



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique Electronique et Modélisation

Par :

M^{me} TIDJEDIT née GHAZAL Wafa

Sur le thème

Etude ab initio des propriétés électroniques, magnétiques et optiques des semiconducteurs ZnS et CdS dopé par les éléments magnétiques Cr et Fe

Soutenue publiquement le : 13 / 07 / 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHIKHAOUI Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BOUFATAH Mohammed Reda	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr KANOUN Mohammed Benali	Professeur	Université Prince Sultan (KSA)	Examineur
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr BENABADJI Mostafa Kerim	Maître de Conférences A	ESGEE d'Oran	Examineur
MAMOUN Souheyla	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Invitée

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

*A la mémoire de mon **Pr. Tayeb BENOUAZ** qui nous a quitté, que Dieu garde son âme dans son vaste paradis.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *À mon meilleur exemple ma mère Fatima.*
- *À la mémoire de mon père Mokhtar.*
- *À mes enfants Yusra, Abd-Allah et Ahmed.*
- *À mon cher époux Mohamed.*
- *À mes frères Fouzi et Redouane.*
- *À Mokhtar et Daa.*

Remerciements

Avec l'aide de Dieu tout puissant, j'ai pu accomplir ce travail qui a été réalisé au sein de l'équipe de Physique de l'Etat Solide (PES) du Laboratoire de Physique Théorique (LPT), dirigé par le Professeur MERAD Abdelkrim.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes ma gratitude et reconnaissance à Monsieur MERAD Abdelkrim, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissante. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

J'exprime ma gratitude et mes respects à Monsieur CHIKHAOUI Abdelhak, Professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur KANOUN Mohamed Benali, Professeur à l'Université Prince Sultan (KSA), à Monsieur LASRI Boumediene, Professeur à l'université de Saida, à Monsieur BENABADJI Mostafa Kerim, Maître de Conférences « A » à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique ESGEE d'Oran et à Monsieur BOUFATAH Mohammed Reda, Maître de conférences « A » à l'Université de Tlemcen, qui ont accepté d'examiner ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à Madame GOUMRI-SAID Souraya, Professeur à l'Université Alfaisal (KSA), Monsieur KANOUN Mohammed Benali, Professeur à l'Université Prince Sultan (KSA) et Madame MAMOUN Souheyla, Maître de Conférences B à l'Université de Tlemcen, qui m'ont aidé dans ce travail.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à ma famille, mes collègues et amis ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire de Physique Théorique (LPT).

SOMMAIRE

Introduction	1
Objectifs et plan de travail.....	2
Références.....	3
Chapitre I : Généralités	
I.1 Spintronique.....	6
I.1.1 Introduction.....	6
I.1.2 Magnétorésistance.....	6
I.1.3 Magnétorésistance Tunnel (TMR).....	8
I.1.4 Demi-métallicité.....	9
I.1.5 Application pour les demi-métaux.....	10
I.1.6 Injection de spin et les composants actifs.....	12
I.2 Semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime.....	12
I.3 Semi-conducteur magnétique dilué (DMS).....	13
I.3.1 Interactions magnétiques dans les DMSs.....	14
I.3.1.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés.....	15
I.3.2.2 Interactions entre ions magnétiques.....	16
I.3.2.3 Double échange.....	16
I.3.2 Semi-conducteurs ferromagnétiques et températures de Curie.....	18
I.4 Choix de matériaux hôtes de ZnS et CdS.....	19
Références.....	24
Chapitre II : La méthode de calcul	
Introduction.....	26
II.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	26
II.2. Approximation des électrons libres (Hartree).....	27
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Khon (1964).....	29
II.3.2. Equations de Kohn et Sham.....	30
II.2.4. Approximations d'échange et de corrélation.....	32
II.2.4-a). Approximation de la Densité Locale (LDA).....	32
II.2.4-b). Approximation du Gradient Généralisée (GGA).....	33
II.2.4-c). Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	33

