérisé par la fonction diélectrique complexe qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Cette fonction diélectrique est écrite sous la forme complexe [28]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 7})$$

Où ε_1 représente la composante réelle, liée à la polarisation du milieu, et ε_2 est la composante imaginaire de la fonction diélectrique qui caractérise l'absorption du matériau.

De manière générale, les parties réelles et imaginaires ε_1 et ε_2 sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig [29-31]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{ev}(k)|^2 \delta[\omega_{ev}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{III. 8})$$

Où le symbole intégral représente une intégration sur la première Zone de Brillouin, $M_{cv}(k)$ représente le dipôle de quantité de mouvement des éléments, e est le vecteur potentiel défini par le champ électrique, qui représente les éléments de la matrice pour les transitions directes entre les états de la bande de valence $u_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $u_{ck}(r)$, et $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ représente l'énergie de transition correspondante. La partie réelle du tenseur diélectrique $Re(\epsilon_{\alpha\beta}) = \epsilon_{\alpha\beta}^1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant la relation:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III. 9})$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale. Notons que toutes les propriétés optiques telles que diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, et le coefficient d'absorption, α , peuvent être dérivés facilement de la fonction diélectrique. D'autre part, il est tout à fait clair que les bandes interdites calculées avec la TB-mBJ GGA sont trouvées nettement améliorées par rapport au calcul avec la GGA et GGA+U. Pour cette raison, nous avons calculé les propriétés optiques de $Cd_{1-x}Co_xS$ sur la base de nos calculs de structure électronique par l'approximation TB-mBJ GGA pour un photon d'énergie allant jusqu'à 30 eV.

La figure III.10: représente le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique optique $\epsilon_1(\omega)$ par rapport à l'énergie des photons des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 6.25\%$, 12.5% et 18.75% obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA: (a) Spin up, (b) Spin down, où la constante diélectrique du CdS dopé au Co change évidemment, devient très grande et croît rapidement avec l'augmentation des dopants pour les faibles énergies (inférieure à 4.5 eV). Alors que, dans la région d'ultra viole, ce paramètre diminue rapidement à zéro pour les deux sens de rotation (canaux à spin majoritaire et minoritaire), ce qui peut être utilisé comme matériau diélectrique de contrôle de la lumière [14]. De plus, $\epsilon_1(\omega)$ diminue à des valeurs négatives dans la plage d'énergie (8.5 eV à 14.5 eV) pour les deux sens (a) spin up, (b) spin down. Par contre, la concentration de dopage n'a pas d'effet significatif sur la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$, dans la région de hautes énergies (supérieure à 14.5 eV). La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est fortement liée au gap optique selon les prédictions de théorie spectroscopique et le modèle de Pen [32-33]. Nous remarquons

d'après le tableau III.6 que ce paramètre $\epsilon_1(0)$ augmentait avec l'augmentation du dopage en Co, par rapport au CdS pur.

Tableau III.6 : Valeurs de la fonction diélectrique statique du CdS et Cd_{1-x}Co_xS à $x = 6.25\%$, 12.5% et 18.75% obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA

Composé	$\epsilon_1(0)_{up}$	$\epsilon_1(0)_{dn}$
CdS	2.68	2.68
Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S	2.70	2.73
Cd_{0.875}Co_{0.125}S	2.71	2.76
Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S	2.88	3.01

Les parties imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du CdS pur et de CdS dopé au Co obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA : (a) spin up, (b) spin down sont illustrées dans la Figure III.11. On constate que pour le CdS pur on a trois pics diélectriques principaux, situés respectivement à b_1 (2.8 eV), b_2 (4.8 eV) et b_3 (8.2eV). Le premier pic provient de la transition électronique directe entre les états 3p du l'orbitale S en haut de la bande de valence (VB) et les états 5s du l'orbitale Cd au bas de la bande de conduction (CB). Dans la gamme de basses énergies de 2.5 eV à 3eV (red shift) et lorsqu'on dope le CdS par Co, les intensités des pics dopé diminue progressivement en fonction de la concentration en Co, dont l'apparition des nouveaux pics autour de (4 eV) que celle du CdS pur. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la densité des états (DOS), où l'atome de Co fournit un grand nombre d'électron de conduction près de la surface de Fermi, ce qui permet de modifier les transitions électroniques inter bandes. Le deuxième pic peut être dû à la transition entre les états 3p du l'orbitale Cd et les états 3s du l'orbitale S ou 3p de l'orbitale S et 5s du l'orbitale Cd. Où la densité de ce pic diminue avec le dopage dû à l'hybridation de p - d. Le troisième pic provient de la transition des états 3p du l'orbitale S et des états 5s du l'orbitale Cd dans le CB profond. La figure III.12 montre le déplacement du pic du coefficient d'absorption de 7.5 eV à 8.5 eV Ces changements ont un impact sur la fonction diélectrique et les propriétés optiques. Notons que les résultats obtenus pour le CdS pur sont cohérents avec ceux obtenus par Li et Dang [34].

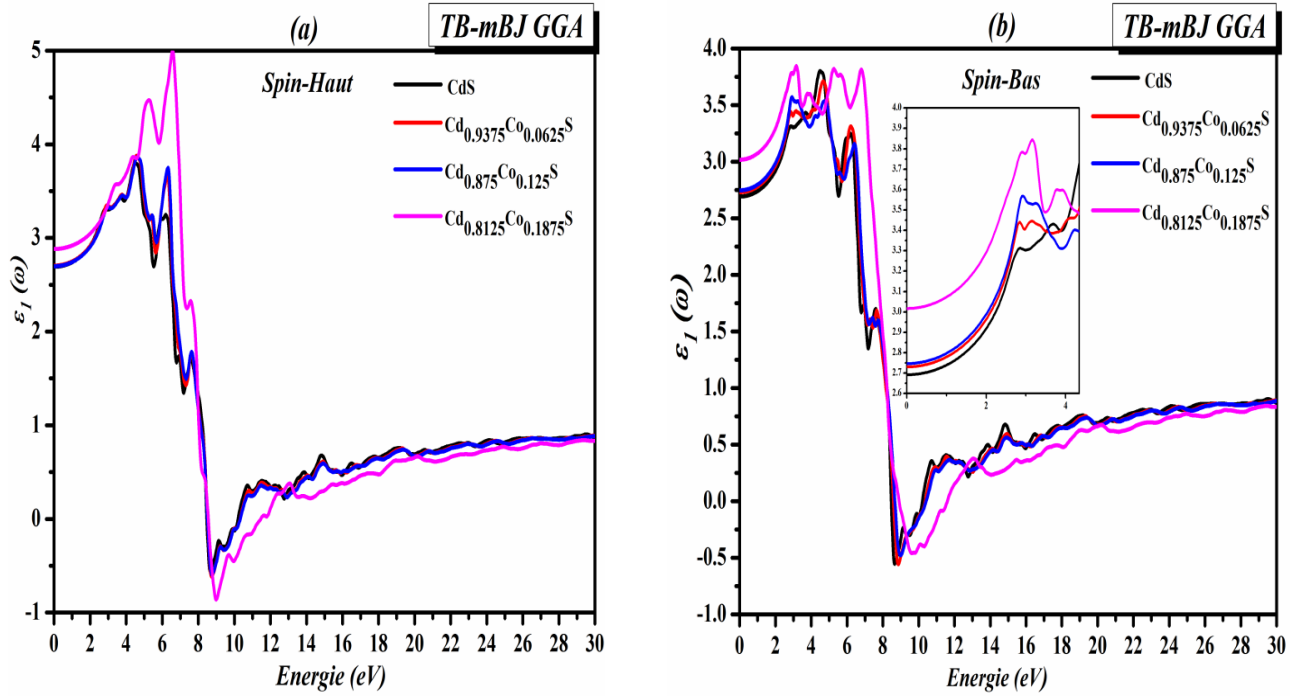


Figure III.10: Partie réelle de la fonction diélectrique du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875) en fonction de l'énergie des photons obtenue par l'approximation Tb-mBJ GGA : (a) Spin up, (b) Spin down.

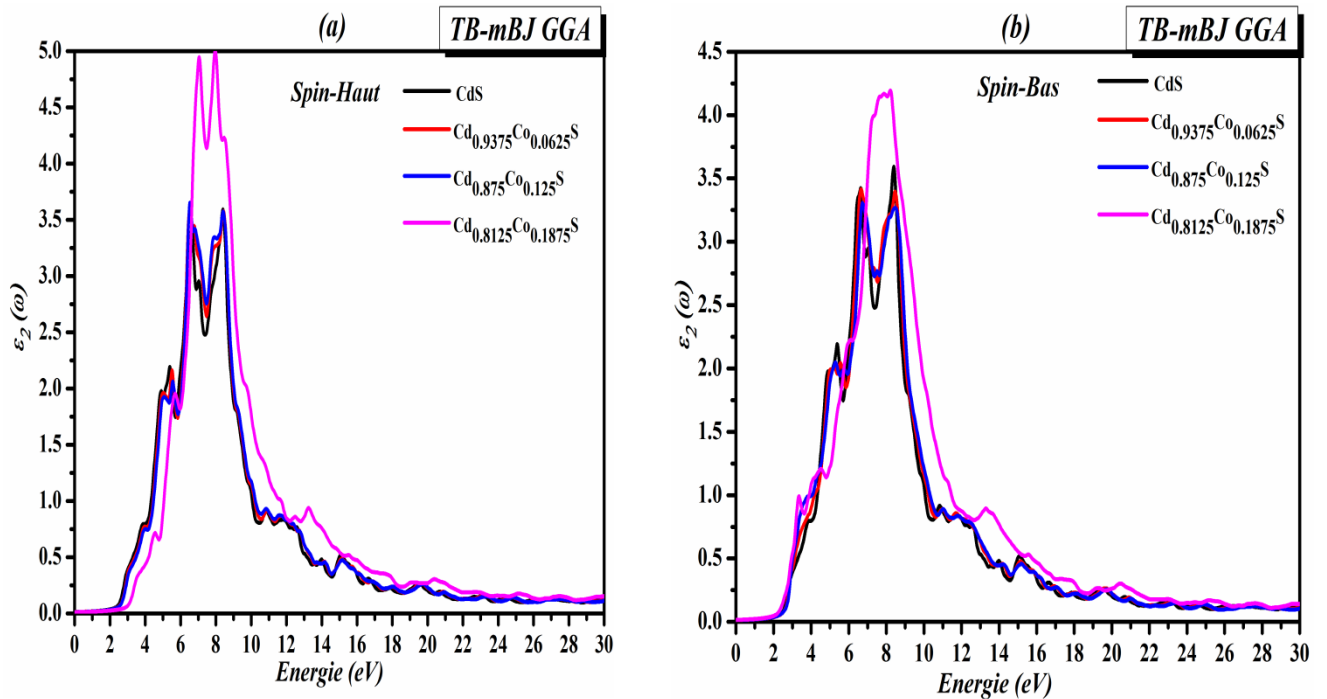


Figure III.11: Partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875) en fonction de l'énergie des photons obtenue par l'approximation Tb-mBJ GGA: (a) Spin up, (b) Spin down.

III.6.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est un paramètre qui indique la fraction de lumière perdue par l'onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur du matériau. C'est un paramètre important pour l'estimation des propriétés optiques des matériaux utilisés en tant que dispositifs optoélectroniques. Ce paramètre $\alpha(\omega)$ est entièrement lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'expression :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{\hbar c} \quad (\text{III. 10})$$

Avec c est la vitesse de la lumière dans le vide et ω la fréquence.

A partir de la figure III.12 nous pouvons remarquer que les trois pics principaux du CdS pur correspondant à $\epsilon_2(\omega)$ sont présents pour différentes concentrations x (0.625, 0.125 et 0.1875) dans les alliages $Cd_{1-x}Co_xS$. Alors que, Lorsque l'atome de Co est introduit dans le CdS, plusieurs pics d'absorption apparaissent dans la gamme d'énergie la plus basse par rapport au CdS non dopé. Ce résultat a été prédit par le calcul de la structure électronique, lorsque nous avons montré que, lorsqu'on augmente le dopage par Co dans le matériau CdS, le comportement des alliages passe lentement d'un semi-conducteur à un semi-conducteur ferromagnétique, et que leurs spectres d'absorption se déplacent légèrement vers des énergies plus élevées (déplacements dans le bleu) et l'intensité des pics augmente progressivement pour les deux sens (a) Spin up, (b) Spin down dans la gamme de faibles énergies (inférieur à 8.8 eV), ou les valeurs maximales de l'absorption pour Spin up sont $1.16 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$, $1.18 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$, $1.17 \cdot 10^4 \text{m}^{-1}$ et $131.5 \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$ et pour Spin bas sont $1.16 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$, $1.15 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$, $1.13 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$ et $1.18 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$ pour les alliages $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875), respectivement.

Pour les grandes énergies (plus de 8.8 eV) et en raison des interactions entre bandes, de nombreux multi-pics se sont formés dans la plage d'énergie comprise entre 8.8 et 20 eV. Enfin, les courbes diminuent pour atteindre une intensité nulle à partir de 30 eV et ne montrant aucune absorption, sauf que le spectre de CdS dopé à $x = 18.75\%$ montre l'impact majeur de l'impureté de Co dans le système CdS avec une forte absorption dans l'ultraviolet. (30-40 eV). Ces tendances graphiques sont en bon accord avec les travaux expérimentaux rapportés par Y. Shan [35] et P. Chawla [36], dans lesquels les pics d'absorption sont plus différents que ceux du CdS pur.

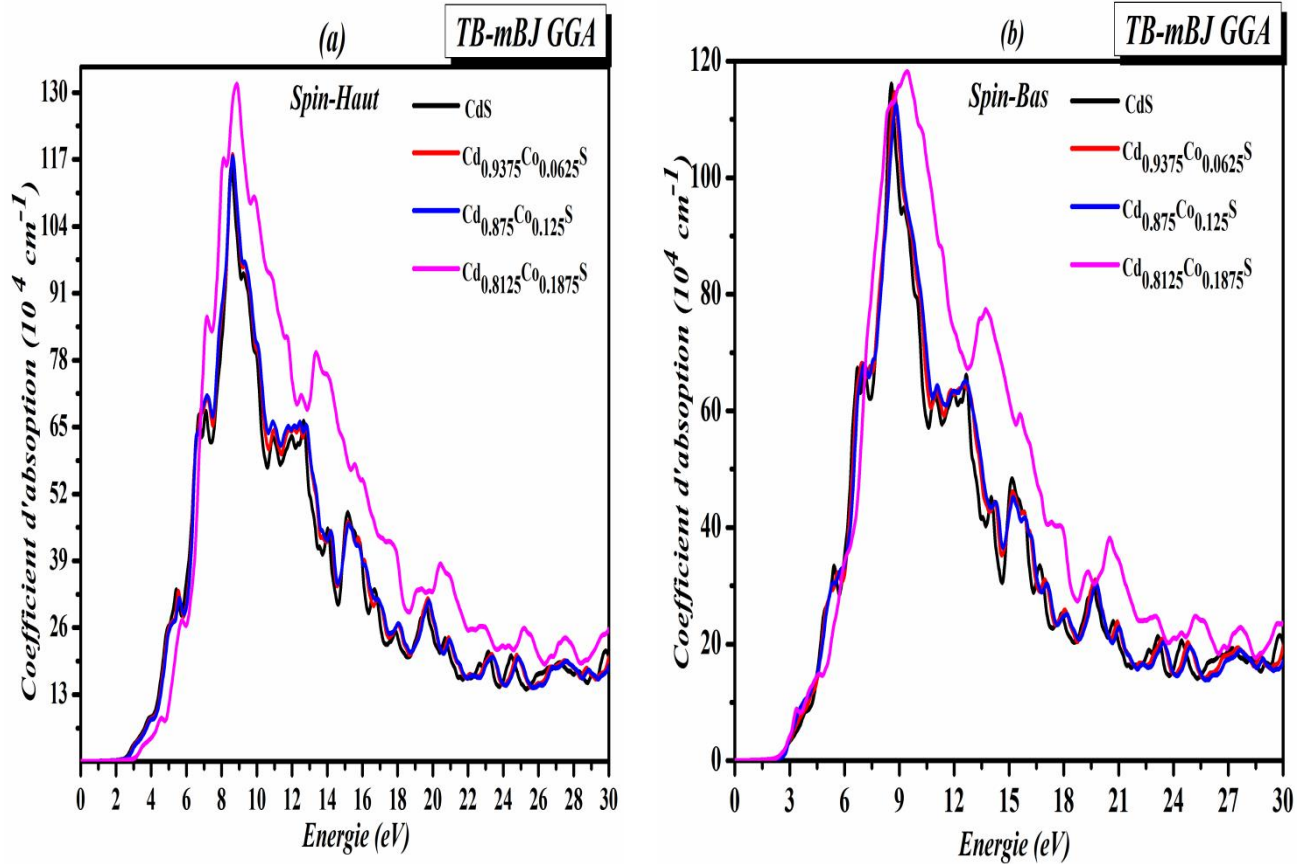


Figure III.12: Coefficient d'absorption du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875) en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation Tb-mBJGGA:
(a) Spin up, (b) Spin down.