II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW).....	35
II.4.1. Méthode APW.....	35
II.4.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	37
II.4.3. Rôles des énergies de linéarisation(E_l).....	39
II.4.4. Développement en orbitales locales.....	39
II.4.4.1 Méthode LAPW+LO.....	40
II.4.4.2 Méthode APW+lo.....	40
II.5. Concept de la méthode FP-LAPW.....	42
Références.....	43
Chapitre III : Résultats et discussions	
Introduction.....	45
III.1.Méthode de calcul.....	45
III. 2. Propriétés structurales.....	47
III. 3.Propriétés électroniques et magnétiques.....	48
III. 4. Propriétés optiques.....	62
Références.....	69
Conclusion générale	70

Listes des figures

Figure I.1. Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation parallèle et (b) Magnétisation antiparallèle.....	7
Figure I. 2. Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.....	9
Figure I.3. (a) Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique, (b) d'un matériau ferromagnétique et (c) d'un matériau-demi métallique.....	10
Figure. I. 4. Schéma d'une MRAM.....	11
Figure. I.5. Différent types des semiconducteurs.....	13
Figure I. 6. Représentation schématique du double échange de Zener. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+}	17
Figure I.7. Illustration des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés Mn^{2+} , couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants	18
Figure I.8. Températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5% de Mn de charge $2+$	19
Figure I.9. Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de ZnS.....	20
Figure I.10. Propriétés électroniques de ZnS calculés dans la phase Zinc-Blende en utilisant la méthode GGA-PBEsol, (a) La Structure de bande et et (b) la densité d'états électroniques.....	21
Figure. I.11. Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de CdS.....	22
Figure.I.12. Structure de bande de CdS calculée dans la phase Zinc-Blende en utilisant GGA-PBE sol (Notre calcul)	23
Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	31
Figure II.2. Potentiel « Muuffin-Tin ».....	35
Figure. III.1. Structures cristallines des composés $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ dans la phase Zinc-Blende.....	46
Figure. III.2. Structure de bande calculée en spin polarisé de $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	51
Figure. III.3. Structure de bande calculée en spin polarisé de $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	52

Figure.III.4. Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	53
Figure.III. 5. Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	54
Figure III .6. Variation de l'énergie de gap E_g selon les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	55
Figure. III. 7. Variation de $E_{g\text{HM}}$ selon les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	55
Figure III. 8. Densité d'états totale et partielle de $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculé aux approximations (a) PBEsol et (b) mBJ.....	57
Figure. III. 9. Densité d'états totale et partielle de $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculé aux approximations (a) PBEsol et (b) mBJ.....	58
Figure. III.10. Densité d'états totale et partielle de $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculé aux approximations (a) PBEsol et (b) mBJ.....	59
Figure. III.11. Densité d'états totale et partielle de $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculé aux approximations (a) PBEsol et (b) mBJ.....	60
Figure. III.12 (a) Parties réelles et (b) imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie des composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	66
Figure. III.13 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	67
Figure. III.14 Indice de réfraction $n(\omega)$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.....	68

Liste des tableaux

Tableau. III 1. Calcul de la constante d'équilibre du réseau a_0 (en Å), du module de compression B (en GPa) et de sa dérivée B', de l'énergie de formation E_f et de la différence d'énergie entre l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme ΔE pour $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$	47
Tableau. III. 2. Valeurs d'énergie de E_g (eV) et E_{gHM} (eV) pour les composés : $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$, dans la structure ZB avec GGA-PBEsol et GGA-TB-mBJ.....	50
Tableau. III. 3. Moments magnétiques totaux de composé DMS $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ (en μB), où M^{int} représente les moments magnétiques au site interstitiel. Dans la structure ZB avec TB-mBJ.....	61
Tableau. III. 4. Calcul des fractionnements de spin de conduction et de valence ΔE_c et ΔE_v et des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ pour $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ avec GGA-PBEsol et TB-mBJ.....	61
Tableau. III. 5. Paramètres optiques calculés pour $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ avec PBEsol et mBJ.....	64
Tableau. III. 6. Régions énergétiques (en eV) pour lesquelles les composés : $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ présentent un comportement métallique, déterminés par PBEsol et mBJ.....	64

A decorative horizontal scroll border with a vertical strip on the left side and small circular flourishes at the top-left and top-right corners.

Introduction générale

Introduction

Le spin des porteurs est utilisé en spintronique pour le contrôle du courant en créant une polarisation de spin hors équilibre. Lorsque les effets de phase peuvent être négligés, le transport des porteurs polarisés en spin est décrit par un modèle à deux courants supposant deux canaux indépendants de projections de spin différentes. Les structures spintroniques comprennent généralement deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche d'espacement non magnétique. Pour les espaceurs isolants et les moments ferromagnétiques alignés antiparallèlement, on constate une grande différence de résistance des deux canaux polarisés en spin, appelée magnétorésistance tunnel. De même, une magnétorésistance géante est observée pour un espaceur conducteur mince. L'orientation de la magnétisation ferromagnétique peut être modifiée par le couple de transfert de spin exercé par un courant polarisé en spin. Les semi-conducteurs magnétiques dilués constituent un banc d'essai précieux pour la physique exploratoire des dispositifs spintroniques [1].

En raison de leur application spintronique potentielle, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) devraient jouer un rôle important dans l'avenir de l'industrie des semi-conducteurs. Leur caractéristique de ferromagnétisme semi-métallique est explorée expérimentalement dans l'utilisation de capteurs magnétiques et d'injecteurs de spin [2,3]. Cela est possible parce que les éléments des semi-conducteurs (charge) et du magnétisme (spin) sont combinés en un seul matériau. Le couplage d'échange fort entre les électrons de la bande $s-p$ et les électrons d associés aux ions magnétiques dans le DMS conduit à des propriétés optiques et électriques utiles [4,5].

Récemment, le ZnS et le CdS dopés aux métaux de transition (TM) ont suscité un intérêt de recherche approfondi en raison de leurs propriétés magnétiques et optiques uniques. La possibilité de contrôler leur synthèse par la température de croissance les rend intéressants pour plusieurs applications potentielles telles que la spintronique, le photovoltaïque, la photocatalyse, les capteurs optiques et magnétiques, etc. [6,13]. De plus, le caractère ferromagnétique semi-métallique est récemment révélé dans de nombreux semi-conducteurs II-VI dopés avec des métaux de transition comme le ZnTe dopé au Mn [5,14], le ZnO dopé au Sc [15] le ZnSe dopé au Ti et le CdSe [16].

Malgré de nombreuses recherches sur les métaux de transition dopés au ZnS et au CdS, la plupart de ces études théoriques et expérimentales se sont concentrées sur leur

structure semblable à celle de la wurtzite. Peu d'études sur leur structure semblable à celle de la zinc-blende sont rapportées dans la littérature, en particulier pour leurs propriétés optiques. De plus, il existe encore dans la littérature des valeurs différentes, ou parfois contradictoires, concernant les propriétés électroniques et optiques, ce qui donne lieu à une compréhension ou à des conclusions relativement faible sur leur comportement. La raison fondamentale en est l'utilisation des approximations traditionnelles de GGA et LDA telles qu'elles sont données dans les exemples d'études suivants et montrées dans la section des résultats de ce manuscrit : S. Nazir et al. [17] ont examiné les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de $Zn_{1-x}Mn_xS$ et $Cd_{1-x}Mn_xS$ avec $x = 0,25$ uniquement dans la phase de blende de zinc (B3). Ils ont utilisé la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel plus orbitale locale (FP-L/APW + lo) établie sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation au sein de la GGA (Wu-Cohen 06). Y. Saeed et al. [18] ont rapporté les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages cristallins $Zn_{1-x}TM_xS$ (TM = Fe, Co et Ni) à $x = 0,25$ en utilisant la méthode FP-LAPW + lo basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin au sein de la GGA (Wu-Cohen 06). Herdev S et al. [19] ont étudié la variation de la demi-métallicité et magnétique du $Cd_{1-x}Cr_xZ$ (Z= S, Se et Te) pour $x=0,25$ et $x=0,125$. Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode FP-LAPW (Linear Augmented Plane Wave Full-Potential) au sein de GGA. Bourouis et al. [20] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de $Cd_{1-x}Fe_xS$ ($x=0,25, 0,5$ et $x=0,75$) en phase blende de zinc (B3) en utilisant des calculs d'orbitale linéaire à muffin-tin à potentiel totale (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de l'approche GGA. Ils ont constaté que la phase ferromagnétique est un état fondamental stable pour $Cd_{1-x}Fe_xS$. Young Hung et al. [21] ont déterminé par des calculs polarisés en spin les structures électroniques et les propriétés optiques de $Zn_{1-x}Cr_xS$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$). Jusqu'à présent, il est toujours important d'utiliser le potentiel amélioré de TB-mBJ pour fournir des valeurs révisées. Comme on le sait, le TB-mBJ est un potentiel puissant utilisé pour surmonter la sous-estimation de la valeur de bande interdite causée par le GGA et l'améliorer pour qu'elle soit proche de la valeur expérimentale.