III.6.3. Réflectivité

La réflectivité est la fraction de la puissance électromagnétique réfléchie par rapport à incidente au niveau d'une interface donnée. Pour une incidence normale la réflectivité est donnée par la relation :

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{(III. 11)}$$

La figure. III.13 représente l'évolution de l'énergie $R(\omega)$ par rapport aux énergies des photons pour différentes concentrations simulées par DFT dans la gamme d'énergie variant de 0 à 30 eV. On remarque clairement que la réflectivité du CdS dopé est différente que celle CdS non dopé. Ce comportement est valable pour les deux pics up et down, où on pour toutes concentrations du dopant a une très grande intensité (figure III.13.).

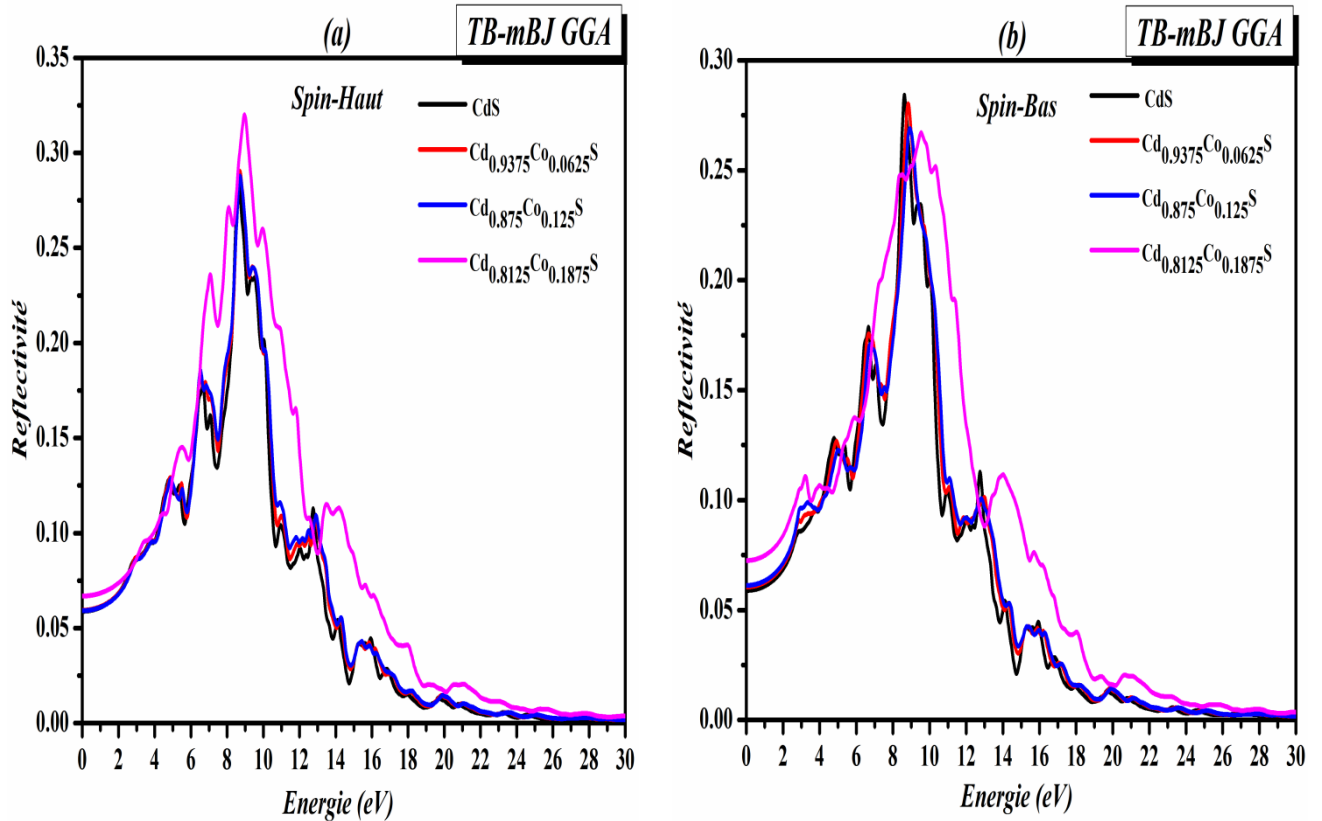


Figure III.13: Variations de réflectivité du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.1875) en fonction de l'énergie des photons obtenues par l'approximation Tb-mBJGGA: (a) Spin up, (b) Spin down.

III.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des alliages $Cd_{1-x}Co_xS$ pour $x = 0, 0.0625, 0.125$, et 0.1875 sont étudiées en fonction de la température de $T=0K$ à $400K$, dans le but de déterminer l'évolution des propriétés macroscopiques comme : la température de Debye (θ_D), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et l'entropie (S). Du point de vue théorique, le calcul de ces propriétés par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Pour ces obtenir des informations sur ces propriétés thermodynamiques, il faut prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. La détermination de propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ), où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement

et la stabilité de phases [37]. Le modèle de Debye quasi-harmonique [38,39], tel que mis en œuvre dans le programme GIBBS élaboré par Blanco et al. [38,40].

Sur la figure III.14, nous avons présenté la variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température pour l'ensemble des composés étudiés. On remarque clairement que la variation de cette grandeur montre le même comportement pour les quatre composés. A basses températures, la capacité calorifique C_v se manifeste de plus en plus clairement dans le sens de l'augmentation est les courbes de (C_v) ont globalement un comportement qui dépend de (T^3) [41]. Cependant, à haute température, la capacité calorifique à volume constant augmente lentement et tend vers la limite de Dulong-Petit pour des températures supérieures à 300 °K [42].

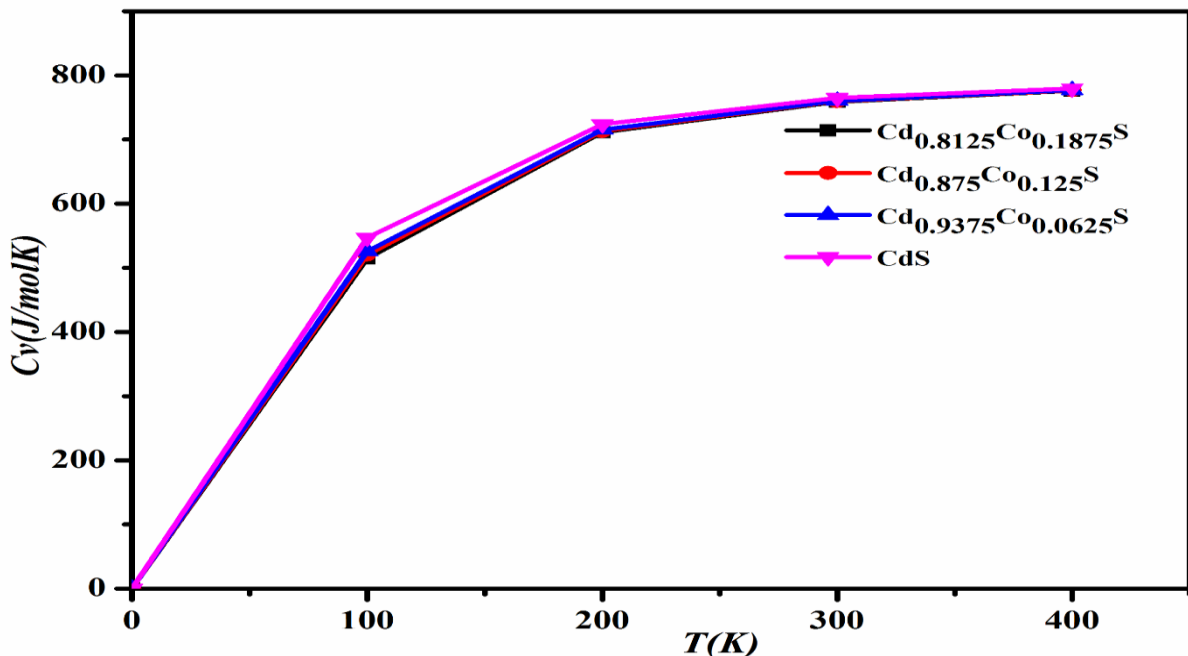


Figure III.14: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température (T en degré °K) pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$.

Comme le deuxième paramètre ; l'entropie fournit également des informations utiles pour spécifier l'état physique exact d'un système. La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions est illustrée sur la Figure III.15. On remarque bien, que l'entropie S augmente de façon monotone avec la température T . Les valeurs obtenues pour S relatives à nos composés à température ambiante (300K) et pression nulle (0 GPa) sont résumées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Valeurs de l'entropie S (J/mol k) et la température de Debye (θ_D) à température ambiante (300K) et pression nulle (0 GPa) du CdS et $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 6.25\%$, 12.5% et 18.75% obtenues par l'approximation Tb-mBJ GGA

Composé	S (J/mol k)	(θ_D)
CdS	1000	287.5
$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	998	303
$Cd_{0.875}Co_{0.125}S$	997	307.5
$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	996	312

Les résultats obtenus (figure III.15 et tableau III.7) pour l'entropie indiquent clairement que nos composés sont hautement ordonnés.

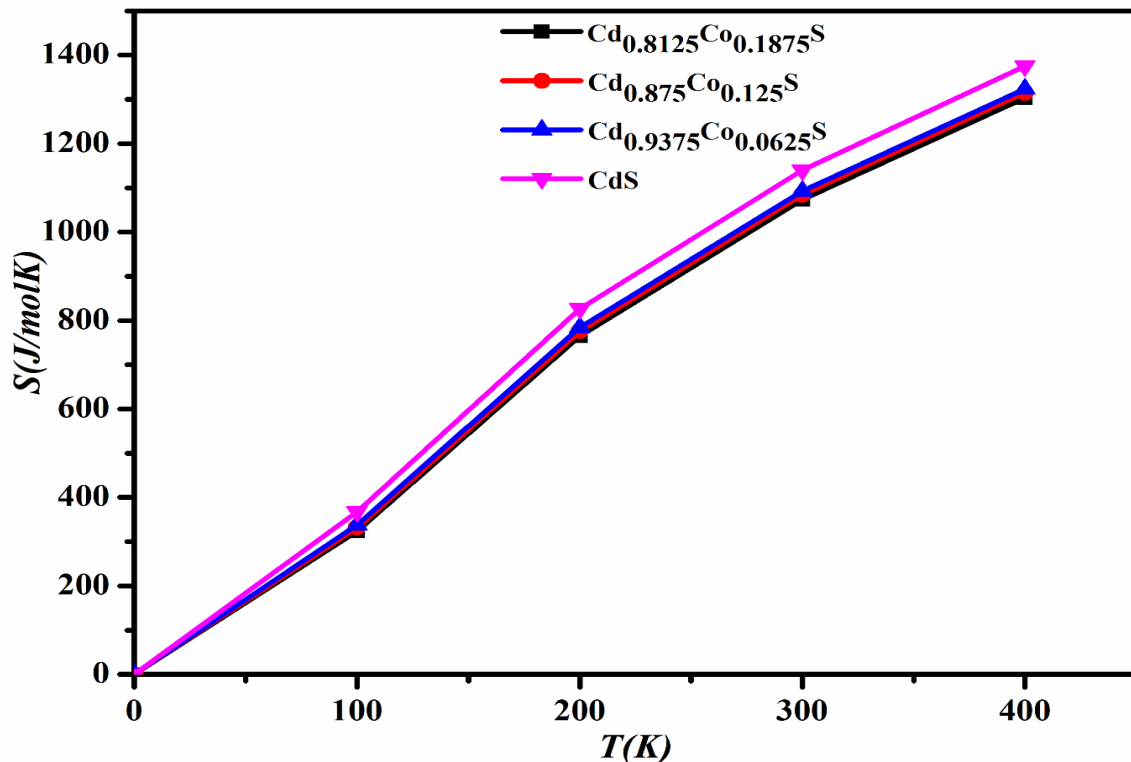


Figure III.15: Variation de l'entropie en fonction de la température T (K) pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$.

La température de Debye (θ_D) est aussi un important paramètre utilisé pour décrire les propriétés thermiques d'un cristal, c'est la température critique qui distingue le comportement classique du cristal soumis à des vibrations thermiques. Car ces vibrations thermiques deviennent trop importantes par rapport aux effets quantiques. La variation de la température de Debye en fonction de la température à la pression ambiante ($P = 0$ GPa) est illustrée dans la figure III.16, pour nos composés $Cd_{1-x}Co_xS$. **Pratiquement** pour tous les alliages, (θ_D) est presque constante dans la région entre 0 et 100 K, à partir de $T \geq 100$ K, elle décroît lentement en fonction de la température. À la pression nulle (0 GPa) et à la température ambiante (300 K), les valeurs de température de Debye obtenues pour chaque matériau sont regroupées dans le tableau III.6. Les valeurs de (θ_D) résumées dans le tableau III.6 indiquent que ces composés sont très rigides et résistants à la température. Mais, si nous comparons ces matériaux entre eux, nous trouverons que le composé $Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$ est le plus rigide, cette rigidité est causée par la liaison covalente prédominante entre les atomes composés de ce matériau. Par contre, le composé CdS non dopé est le plus fragile parmi nos matériaux dopés.