Objectifs et plan de travail

Ce travail aura pour objectif principal de comprendre et se familiariser avec l'outil théorique et d'investir les systèmes proposés. En premier lieu, nous devons commencer par maîtriser et comprendre les méthodes théoriques basées sur les concepts de la mécanique quantique. Ayant maîtrisé les fondements de ces théories, nous étudierons et déterminerons

les propriétés physiques des composés semi-conducteurs magnétiques dilués par des atomes magnétique.

Dans ce manuscrit nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques magnétiques et optiques des composés semi-conducteurs magnétiques dilués de type $Zn_{1-x}M_xS$ et $Cd_{1-x}M_xS$ ($M=Cr, Fe$ et $x=0.25$) dans la phase Zinc-Blende.

Ce travail de thèse est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente des généralités sur la spintronique et les semi conducteurs magnétiques dilués avec leurs propriétés magnétiques ainsi que les principales interactions donnant naissance à un ferromagnétisme dans un DMS.
- Dans le deuxième chapitre nous décrivons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, à savoir la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-L/APW).
- Dans le troisième chapitre nous citerons les étapes de notre travail et les résultats de nos calculs.

Références

- [1] Böer, K W, Pohl, UW Magnetic Semiconductors. In Semiconductor Physics. spinger, cham. (2023). DOI: [10.1007/978-3-031-18286](https://doi.org/10.1007/978-3-031-18286).
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Von Molnàr S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y and Treger D M, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science* 2001, 294 (5546) 1488 –1495. DOI: [10.1126/science.1065389](https://doi.org/10.1126/science.1065389).
- [3] Dietl T, Why Ferromagnetic Semiconductors? *Acta Phys. Pol. A* 2001, 100 (supplement) 139-151. DOI: [10.12693/APhysPolA.100.139](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.100.139).
- [4] Kanoun M B, Goumri-Said S, Merad A E and Cibert J, First-principles investigation of electronic structure and magnetic properties in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xN and Al_{1-x}Mn_xN, Journal of Physics D: Applied Physics 2005, 38 (12), 1853-1859. DOI: [10.1088/0022-3727/38/12/001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/12/001).
- [5] Merad A E, Kanoun M B and Goumri-Said S, Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors, J. Magn. Mater. 2006, 302 (2) 536-542. DOI: [10.1016/j.jmmm.2005.10.018](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.018).
- [6] Chen C, Wang R, Wang X, Borghesi A and Sassella A, Giant Faraday rotation in diluted magnetic semiconductor Cd_{1-x}Fe_xTe, Solid state communications 1994, 92(9), 725-729.
- [7] Park Y D, Wilson A, Hanbicki A T, Mattson J E, Ambrose T, Spanos G and Jonker B T, Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix, Appl. Phys. Lett 2001, 78 (18) 2739. DOI: [10.1063/1.1369151](https://doi.org/10.1063/1.1369151).
- [8] Cho S, Kim Y, Choi S, Hong S C, Kim Y, Ketterson J B, Kim B J, Kim Y C and Jung J H, Ferromagnetism in Mn-doped Ge, Phys. Rev. B. 2002, 66, 033303. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.033303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.033303).
- [9] Choi S, Hong S C, Cho S, Kim Y, Ketterson J B, Jung C U, Rhie K, Kim B J and Kim Y C, Ferromagnetism in Cr-doped Ge, Appl. Phys. Lett 2002, 81 (19) 3606. DOI: [10.1063/1.1516613](https://doi.org/10.1063/1.1516613)
- [10] Shahid M Y, Asghar M, Arbi H M, Zafar M and Ilyas S Z, Role of magnesium in ZnS structure: Experimental and theoretical investigation, AIP Advances 2016, 6 (2) 025019. DOI: [10.1063/1.4942512](https://doi.org/10.1063/1.4942512).
- [11] Monir M EA, Baltache H, Khenata R, Murtaza G, Ahmed R, Waleed, K Ahmed, Bin Omran S and Bouhemadou A, Half-metallicity and optoelectronic properties of V-doped zincblende ZnS and CdS alloys, Int. J. Mod. Phys. B 2016, 30 (8) 1650034. DOI: [10.1142/S021797921650034X](https://doi.org/10.1142/S021797921650034X).