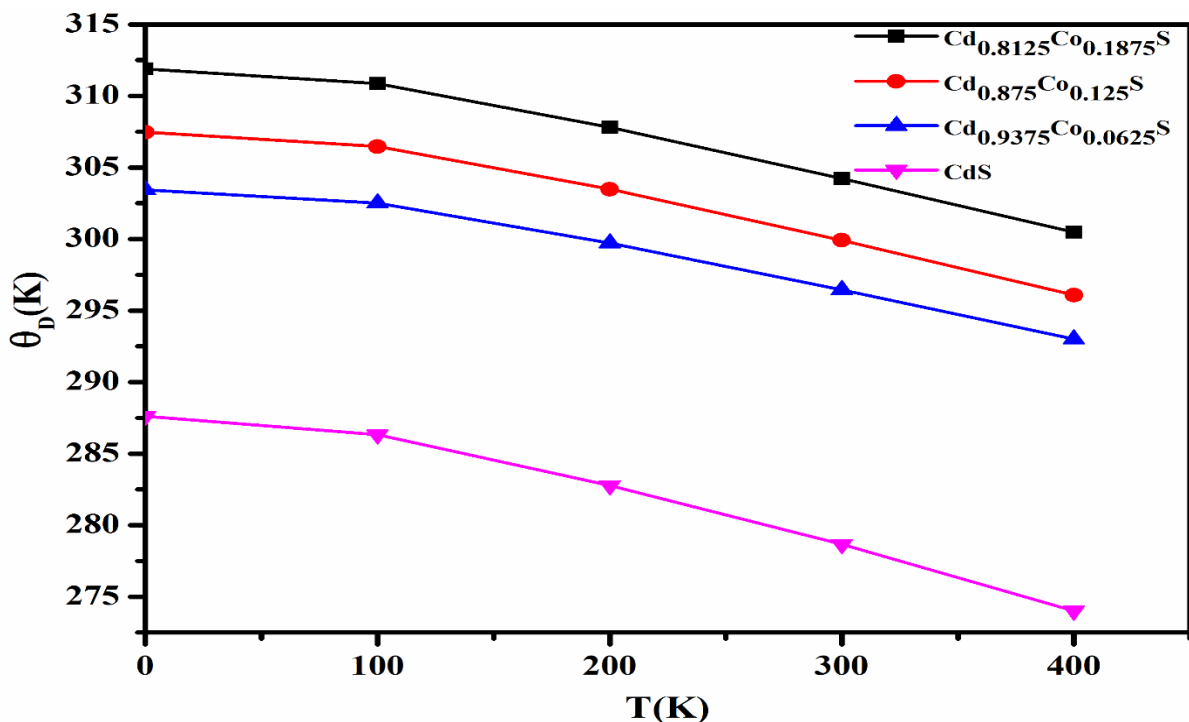


Figure III.16: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température $T(K)$ pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$.

III.8. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux CdS purs et CdS dopés par les atomes de Co en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Trois approches différentes ont été adoptées, à savoir, (PBE) GGA, (PBE) GGA + U et TB-mBJ GGA. Le co-dopage du CdS à différentes concentrations change son état fondamental électronique d'un semi-conducteur à bande interdite directe non magnétique à un semi-semi-conducteur ferromagnétique (**HSC**), préservant ainsi la nature de la bande interdite directe. Le moment magnétique total obtenu pour $Cd_{1-x}Co_xS$ à $x = 0, 0.0625, 0.125,$ et 0.1875 provient généralement des états d (t_{2g}) des atomes de Co et de substitution avec une faible contribution des atomes Cd et S. En augmentant les concentrations en dopants Co, le moment magnétique total augmente et les états Co-3d (t_{2g}) s'hybrident fortement avec les états S-3p. De plus, le signe négatif de l'opération de division de l'échange de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ confirme le mécanisme de double échange provoqué par l'interaction s-d et p-d dans tous les alliages considérés. Les résultats théoriques obtenus en utilisant le formalisme TB-mBJ GGA sont en bon accord avec ceux déduits des données expérimentales et théoriques. Dans cette étude, nous avons théoriquement confirmé le caractère semi-semi-conducteur de **$Cd_{1-x}Co_xS$** avec un ordre de spin ferromagnétique. De tels composés peuvent être utilisés dans les applications de dispositifs spintroniques.

Les effets de la concentration en dopant Co sur les propriétés optiques montrent que les trois états de Co (impureté) forment de nouveaux niveaux de bandes de conduction et peuvent améliorer de manière significative la transition optique entre la bande de valence et les états de d inoccupés de Co des transitions optique intrinsèque du semi-conducteur CdS. Parallèlement à l'augmentation des concentrations de Co, les spectres d'absorption passent progressivement à une érosion élevée (transferts de blues) et l'absorption optique de **$Cd_{1-x}Co_xS$** augmente dans le domaine de l'ultra viol. Tous ces changements sont causés par le dopage par le matériau Co en CdS. Ces propriétés sont extrêmement intéressantes pour les applications spintroniques.

Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées en se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs, l'analyse de la capacité calorifique (C_v), La variation de l'entropie S et de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température est faite dans le but d'enrichir d'autres travaux éventuels et

montrent clairement que nos composés **$Cd_{1-x}Co_xS$** dopés par Co sont nettement plus rigides que le matériau CdS pur.

III.9.References

- [1] K. M. Wong, M. Irfan, A.Mahmood, G. Murtaza, *Optik* 130 (2017) 517–524.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Technische Universitat Wien, Austria (2001).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865–3868.
- [4] D. P. Rai, R. K. Thapa, *J. Korean Phys.* 62 (2013) 1652-1660.
- [5] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev.* 102 (2009) 226401-226404.
- [6] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943–954.
- [7] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev* 43 (1991) 7570-7574.
- [8] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, *Phys.Rev.* 48 (1993) 16929-16934.
- [9] O. Madelung, M. Landolt–Borstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, vol17b (1982).
- [10] J. Monkhorst, D. Pack, *Physical Review* 13 (1976) 5188-5192.
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244-247.
- [12] S. L. Shang, Y. Wang, D. Kim, Z.-K. Liu, *Comput. Mater.Sci.* 47 (2010) 1040-1048.
- [13] Ch. Bourouis, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 1040-1045.
- [14] Yan-XiaoHan, Chuan-LuYang, Yong-TaiSun, Mei-ShanWang, Xiao-GuangMa, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 503–509.
- [15] H.Yahi, A. Meddour, *J. Magn. Mater.*401 (2016) 116-123.
- [16] O. Madelung, Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relation-ships in Science and Technology, vol. 7b, Springer, Berlin (1982).

- [17] J.Bai, J.M.Raulot, Y.D.Zhang, C.Esling, Xuzhou, and L. Zuo, *J. Appl. Phys.*109 (2011) 14908-14913.
- [18] J. Bai, J. M.Raulot, Y. D.Zhang , C.Esling, X. Zhao, and L. Zuo, *J. Appl. Phys*, 108 (2010) 064904-064910
- [19]S.M.Alay-E-Abbas,K.M.Wong, N. A. Noor, A. Shaukat, and Y. Lei, *Solid State Sci*, 14 (2012) 1525-1535.
- [20] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid State Commun*, 133 (2005) 301-304.
- [21] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401-226405
- [22] R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, A. Balerna, C. Balasubramanian, S. Bellucci, A.I. Popov, K. Asokan, *Journal of Alloys and Compounds*493 (2010) 240-245.
- [23] C. X. Li, S. H. Dang, *Acta Phys. Sin.* 61 (2012) 017202-017208.
- [24] H. Moulkhalwa, Y. Zaoui, K. Obodo, A. Belkadi, L. Beldi and B. Bouhafs, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*,10 (2018) 1-15.
- [25] X.Y. Cui, B. Delly, A.J. Freeman, C. Stamp fl, *Physical Review Letters* 97 (2006) 016402-016406
- [26] S.Sanvito,P.Ordejon,andN.A.Hill, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165206-165219
- [27] V. Ladizhansky, V. Lyahovitskaya, S. Vega, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8097–8104
- [28] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Computer Physics Communications* 175 (2006) 1–14.
- [29] F.Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Pergamon Press, Oxford (1973).
- [30] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev.* 66 (2002) 165105-.165109
- [31]:S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610-8617
- [32] HuiPan, Yuan PingFeng, QinYunWu, ZhiGaoHuang, *Phys.Rev.*77 (2008)125211-125214

- [33] Ping Li, Chang-wen Zhang, Jie Lian, Shang Gao, Xiao Wang Solid State Communications 151(2011)1712–1715
- [34] C. X. Li, S. H. Dang, Acta Phys. Sin, 61 (2012) 017202-017209
- [35] Yu Shan, Xinglong Wu, Xiao Gan, Xiaobin Zhu, Jiancang Shen and Paul K. Chu J. Phys. Chem. C 118 (2014)11085-11092.
- [36] P. Chawla, G. Sharma, S. P. lochab, N. Singh. Defects Solids 762 (2009) 164755
- [37] Abdessamad SEKKAL, Thèse de doctorat « Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare », université de TELEMENEN, (2014).
- [38] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [39] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57–72.
- [40] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [41] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.
- [42] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

—————→ *Chapitre IV* ←————

Propriétés physiques du composé

$Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni)

IV.1 Introduction

Le sulfure de cadmium dopé avec des ions de métaux de transition a suscité beaucoup d'attention en raison de ses excellentes propriétés luminescentes. Le dopage par des métaux de transition comme Mn, Fe, Co etc... Ouvre des possibilités de formation d'une nouvelle catégorie de matériaux ayant de nouvelles propriétés pour plusieurs champs d'applications [1-12].

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés tout particulièrement à l'effet du dopage du composé de sulfure de cadmium $Cd_{1-x}TM_xS$ par un élément de transition ($TM = Mn, Fe, Co$ and Ni à $x = 0.0625$) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques dans la phase ferromagnétique dans laquelle les spins s'alignent selon la même direction. Pour toute nos calculs, nous avons utilisé l'approche Ab-initio FP-LAPW, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. La structure choisie dans cette étude est la phase zinc-blende. Les propriétés structurales ont été réalisées par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA). Par contre, les propriétés magnétiques, électroniques et optiques sont étudiées comparativement en utilisant la nouvelle approximation de Tran-Blaha qui est la version modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ) [13].

IV.2 Détails de calcul

Dans cette partie de notre travail, tous nos calculs ont été effectués à l'aide d'une super cellule de 32 atomes créée à partir de 1 2 2 maille primitive où la structure est devenue de type tétragonal comme indiqué dans la Figure IV.1 [14-15]. Les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle à polarisation de spin ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP- LAPW), implémentée dans le code Wien2k [16-17]. Deux approximations sont utilisées pour exprimer le potentiel de d'échange et corrélation : le potentiel du gradient généralisé GGA [18], et pour mieux estimer les propriétés optoélectroniques, la modification récente du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ) par Tran et Blaha est employée [13]-[19]. L'utilisation de fonctionnel TB-mBJ est bien justifiée par la bonne description de structure de bande pour les isolants et les semi-conducteurs et donne des valeurs de l'énergie de la bande interdite trop proches des valeurs expérimentales.

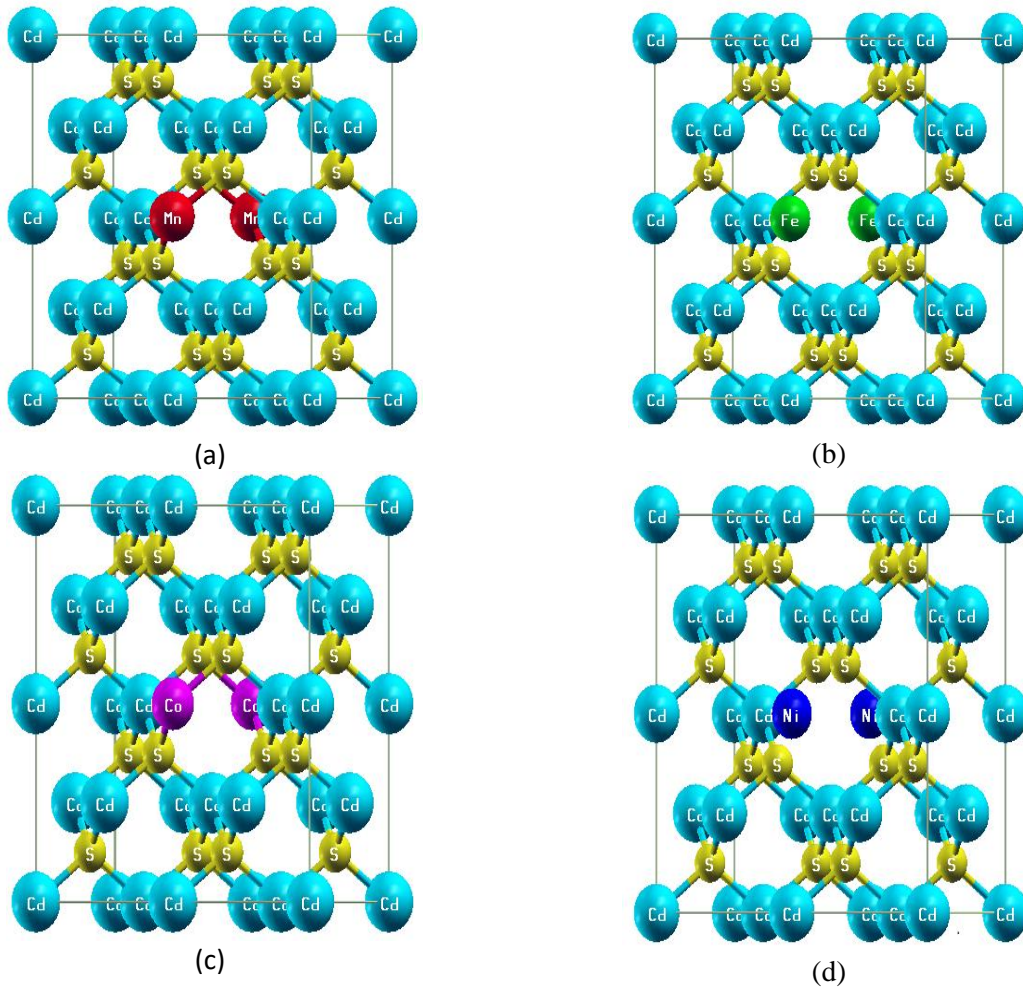


Figure IV.1 : Structure cristalline de $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ avec (a) $TM = Mn$, (b) $TM = Fe$, (c) $TM = Co$ et (d) $TM = Ni$ dans une super cellule de 32 atomes.

L'utilisation de fonctionnel TB-mBJ est bien justifiée par la bonne description de structure de bande pour les isolants et les semi-conducteurs et donne des valeurs de l'énergie de la bande interdite trop proches des valeurs expérimentales.

CdS se cristallise généralement dans la structure zinc-blende avec le groupe d'espace F-43m (N° 216) avec une constante de réseau expérimentale autour de 5,83 Å [20]. La cellule unitaire primitive à une unité moléculaire de CdS où l'atome de Cd est située à (0, 0, 0) et l'atome S à (1/4, 1/4, 1/4). Nous avons obtenu nos composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Co$ et Ni) en substitution l'atome de Cd en position (0, 1/2, 1/2) par un autre atome de dopant ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni).

La configuration électronique des éléments utilisé dans ce chapitre **Mn** : [Ar] 4s²3d⁵, **Fe** : [Ar] 4s²3d⁶, **Co**: [Ar] 4s²3d⁷ et **Ni**: [Ar] 4s²3d⁸ indique que les électrons de valence paratome augmente de Mn à Ni. Les calculs de DFT (PBE-GGA) sont utilisés pour

Déterminer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Pour assurer une bonne convergence, nous avons pris un nombre de fonctions étendues jusqu'à $R_{MT} * K_{max} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} est le module maximal du vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des R_{MT} sont égales à 2.43 unité atomique (a.u) pour l'atome Cd, Co, Ni et Fe et $R_{MT} = 2.33$ (a.u) pour l'atome S. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 50 k-points basés sur un maillage de $9 \times 9 \times 9$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à obtenir une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry.

IV.3 Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux c'est l'étape la plus importante dans un calcul ab-initio. En effet, elle permet de renseigner sur toutes les informations microscopiques des matériaux et par conséquent, elle permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...). Pratiquement pour un cristal réel, les informations structurales très précises peuvent être recueillies par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X. De nos jours, il est possible de calculer théoriquement l'énergie totale des solides de façon suffisamment précise par l'utilisation des approximations disponibles dans les codes de calculs, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou celle du gradient généralisé (GGA). Pour l'optimisation de ces structures, nous avons en première lieu, relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale du semi-conducteur CdS [20].

L'étape suivante consiste à déterminer a_0 , V_0 , E_0 . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume (voir Figure IV.2) puis en ajustant par l'équation d'état de Murnaghan [21] :

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. B' est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

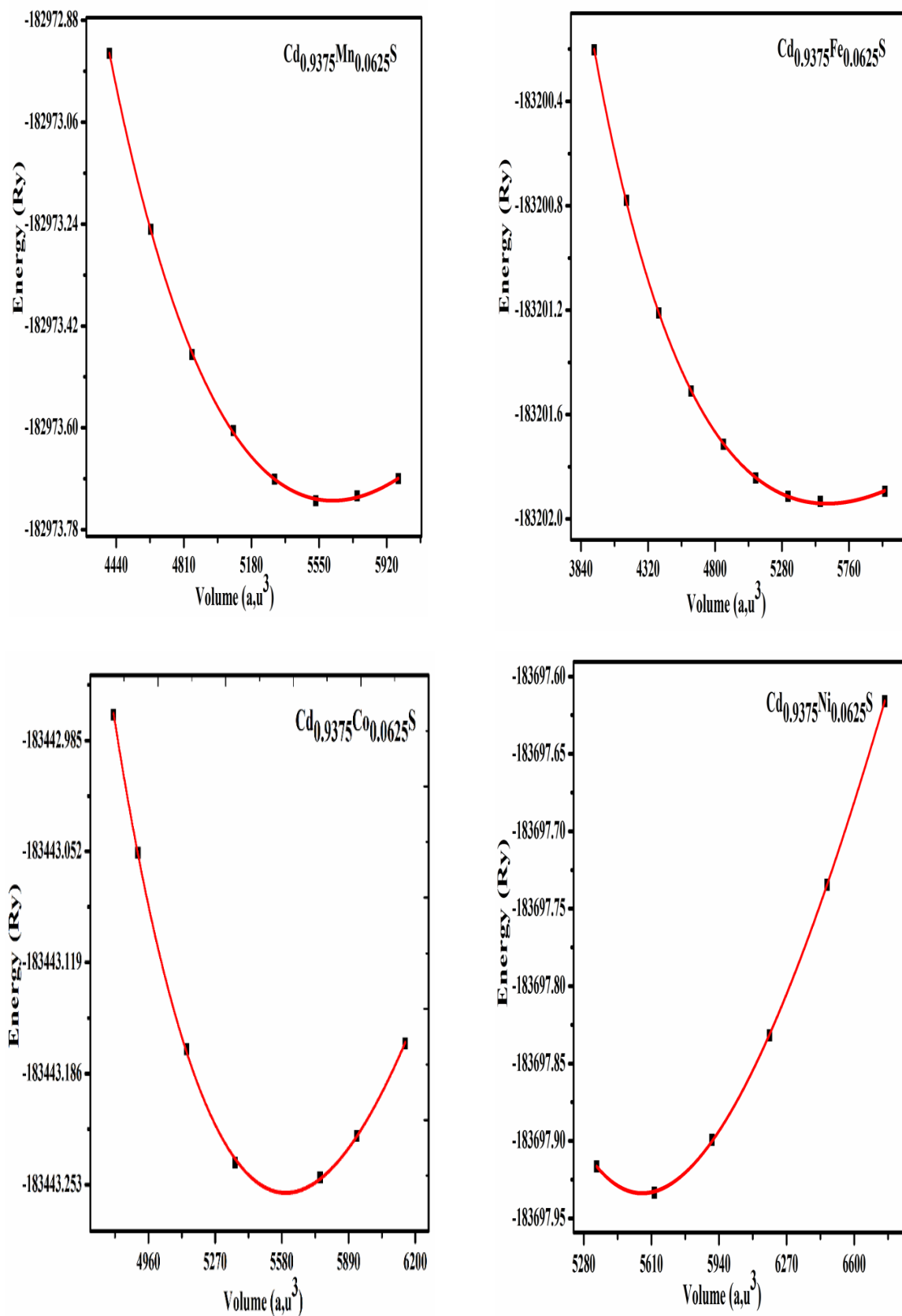


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ avec $TM = Mn, Fe, Co$ et Ni

Les résultats numériques obtenus après l'ajustement de ces courbes sont représentés dans le tableau IV.1 accompagnés à quelques valeurs théoriques [22-23-24] et données expérimentales disponibles [25].

Tableau IV.1 : Les paramètres structuraux calculés tels que : les constantes des réseaux (a_0), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') du $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni).

Compound	Lattice parameter a_0 (Å)			Bulk modulus B (GPa)			B'		
	This work	Calc.	Exp.	This work	Calc.	Exp.	This work	Calc.	Exp.
CdS	5.951	5.836 ^a	5.83 ^d	53.02	65.71 ^a	64.3 ^d	4.39	4.494 ^a	–
$Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S$	5.923	5.976 ^b		56.24	–		4.20	–	
$Cd_{0.9375}Fe_{0.0625}S$	5.917	5.812 ^c		53.49	66.90 ^c		4.22	4.705	–
$Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$	5.915	5.809 ^c		56.77	66.34 ^c		4.12	4.49 ^c	–
$Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S$	5.904	5.806 ^c		52.99	67.51 ^c		4.9	4.87	–

^aRef. [23] ; ^bRef. [24]; ^cRef. [22]; ^dRef. [25]

Nous pouvons remarquer à partir des valeurs regroupés dans le tableau IV.1 que le paramètre de réseau a_0 du composé CdS non dopé est plus grand que le paramètre des réseaux des alliages $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ où il diminue en remplaçant l'atome de Cd par l'un des atomes de métal de transition dans l'ordre décroissant du Mn à Ni qui correspond au rayon atomique décroissant passant de Mn, Fe, Co et Ni respectivement (figure IV.3.).

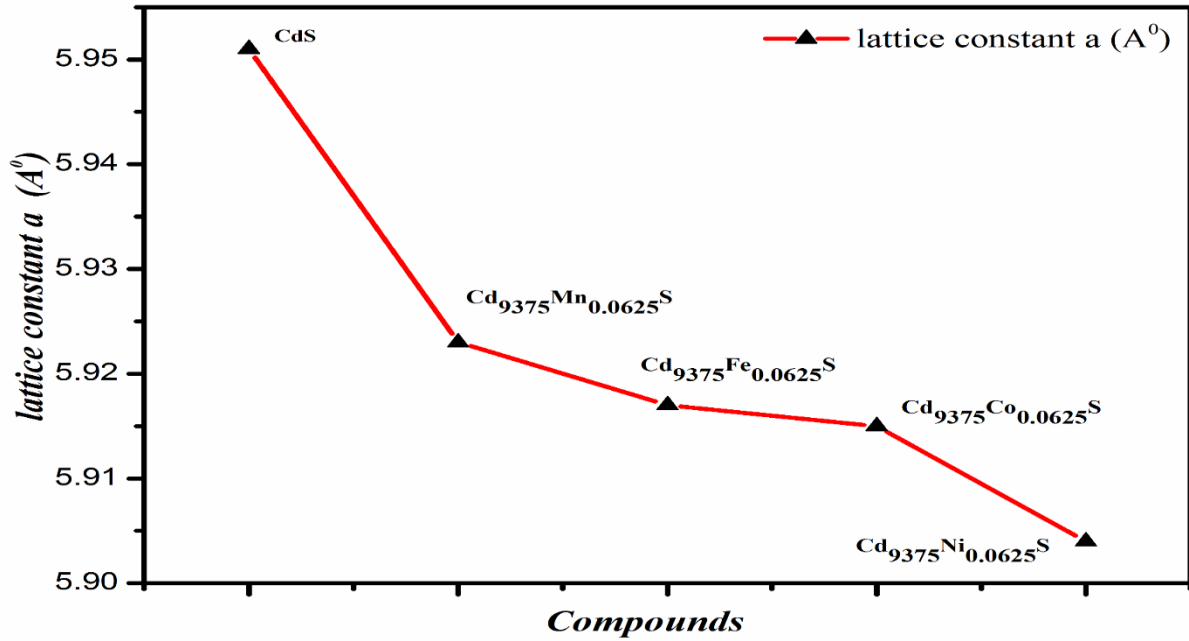


Figure VI.3 : Variation du paramètre de réseau a (Å) en fonction du dopant de métal de transition

Et pour plus d'informations sur la stabilité du dopant TM dans nos structures $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ (TM = Mn, Fe, Co et Ni), nous avons calculé l'énergie de formation à l'aide des formules suivantes [26- 29]:

$$E_f = E_t(Cd_a TM_b S_c) - a E_{bulk}(Cd) - b E_{bulk}(TM) - c E_{bulk}(S) \quad (IV.3)$$

Où est $E_t(Cd_a TM_b S_c)$ l'énergie totale de la super cellule avec n atomes de Cd remplacés par atomes de TM et $E_{bulk}(Cd)$, $E_{bulk}(TM)$ et $E_{bulk}(S)$ sont respectivement les énergies totales par atome de Cd, TM et S entièrement en vrac, et les paramètres a, b, c sont les nombres d'atomes de Cd, TM et S dans la formation de cellules unitaires.

On trouve que les énergies de formation calculée E_f sont de -2.15, -2.20, -2.17 et -2.15 eV/f.u pour les dopants Mn, Fe, Co et Ni, respectivement. La valeur la plus basse et la plus négative de l'énergie de la formation, ce qui indique que les composés CdS dopé par (TM = Mn, Fe, Co et Ni) à $x = 0,0625$ peuvent être réalisés expérimentalement. Notons qu'un système de dopage plus stable est plus facile à former, ce qui entraîne une énergie de formation inférieure. Pour l'ordre de grandeur des énergies de formation on trouve que l'énergie de formation du $Cd_{0.9375}Fe_{0.0625}S < Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S < Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S < Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S$.

IV.4. Propriétés électroniques

IV.4.1. Structures de bandes

Les figures VI.4 et VI.5, présentent les structures de bandes électroniques polarisées en spins majoritaires (up) et spins minoritaires (down) pour CdS et pour les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) dans la phase ferromagnétique (FM) qui ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, en utilisant l'approximation TB-mBJGGA.

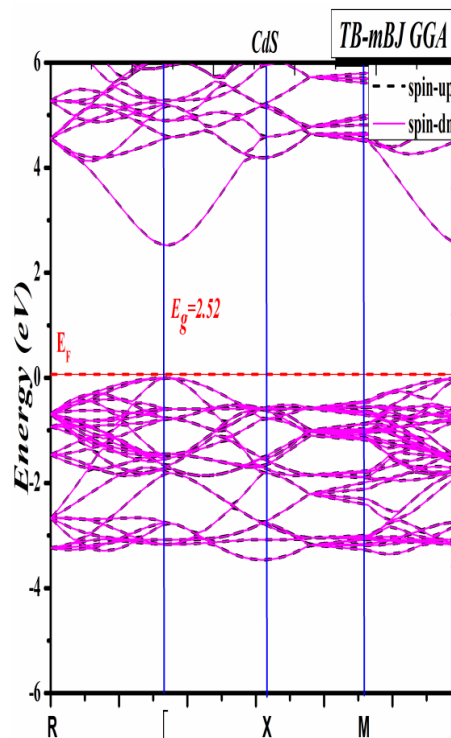


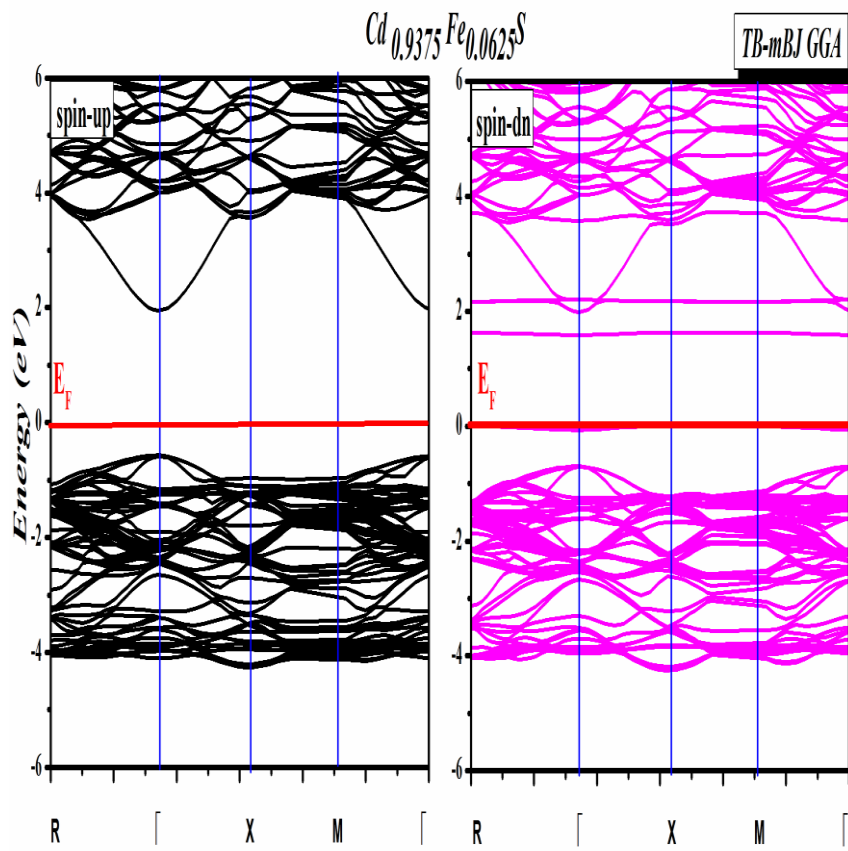
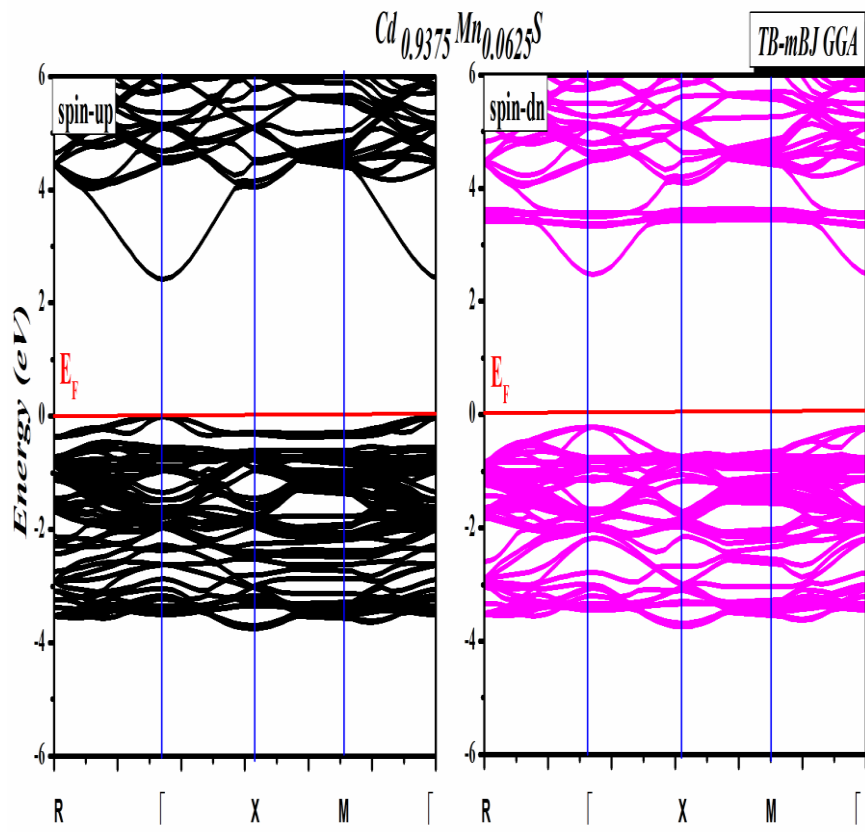
Figure VI.4 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (down) de CdS.