- [12] Gurung G, Ekanayaka T K, Yost A J and Paudel T, Absorption enhancement by transition metal doping in ZnS, *Mater. Res. Express* 2019, 6, 126550. DOI: 10.1088 / 2053-1591 / ab56d6.
- [13] Yost A J, Ekanayaka T K, Gurung G, Gaurab R, Horoz S, Tang J, Paudel T and Chien T, Influence of the Cation on the Surface Electronic Band Structure and Magnetic Properties of Mn:ZnS and Mn:CdS Quantum Dot Thin Films 2019, 123 (40) 24890-24898. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b06551](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06551).
- [14] Kanoun M B, Goumri-Said S, Schwingenschlögl U, Manchon A, Magnetism in Sc-doped ZnO with zinc vacancies: A hybrid density functional and GGA + U approaches, *Chem Phys Lett* 2012, 532, 96–99.
- [15] Titov A, Biquard X, Halley D, Kuroda S, Bellet-Amalric E, Mariette H, Cibert J, Merad A E, Kanoun M B, Merad G, Kulatov E, Uspenski Y A, X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N, *Phys Rev B* 2005, 72, 115209.
- [16] Monir M EA, Ullah H, Baltach H, Gulbahar Ashiq M and Khenata R, Mechanical and magneto-electronic properties of half-metallic ferromagnetism in Ti-doped ZnSe and CdSe alloys: Ab initio study, *J. Magn. Magn. Mater.* 2017, 442, 107-117.
- [17] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, *J. Physical Chemistry A* 113 (2009) 6022.
- [18] Y. Saeed, S. Nazir, A. H. Reshak, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 245-250.
- [19] Hardev. S. Saini, Mukhtiyar Singh, Ali H Reshak, Manish K. Kashya. *J. Magn. Magn. Mater.* 331 (2013) 1-6.
- [20] Ch. Bourouis, A. Meddour *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1040-1045.
- [21] Yuhong Huang, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, *J. Alloys Compd* 555 (2013) 117–122.



Chapitre I : Généralités

I.1 Spintronique

I.1.1 Introduction

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons. Son développement a suivi la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1, 2]. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4, 5]. La découverte de la GMR [1,2] a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. Puis la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) [6,7]. Ces découvertes ont été à l'origine de beaucoup d'applications dans les domaines des mémoires non volatiles (MRAM), des composants pour la logique, des composants radiofréquences pour les télécommunications, et des capteurs de champs magnétiques hypersensibles.

L'électronique de spin a été à l'origine d'un nouveau concept mettant en valeur le spin de l'électron à côté de sa charge électrique. Elle a conduit à la découverte d'une nouvelle classe de matériaux regroupant à la fois les propriétés semi-conductrices et magnétiques. Ces matériaux sont appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductors). La spintronique continue à se développer dans de très nombreuses directions pour répondre à des besoins technologiques dans divers domaines d'applications.