Via ces figures, on voit clairement que dans tous les composés étudiés, le CdS dopé TM a conservé la nature de la bande interdite directe du CdS non dopé sauf Ni-CdS (Figure VI.4). Ou le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. On peut remarquer aussi que l'effet de l'impureté (TM) sur le composé CdS est bien remarqué dans les figures IV.5 sur les structures de bandes, entre majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) pour tous les composés. En effet, le composé $Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S$ présente un comportement d'un semi-métallique (HM),

avec spins minoritaires métallique et spin majoritaires semi-conducteur. Alors que, dans le cas de $Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S$, $Cd_{0.9375}Fe_{0.0625}S$ et $Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S$, le niveau de Fermi E_F se situe au milieu des maxima de la bande valence (VB) et des minima de la bande conduction (CB), montrant ainsi le comportement des semi-conducteurs ferromagnétiques, par rapport à celle du CdS non dopé où les structures de bandes pour le spin up et le spin down sont nettement identiques. Les résultats trouvés pour le gap optique, montrent que ce composé possède un gap direct d'environ 2.53 eV, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [30, 31].

Les valeurs du gap calculées pour les spins minoritaires (down) et semi-métalliques G_{HM} , sont résumées dans le Tableau VI.2. Ce paramètre défini comme étant un écart d'énergie entre (spin-up) et (spin-down) est un élément important pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques et spintroniques. Alors que, ce paramètre est défini par la différence entre l'énergie la plus basse des spins majoritaires (minoritaires) de la bande de conduction et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des spins majoritaires (minoritaires) de la bande de valence. Et le gap du demi-métal (G_{HM}). Est défini comme le minimum entre l'énergie basse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de conduction vis-à-vis du niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie haute des spins majoritaires et minoritaires de la bande de valence [32, 33].

Les calculs que nous avons effectués dans cette partie, montrent bien que la substitution de la teneur de Cd par 6,25% TM ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) dans l'hôte CdS semi-conducteur entraîne une augmentation de l'énergie de gap du spin majoritaire lorsqu'on passe de Mn à Ni (Tableau IV.2) au fur-à-mesure que le nombre d'électrons 3d augmente de Mn à Ni, c'est une augmentation des interactions s-d et p-d entraîne donc une augmentation de l'énergie des gaps E_g avec l'addition de 6,25% de Mn, Fe, Co ou Ni. Cependant, le G_{HM} est situé entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi dans la minoritaire (spin-down) pour $Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S$. est défini comme le minimum entre l'énergie basse des spins majoritaires et minoritaires de la bande de conduction vis-à-vis du niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie haute des spins majoritaires et minoritaires de la bande de valence



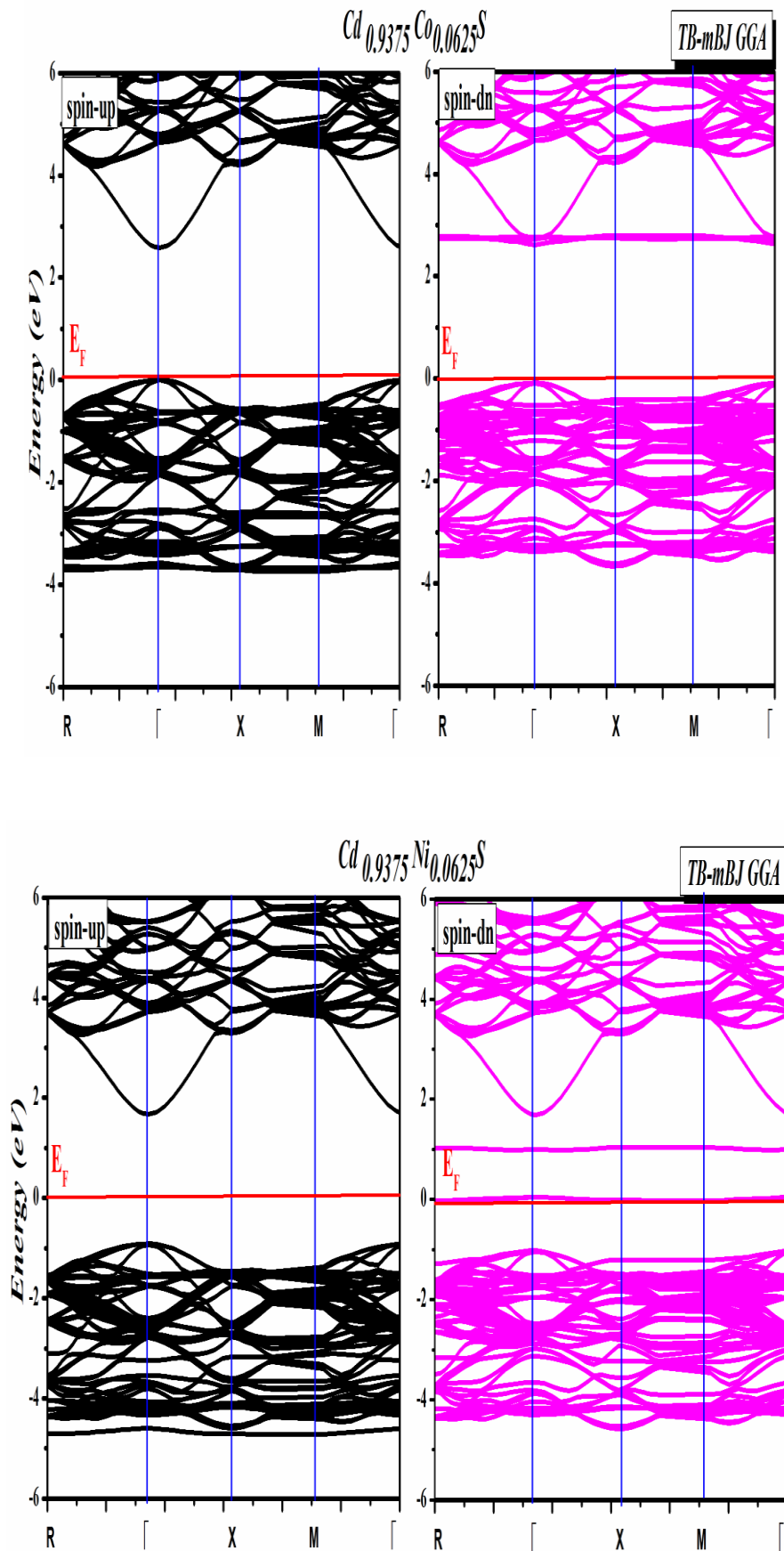


Figure IV.5 : Les structures de bandes des composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) calculées par l'utilisation de l'approximation TB - mBJ GGA.

Tableau VI.2 : Valeurs du gap E_{HM} (eV) de demi-métal et le gap E_g (eV) des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (down) pour les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) obtenues par l'approximation TB - mBJ GGA.

<i>Compound</i>	$E_{g_{up}}$	$E_{g_{dn}}$	G_{HM}	$E_{g_{\Gamma-\Gamma}}$ (Exp)
CdS	2.523	2.523	-	2.56^e, 2.42^f
Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S	2.422	2.687	-	
Cd_{0.9375}Fe_{0.0625}S	2.510	1.58	-	
Cd_{0.9375}Co_{0.0625}S	2.579	2.697	-	
Cd_{0.9375}Ni_{0.0625}S		-	0.91	

^eRef. [30] ^fRef. [31]

VI.4.2. Densité d'états électroniques

Pour la bonne compréhension des les propriétés électroniques et d'élucider l'effet de du dopage TM sur les propriétés de nos composés dopé par les matériaux de transition, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le CdS non dopé et pour les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) en utilisant l'approche GGA+TB-mBJ, en tenant compte de la polarisation en spin (up et down). La Figure VI.6 montre que CdS est un semi-conducteur non magnétique, est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct. La bande de valence (VB) est principalement due aux états 3p de S avec un petit mélange d'états 5s de Cd, tandis que la bande de conduction (CB) est dominée par les états 5s de Cd avec un petit nombre d'états 3p de S. Le TDOS et le PDOS illustrés dans la figure IV.5 montre les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires pour les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). Ou on peut constater qu'une forte participation des états d de l'impureté métallique autour du niveau de Fermi pour les composés TM. Pour le composé dopé Ni , le pic des spins minoritaires coïncidant avec le niveau de Fermi et la nature métallique des spins minoritaires résulte de l'hybridation p-d entre les états p de (S) et 3d de Ni autour de E_F . Tandis qu'il n'y a aucune contribution des états des spins majoritaires n'est observée, alors que les états de spins

Minoritaires ont un gap, ce qui confirme le caractère demi-métallique ferromagnétique de ces matériaux. Pour les composés dopés Fe , Mn et Co les états d de l'impureté sont introduits en dessous et en dessus du niveau de Fermi, ce qui caractérise le gap d'un matériau smicconducteur comme indiqué dans la littérature [34-35].

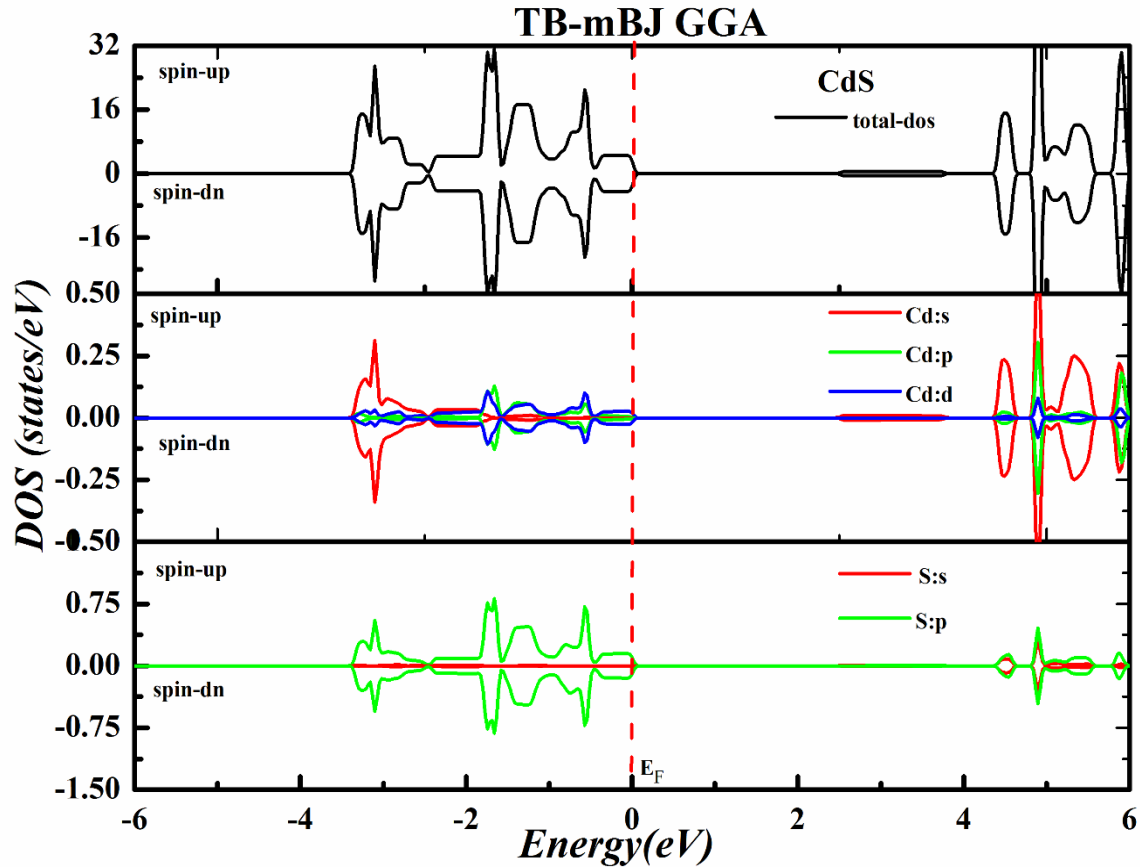
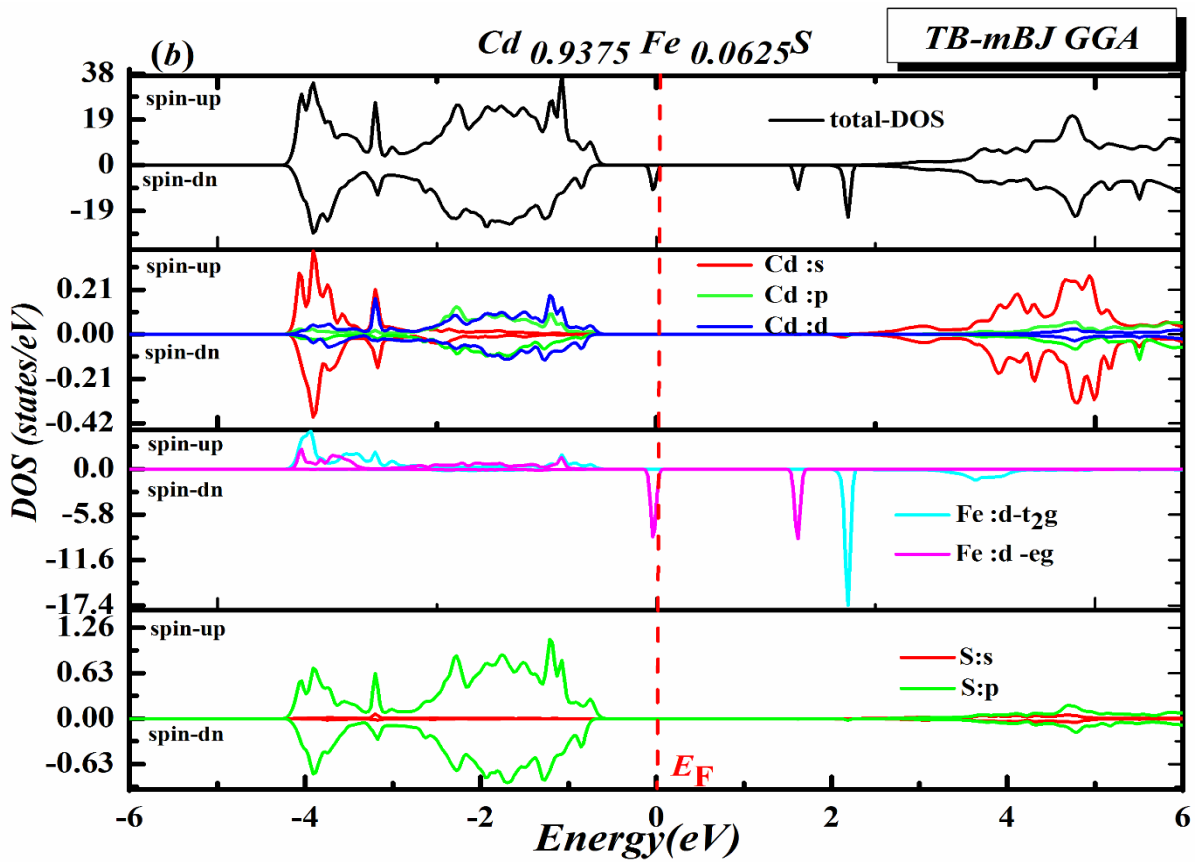
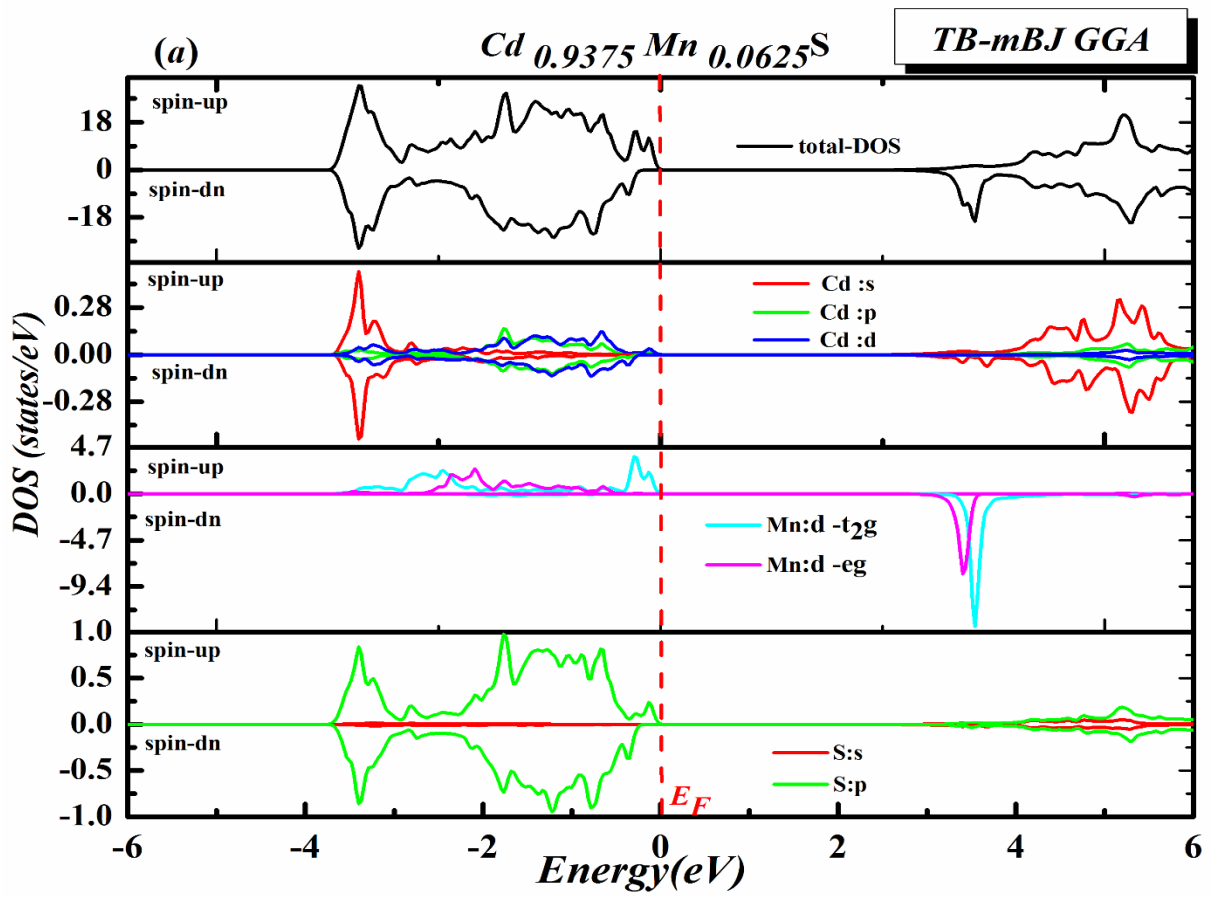


Figure IV.6 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (downn) de CdS en utilisant l'approximation TB - mBJ GGA.

En outre, la théorie du champ cristallin [36-37] précise que le champ cristallin tétraédrique formé par les ions S divise les niveaux 3d (TM) en deux types d'états séparés; un triplet des états de basse énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet des états de haute énergie e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) symétriques comme indiqué dans les figures IV.7(a,b,c,d), cette scission d'énergie est due à la forte interaction d'échange p-d entre les états 3d des atomes de TM et les orbitales p de l'anion S. Par conséquent, les états dégénérés 3d- t_{2g} de Ni, Mn, Co et Fe ont une forte hybridation avec les états S-p.

Les spectres de PDOS montrent que la distribution d'énergie des états eg par exemple, est inférieure à celle des états t_{2g} . Ce qui confirme que les atomes de Ni , de Co et de Fe sont assis dans un environnement tétraédrique. D'autre part, les figures IV.7 (a,b,c,d) montrent que, les états de métal 3d de transition à spins majoritaires sont occupés et situés dans la plage comprise entre -5.09 et -0.49 eV pour le composé dopé Ni , de -5.15 à -0.58 eV pour le dopé Co et entre -5.88 et -1.29 eV pour le dopé Fe , alors que pour le dopé Mn on a de -3.7 à -0.2 eV. En outre, les états 3d de métaux de transition à spins minoritaires se déplacent constamment vers des énergies supérieures allant de **Ni** , **Co** à **Fe** , et sont localisés dans la gamme comprise entre -0.59 et 0.10 eV pour le dopé **Ni** , de 2.8 eV pour le dopé **Co** , de 1.5 à 2.4 eV pour le dopé **Fe** et entre 3.2 et 3.8 eV pour le dopé **Mn** . De plus, les états à spin de minorité $Ni / Co / Fe-t_{2g}$ sont vides, alors que les états à spin de minorité $Ni / Co / Fe-eg$ sont remplis.



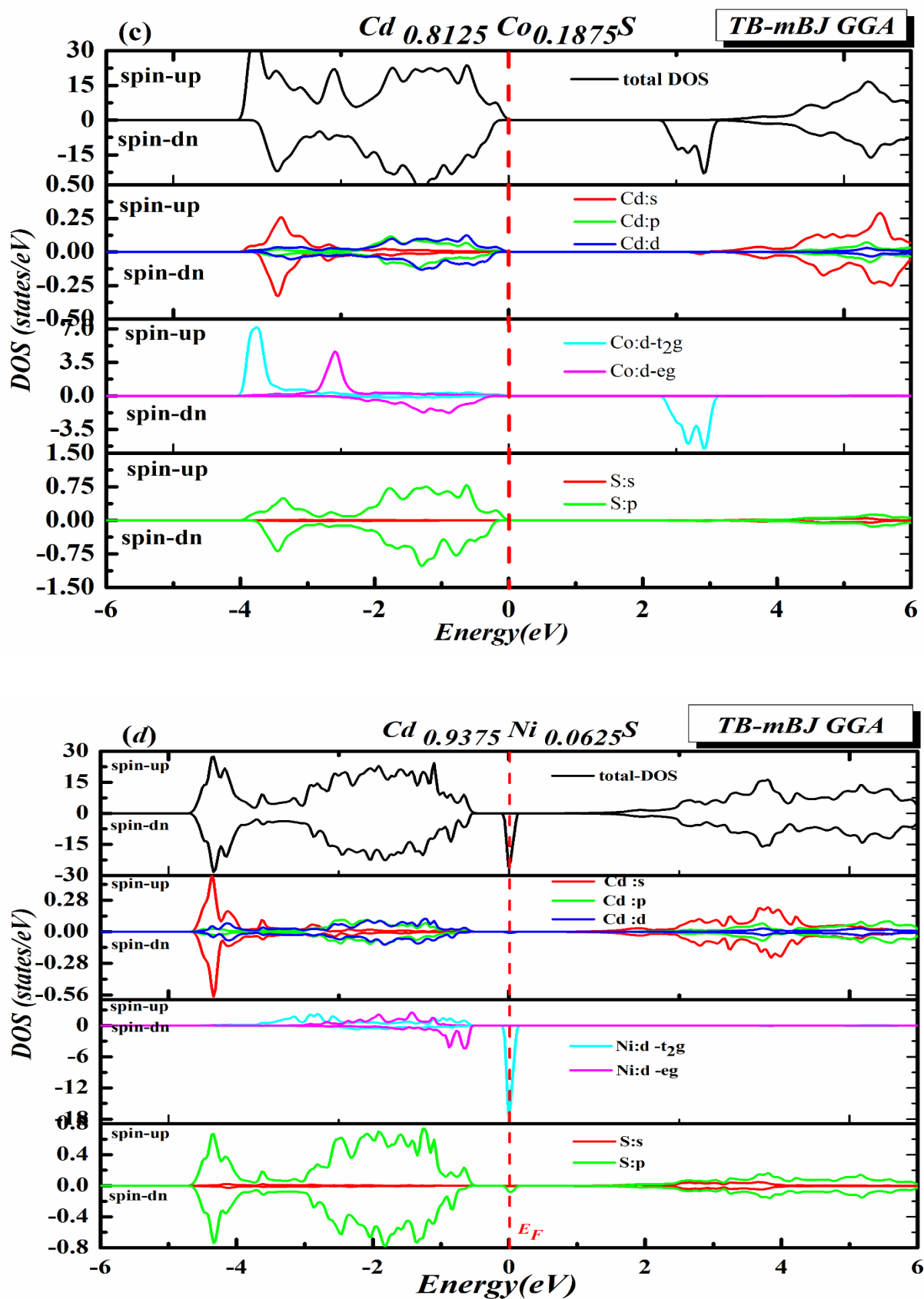


Figure VI.7 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (down) de CdS (a) dopé Mn, (b) dopé Fe, (c) dopé Co, (d) dopé Ni en utilisant l'approximation TB - mBJ GGA.

VI.4.3. propriétés magnétique

VI.4.3.1. Moments magnétiques :

Nous pouvons expliquer l'état ferromagnétique dans les matériaux $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ par le modèle de médiation par transporteur de Zener [38] car le ferromagnétisme est médié par les porteurs trous accepteur générés par les niveaux partiellement remplis 3d de (TM). D'autre part, les états 3d de (TM) partiellement occupés stabilisent la configuration de l'état ferromagnétique associée au mécanisme de double échange [39-41]. Par conséquent, l'arrangement de l'état ferromagnétique dans les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ est stabilisé par la contribution des mécanismes d'échange p-d et de double échange. Pour décrire l'effet du mécanisme d'échange p-d sur le comportement magnétique, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et les moments magnétiques locaux par atome de TM dans les sphères muffin-tin des atomes de Mn, Fe, Co et Ni des composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$. Les moments magnétiques totaux et locaux du composé $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni) sont donnés dans le tableau VI.4 :

Tableau IV.3. Calcul du moment magnétique total MT en (μB) et Moments magnétiques locaux et dans les sites interstitiels du composé $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$ ($TM = Mn, Fe, Co$ et Ni). Obtenues par les approximations PBE-GGA et Tb-mBJ GGA.

	Compound	M^{To}	M^{TM}	m^{Cd}	m^S	m^{inter}
BPE-GGA	$Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S$	5.0013	4.4589	0.0011	0.0234	0.3623
	$Cd_{0.875}Fe_{0.125}S$	3.9968	3.5100	0.0005	0.0466	0.2357
	$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	3.0026	2.0481	0.0102	0.0604	0.2001
	$Cd_{0.8125}Ni_{0.1875}S$	2.0019	1.3819	0.0010	0.0787	0.1724
	$Cd_{0.9375}Mn_{0.0625}S$	5.0011	4.5809	0.0038	0.0243	0.2761
Tb-mBJGGA	$Cd_{0.875}Fe_{0.125}S$	4.0000	3.6815	0.0030	0.0003	0.1643
	$Cd_{0.8125}Co_{0.1875}S$	3.0000	2.7362	0.0003	0.0328	0.1153
	$Cd_{0.8125}Ni_{0.1875}S$	2.0000	1.6509	0.0003	0.0002	0.0694

IV.5. Propriétés Optiques

L'interaction onde électromagnétique-matière, induit des effets de polarisation et des déplacements des électrons. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et sont caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ décrite dans le chapitre III. Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [42].

IV.5. 1. Fonction Diélectrique et indice de réfraction

Les figures VI.8 et IV.9 reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS dans la gamme d'énergie variant de 0 à 30 eV, en considérant les deux directions du spin : up et down. Comme la structure utilisée pour le CdS est une structure cubique de type zinc-blende, le matériau est isotrope, ce qui signifie que ses propriétés optiques sont identiques pour les deux types de polarisation de la lumière : ordinaire et extraordinaire.

Le CdS a une fonction diélectrique complexe identique dans les deux sens du spin car sa structure de bande est la même pour les spins hauts et bas. Son premier point critique dans la partie imaginaire, se produit à 2.52 eV qui correspond au gap énergétique de ce matériau. Après ce point, on voit une augmentation rapide de la fonction diélectrique complexe avec une succession de pics prononcés aux énergies : 2.8 eV, 3.8 eV, 4.50 eV, 6.2 eV, 6.9 eV et 7.50 eV, qui sont dues aux transitions inter bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

La variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS pour les deux directions du spin haut et bas, présente dans la figure IV.8 augmente jusqu'à des valeurs maximum à certaine énergie. Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans la gamme d'énergies autour de 9 eV. Notons que dans le sens du spin haut ces spectres optiques représentés dans cette figure (IV.8 a) sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics). Alors que, dans le sens du spin bas figure (IV.8 b) montre la même forme pour la variation de la fonction diélectrique, avec la présence d'un pic

important dans la région des basses fréquences due à l'impureté magnétique dans les composés Ni-CdS. Ce pic représente la transition directe entre l'état (d) de l'impureté et l'état (p) du soufre, et est toujours observé dans les spins majoritaires même s'il n'est pas très comparativement à celui des spins minoritaires. On peut interpréter ce phénomène en se basant sur sa structure de bandes, qui montre deux larges pics l'un qui est juste au-dessus du niveau de Fermi et l'autre qui coïncide avec le niveau de Fermi. Les composés Mn-CdS, Fe-CdS et Co-CdS ne présentent aucun pic dans la région des basses fréquences, car nous avons déjà mentionné au paravent qu'ils sont toujours isolants du fait que son niveau de Fermi passe dans le gap. La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la figure IV.9. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes. La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe pour Ni-CdS présente un pic situé dans la région des basses fréquences et dans la direction des spins bas autour de 1.5 eV, (Voir figure. IV.9. b). On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [43] donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad (\text{IV.3})$$

Dans le tableau IV.5 nous regroupons nos résultats pour la fonction diélectrique statique. Nous remarquons d'après ces résultats que la valeur statique du Ni-CdS est la plus importante, donc ce matériau possède le plus petit gap. Ce résultat confirme bien les résultats trouvés pour les gaps et listés dans tableau IV.2.

Tableau IV.4 : Constantes optiques du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS

Composé	$\epsilon_1(0)_{up}$	$\epsilon_1(0)_{dn}$	$n(0)_{up}$	$n(0)_{dn}$	Alpha max en Cm^{-1}	Energie correspondante en eV
CdS	2.68	2.68	1.64	1.64	$1.16 \cdot 10^6$	8.55
Mn-CdS	2.73	2.72	1.65	1.647	$1.12 \cdot 10^6$	8.76
Fe-CdS	2.67	2.69	1.63	1.642	$1.34 \cdot 10^6$	8.72
Co-CdS	2.71	2.74	1.645	1.653	$1.14 \cdot 10^6$	8.74
Ni-CdS	2.63	3.85	1.62	2.2	$1.11 \cdot 10^6$	8.60

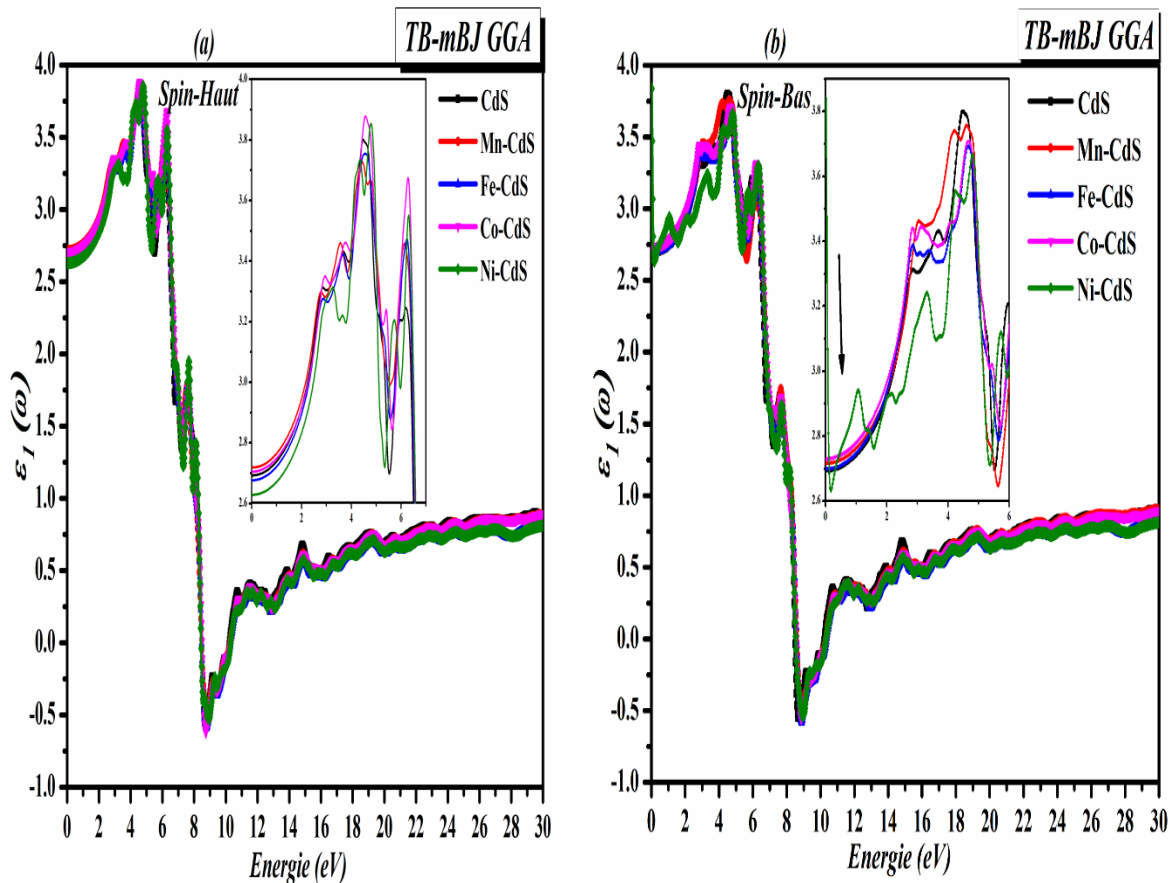


Figure. IV. 8 : Partie réelle de la fonction diélectrique du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

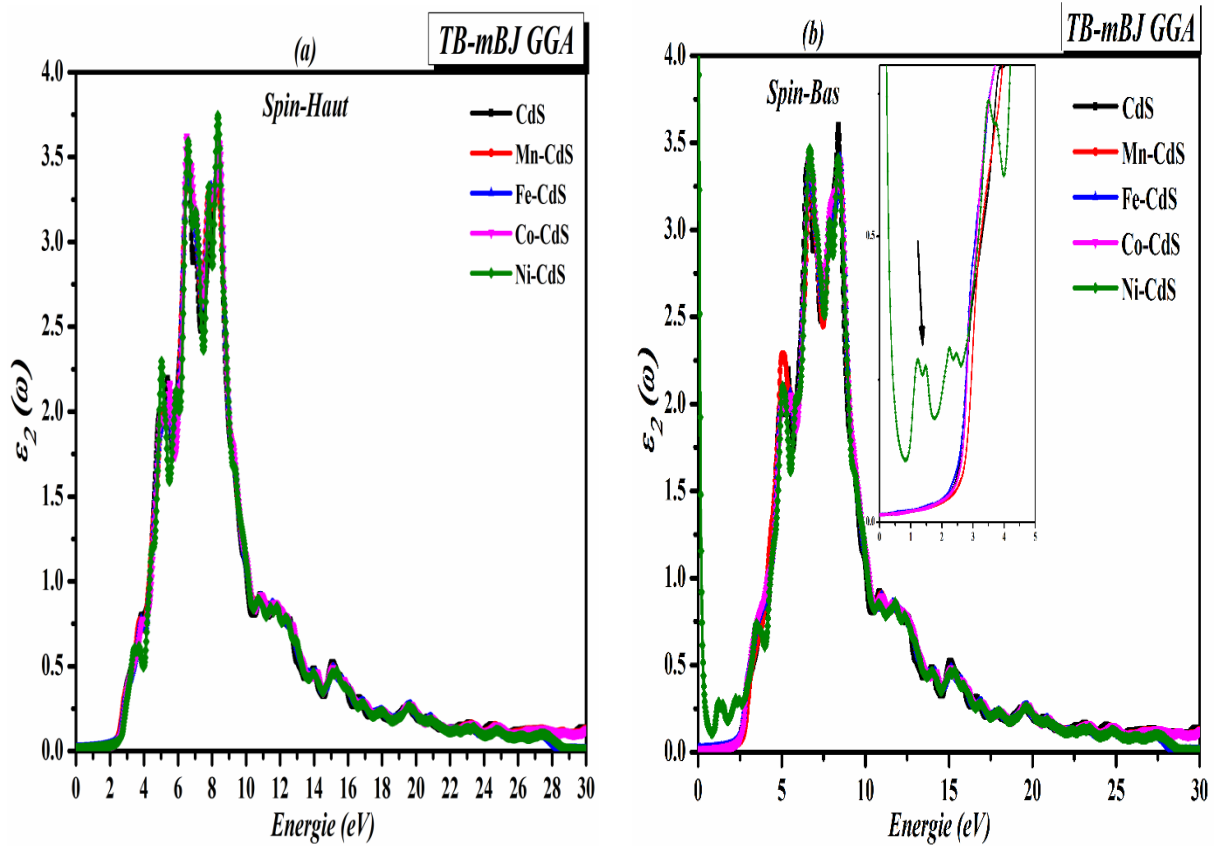


Figure. IV.9: Partie Imaginaire de la fonction diélectrique du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS : (a) Spin haut, (b) Spin bas.

La figure IV.10 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS pour les deux directions du spin. Les spectres de l'indice de réfraction des composés sont très similaires, et on peut remarquer que l'indice de réfraction, pour tous les composés, augmente avec l'énergie jusqu'à certaines valeurs où il commence à décroître jusqu'à devenir inférieur à 1 ce qui représente une anomalie. Pour le composé Ni-CdS et comme pour toutes les autres propriétés optiques, on voit toujours un pic important situé dans la zone des basses fréquences, qui est dû à l'introduction du métal de transition. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale, selon les spins minoritaires, à environ 4.7 eV pour le CdS, à 4.85 eV pour le Mn-CdS, à 4.75 eV pour Fe-CdS, à 4.75 eV pour Co-CdS et à 4.90 eV pour Ni-CdS.

Les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont classées dans le tableau IV.5. Ces valeurs vérifient la relation entre la constante diélectrique (tableau IV.5) et l'indice de réfraction : $n^2 = \epsilon$.

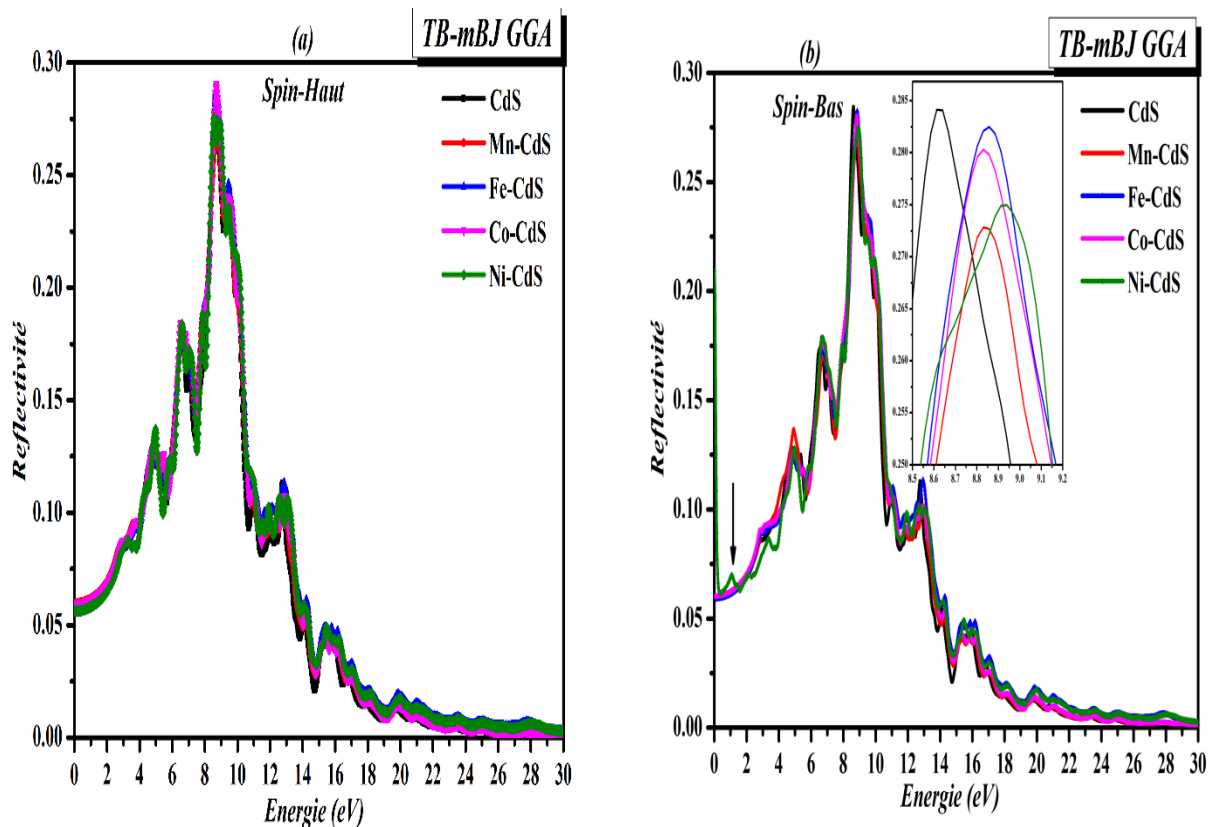


Figure. IV.10: Indice de Réfraction du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS: (a) Spin haut, (b) Spin bas.

IV.5. 2. Absorption et Réflectivité

Sur la figure IV.11 nous avons présenté les variations du coefficient d'absorption des matériaux CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS en fonction de l'énergie dans une gamme s'étendant de 0 à 30 eV pour les spins hauts et les spins bas. L'absorption du CdS, qui est identique dans les deux sens du spin, est caractérisée par plusieurs pics qui se succèdent, à partir du premier point critique. Ces pics sont situés à 5.6 eV, 6.6 eV, 7.3 eV, 8.5 eV et 14.1 eV et sont dues aux transitions inter bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Après dopage, ces pics deviennent moins aigus et plus larges et décalé vers les hautes énergies.

L'absorption des matériaux, pour les spins minoritaires, montrent un pic dans les basses fréquences qui est moins significatif pour le matériau Ni-CdS. Ce phénomène il est lié au processus du dopage comme nous avons expliqué au chapitre précédent. Ce pic n'existe pas dans l'absorption du Mn-CdS, Fe-CdS, et Co-CdS. Les valeurs maximales de l'absorption sont regroupées dans le tableau IV.5

Pour les spins minoritaires. La remarque la plus importante qu'on peut déduire de ces figures, c'est qu'après dopage, la courbe de l'absorption du Ni-CdS, sont décalées vers la région de l'ultraviolet ou ce qu'on appelle « bleu-shift ». Cette propriété donne à ces matériaux le pouvoir d'être appliqués en optoélectronique et cela dans une grande gamme d'énergie du spectre lumineux s'étendant du visible à l'ultraviolet. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux [44-45]. En plus, ils peuvent aussi être appliqués comme capteurs dans la zone des basses énergies grâce au pic induit par l'impureté métallique.

La réflectivité optique des matériaux CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS pour les deux directions du spin est présentée dans la figure IV.12. On constate qu'une augmentation de la réflectivité avec l'augmentation de l'énergie des photons, La réflectivité maximale, pour les spins minoritaires, est de 28.4% à 8.60 eV pour CdS, 28.2 % à 8.86 eV pour Fe-CdS, 28 % à 8.84eV pour Co-CdS, 27.8 % à 8.95 eV pour Ni-CdS et 27.2 % à 8.85 eV pour Mn-CdS. Comme pour l'absorption, la réflectivité du CdS indique plusieurs pics qui deviennent moins aigus et décalé vers les hautes énergies après l'introduction de l'impureté du dopage. La réflectivité des structures dopées diffère selon l'état du spin et on observe toujours un pic, comme pour les autres propriétés optiques, dans la région des basses énergies pour Ni-CdS selon l'état du spin bas.

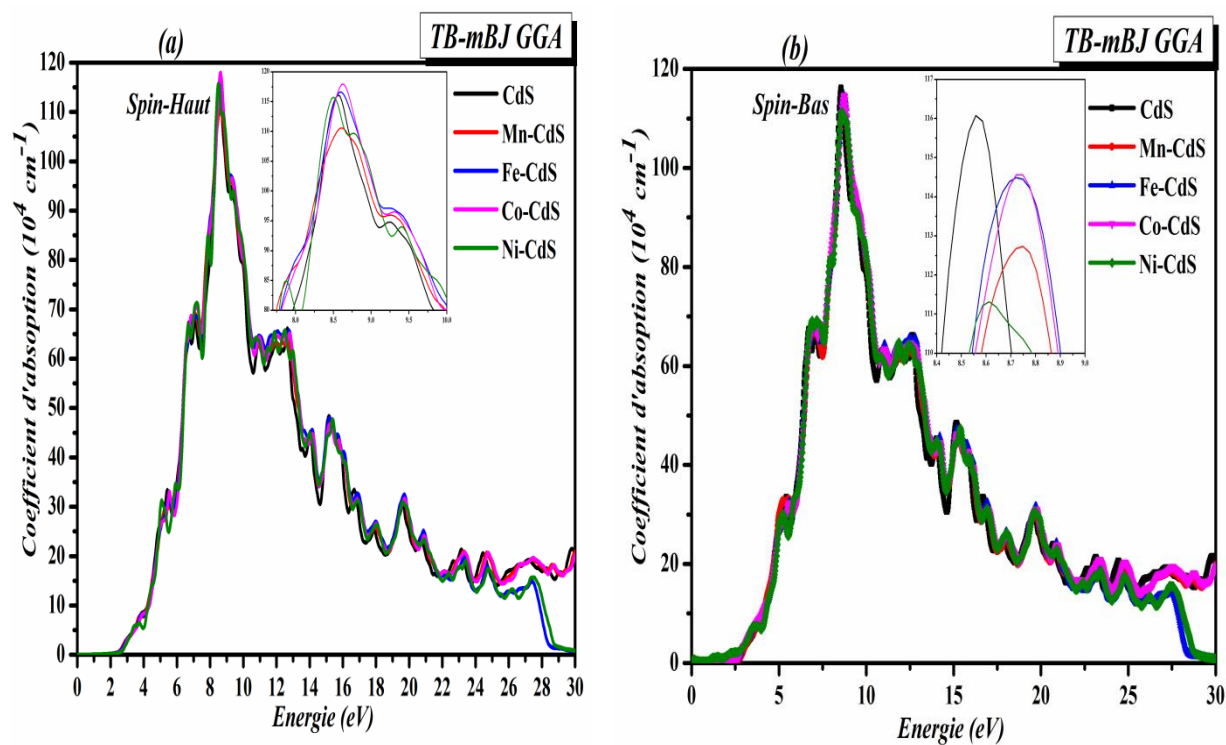


Figure. IV.11: Coefficient d'absorption du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS :

(a) spin haut, (b) spin bas.

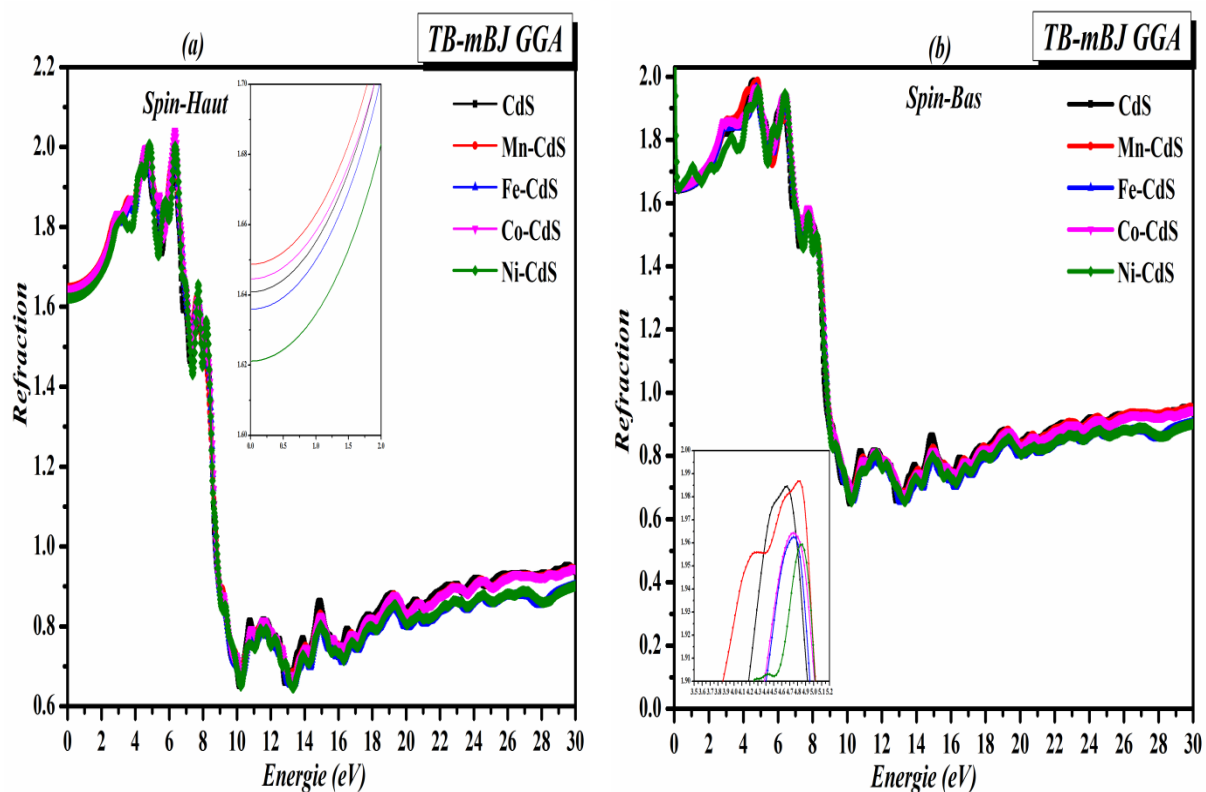


Figure. IV.12: Réflectivité du CdS, Mn-CdS, Fe-CdS, Co-CdS et Ni-CdS:

(a) spin haut, (b) spin bas.

IV. 6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'effet du dopant par un matériau de transition (TM) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages $Cd_{1-x}TM_xS$ ($TM = Mn, Fe, Co$ and Ni à $x = 0.0625$). Le moment magnétique total calculé par atome de métal de transition substitué (TM) de Mn, Fe, Co et Ni, qui s'avère être de 5 μB , 4 μB , 3 μB et 2 μB pour les composés $Cd_{0.9375}TM_{0.0625}S$, respectivement. Les résultats obtenus sont différents selon la nature du dopant Ceci nous permet d'obtenir une large gamme de résultats qui peuvent être consultés au préalable par les utilisateurs qui désirent choisir le métal de transition le plus approprié à leur application. Nous avons trouvé que les composés CdS , $Mn-CdS$, $Fe-CdS$, $Co-CdS$ gardait les propriétés semi-conductrices ferromagnétique alors que le composé $Ni-CdS$ présenté le comportement semi-métallique avec des propriétés électroniques et optiques très intéressantes. Cette propriété donne à ces matériaux le pouvoir d'être appliqués en optoélectronique et cela dans une grande gamme d'énergie du spectre lumineux s'étendant du visible à l'ultraviolet.

IV. 7. Référence

- [1] S. Aksu, E. Bacaksiz, M. Parlak, S. Yılmaz, I. Polat, M. Altunbaş, M. Türksoy, R. Topkaya, K. Özdoğan, *Materials Chemistry and Physics*, 340 (2011) 131–132
- [2] W. Zhou, D. Tang, B. Zou, *Physica E*, 47 (2013)162-166
- [3] A. A. Ziabari, F. E. Ghodsi, *Journal of Luminescence*, 141, (2013) 121-129.
- [4]M.Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D.Velauthapillai, S. Agilan, R. alasundaraprabhu. *Powder Technology*, 217 (2012)1-6.
- [5] A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, A. Louardi, T. Chtouki, B. Elidrissi, H. Erguig. *Journal of Alloys and Compounds*,557 (2013) 53-59.
- [6] R. Chauhan, A. Kumar, R. P. Chaudhary. *Applied Surface Science*, 270 (2013) 655-660
- [7] Y. Sun, J. Yang, L. Yang, J. Cao, Z. Zhang, Z. Wang, H. Son. *Materials Letters*, 98 (2013) 226-229.
- [8] Z. Huang, X. Zou, H. Zhou. *Materials Letters*, 95 (2013) 139-141
- [9] A. Mercy, K. S. Murugesan, B. M. Boaz, A. J. Anandhi, R. Kanagadurai. *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013) 189-194
- [10] G. Murali, D. A. Reddy, B. PoornaPrakash, R. P. Vijayalakshmi, B. K. Reddy, R. Venugopal, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 2084-2088.
- [11] M. El-Hagary, S. Soltan *J. Appl. Phys.* 112, (2012) 043907-043913
- [12] BENSTAALI Wissam Thèse de doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », université de MOSTAGANEM (2014).
- [13] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401-226405

- [14] M. Boutaleb, A.Tadger,B.Doumi,A.Djedid,A.Yakoubi,F.Dahmane,B.Abbar,J. Supercond. Nov. Magn. 27 (2014) 1603-1614.
- [15] A. Mokaddem,B.Doumi,A.Sayede,D.Bensaid,A.Tadger, M. Boutaleb, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 157-164.
- [16] K. M. Wong, M. Irfan, A.Mahmood, G. Murtaza, Optik 130 (2017) 517–524.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Technische Universitat Wien, Austria (2001).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters 77 (1996) 3865–3868.
- [19] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat Q. Mahmood, J. Mag.Mag. Mat. 343 (2013)177-183
- [20] O. Madelung, M. Schlz and H. Weiss (eds.), Landolt–Borstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17 Springer (1982).
- [21] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, and G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B 44 (1991) 6090-6103.
- [22]. H. Yahi, A. Meddour, J. Magn. Magn.Mater, 401 (2016) 116-123
- [23] Ch. Bourouis, A. Meddour, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (2012) 1040-1045.
- [24] Yan-XiaoHan,Chuan-LuYang ,Yong-TaiSun, Mei-ShanWang, Xiao-GuangMaJournal of Alloys and Compounds 585 (2014) 503–509.
- [25] O. Madelung, LandoltBorenstein: Numerical Data and Functional Relation-ships in Science and Technology, vol. 7b, Springer, Berlin, (1982).
- [26]. J.Bai, J.M.Raulot, Y.D.Zhang, C.Esling, Xuzhou, and L. Zuo, J. Appl. Phys.109 (2011) 14908-14913

- [27] J.Bai, J.M.Raulot, Y.D.Zhang, C.Esling, X.Zhao, and L. Zuo, *J.Appl. Phys.* 108, (2010) 064904-064910
- [28]. S.M.Alay-E-Abbas, K.M.Wong, N. A.Noor, A.Shaukat, and Y.Lei, *Solid State Sci.* 14 (2012)1525-1535
- [29].N.Kervane, S.Kervan. *Intermetallics* 37(2013) 88-91
- [30] R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, A. Balerna, C. Balasubramanian, S. Bellucci, A.I. Popov, K. Asokan, *Journal of Alloys and Compounds*493 (2010) 240-245.
- [31] C.X. Li, S.H. Dang, *Acta Phys. Sin.* 61 (2012) 17202–17206
- [32] K.L. Yao, G.Y.Gao, Z.L.Liu, L.Zhu, *Solid State Commun.*133 (2005) 301-304.
- [33] G.Y.Gao, K.L.Yao, E.Sasioglu, L.M.Sandratskii, Z.L.Liu, J.L.Jiang, *Phys.Rev.*75 (2007) 174442-.174449
- [34] R. Miaojuan, Z. Changwen, L. Ping, S. Zedong, Xiaojing Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324 (2012) 2039-2042.
- [35] B. Srinivasa Rao, B. R. Kumar, V. R. Reddy, S. Rao, G. V. Chalapathi, *Chalcogenide Letters*, 12, (2012) 517.
- [36] B.Doumi, A.Mokaddem, L.Temimi, N. Beldjoudi, M., Elkeurti, F.Dahmane, A. Sayede, A.Tadger, M. Ishak-Boushaki: *Eur. Phys. J.* 88 (2015)1-9
- [37] B.Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A.Sayede, A.Tadger: *RSC Adv.* 112 (2015) 9232-892334
- [38] C.Zener: *Phys. Rev.* 82, (1951) 403–405
- [39] K.Sato, P.H.Dederichs, K.Araki, H.Katayama-Yoshida: *Phys. Status Solidi C* 7 (2003) 2855–2859
- [40] K.Sato, H. Katayama-Yoshida, P.H Dederichs,: *J. Supercond.* 16 (2003) 31–35

[41] H Akai. Phys. Rev. Lett. 81 (1998)3002–3005.

[42] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869-4878.

[43]D.R. Penn, Phys. Rev 128(1962) 2093-2097.

[44] S. M. T. Otaqsara, M. H. Yousefi, A. A. Khosravi. Turk J Phys, 35(2011) 341--347.

[45] S. M. Taheri, M. H. Yousefi, A. A. Khosravi. Braz. J. Phys. 40 (2010)301-305.

—→ *Conclusion générale* ←—

◆ Conclusion générale ◆

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les effets de la concentration du dopage par Co et la substitution par des métaux de transition sur les propriétés structurales, et optoélectroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés CdS en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) telle qu'implémentée dans le code Wien2k.

Dans la première partie de ce travail nous avons étudié l'effet de la concentration en dopant Co sur les propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques des composés $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$). Trois approches différentes ont été adoptées, à savoir, (PBE) GGA, (PBE) GGA + U et TB-mBJ. Le Co-dopage du CdS à différentes concentrations change son état fondamental électronique d'un semi-conducteur à bande interdite directe non magnétique à un semi-semi-conducteur ferromagnétique (HSC), préservant ainsi la nature de la bande interdite directe. Le moment magnétique total obtenu pour $Cd_{1-x}Co_xS$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, \text{ et } 0.1875$), provient généralement des états d (t_{2g}) des atomes de Co de substitution avec une faible contribution des atomes Cd et S. En augmentant les concentrations en dopants Co, le moment magnétique total augmente et les états Co-3d (t_{2g}) s'hybrident fortement avec les états S-3p. De plus, le signe négatif de l'opération de division de l'échange de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ confirme le mécanisme de double échange provoqué par l'interaction s-d et p-d dans tous les alliages considérés. Les résultats théoriques obtenus en utilisant le formalisme TB-mBJ sont en bon accord avec ceux déduits des données expérimentales et théoriques. Dans cette étude, nous avons théoriquement confirmé le caractère semi-semi-conducteur du composé $Cd_{1-x}Co_xS$ avec un ordre de spin ferromagnétique. De tels composés peuvent être utilisés dans les applications de dispositifs spintroniques. Les effets de la concentration en dopant Co sur les propriétés optiques montrent que les trois états de Co (impureté) forment de nouveaux niveaux de bandes de conduction et peuvent améliorer de manière significative la transition optique entre la bande de valence et les états de d inoccupés de Co la transition optique intrinsèque du semi-conducteur CdS.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons examiné les effets de dopant par un matériau de transition (TM) sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages $Cd_{1-x}TM_xS$ ($TM = Mn, Fe, Co \text{ and } Ni$) à une concentration $x = 0.0625$

dans la phase ferromagnétique dans laquelle les spins s'alignent selon la même direction. Les propriétés structurales ont été réalisées par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA). Par ailleurs, les propriétés magnétiques, électroniques et optiques sont étudiées comparativement en utilisant la nouvelle approximation de Tran-Blaha. Les résultats de l'étude des propriétés électroniques montrent que le composé $Cd_{0,9375}Ni_{0,0625}S$ présente le comportement semi-métallique (HM), avec spins minoritaires métalliques et spins majoritaires semi-conducteurs. Alors que, dans le cas des composés dopés **Mn, Fe et Co**, le niveau de Fermi E_F se situe au milieu des maxima de la bande de valence (VB) et des minima de la bande de conduction (CB), montrant ainsi le comportement des semi-conducteurs ferromagnétiques. De plus nos calculs montrent clairement que la substitution de la teneur de Cd par 6,25% TM (TM = Mn, Fe, Co et Ni) dans l'hôte CdS Semi-conducteur entraîne une augmentation du gap E_g du spin majoritaire lorsqu'on change le dopant de **Mn, Fe, Co and Ni**. Les résultats des mesures optiques sont en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles dans la littérature. Les propriétés optiques montrent que les spectres optiques Ni-CdS, sont décalées vers la région de l'ultraviolet ou ce qu'on appelle « Blue-shift ». Cette propriété donne à ces matériaux le pouvoir d'être appliqués en optoélectronique et cela dans une grande gamme d'énergie du spectre lumineux s'étendant du visible à l'ultraviolet.