I.1.2 Magnétorésistance

Le premier effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (GMR pour Giant Magneto-Resistance). Elle a été découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'Albert Fert [1]. Dans des structures alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle. La figure.I.1 montre la variation de la résistance dans une telle structure entre les deux cas extrêmes d'alignement. Des structures plus complexes ont ensuite été développées pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif. Il s'agit de ce qu'on appelle des vannes de spin. La magnétorésistance géante est l'outil adéquat pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale a été développée dans les années 90. Elle concerne

les têtes de lecture pour disques durs où un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin.

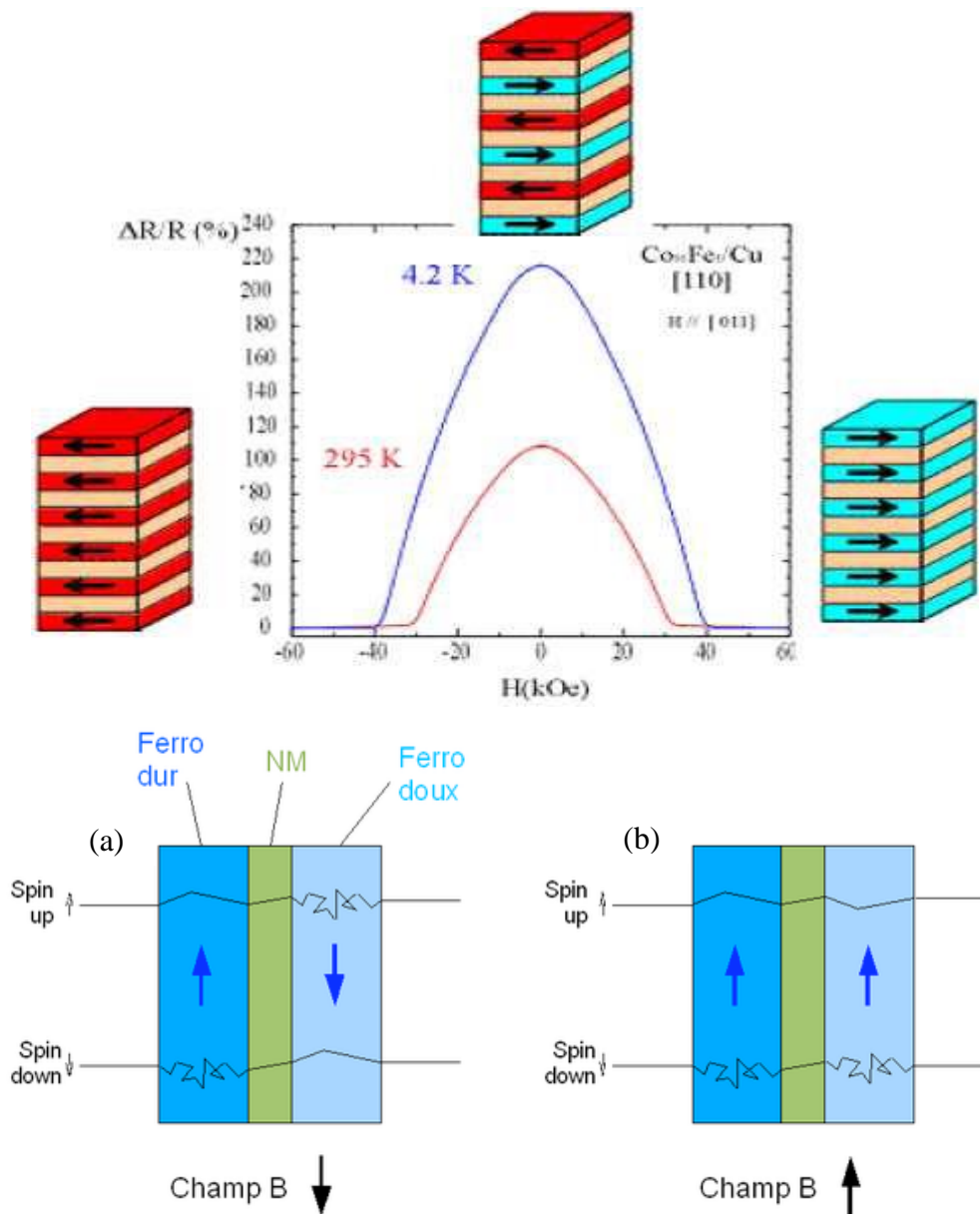


Figure I.1. Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante. (a) Magnétisation antiparallèle et (b) Magnétisation parallèle [1].

Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR a été observé dans des jonctions tunnel métal / isolant / métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont

magnétiques, d'où le nom de magnétorésistance tunnel (TMR pour Tunnel Magneto-Resistance) [2]. Une variation importante de la résistance de la jonction est observée lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, permet d'utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. Paradoxalement, en parallèle avec l'expansion vertigineuse des composants (spin)-électroniques, les mécanismes physiques en jeu sont encore mal compris. Bien que le comportement « macroscopique » de la GMR et de la TMR soit identique, le mécanisme physique à l'origine de chacun est différent. Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. Un autre enjeu important émerge alors qui concerne la recherche de matériaux ferromagnétiques semi-métalliques, dans lesquels un seul type de spin est présent, et donc une asymétrie de spin de 100%.

I.1.3 Magnétorésistance Tunnel (TMR)

Les jonctions tunnel magnétiques se présentent aussi sous la forme de sandwiches F1/NM/F2 mais, à la différence des vannes de spin dans lesquelles la couche séparatrice NM est métallique (typiquement en cuivre), la couche séparatrice est ici une fine couche de matériau isolant (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5 nm) comme le montre la figure I.2. Cette couche constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction. Ceux-ci peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel. Lorsque les électrodes de part et d'autre de la barrière tunnel sont magnétiques, la probabilité de passage des électrons à travers cette barrière dépend de l'angle entre le spin des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit les électrons après passage de la barrière. De ce fait, lorsqu'une tension électrique est appliquée entre les deux électrodes de la jonction, le courant d'électrons à travers celle-ci dépend de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975 par un Français, Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium utilisant du fer comme matériau ferromagnétique et du germanium comme isolant, la couche métallique non

magnétique séparant les deux couches magnétiques est remplacée par une couche isolante. C'est cette fois un courant tunnel dont l'intensité est modifiée par la configuration magnétique de l'empilement. On parle alors de résistance tunnel pour la résistance de l'empilement [8].

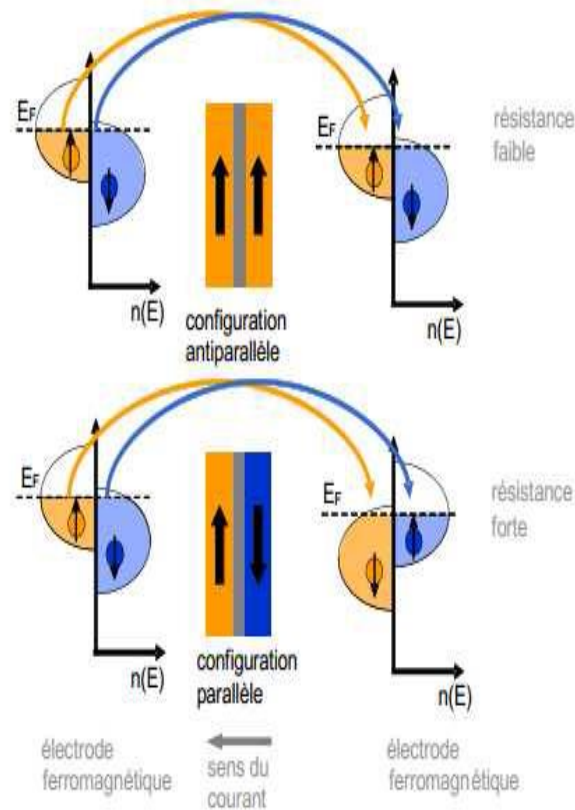


Figure. I. 2. Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.

I.1.4 Demi-métallicité

R. A. de Groot et al. [9] sont les premiers à utiliser au début des années 1980 le terme de demi-métal. Les matériaux demi-métalliques sont métalliques pour une direction de spin (up ou down) et en même temps semi-conducteurs pour l'autre direction de spin. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100% puisque ne contribuent à la conduction que les électrons de spin up ou les électrons de spin down. Les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% et des propriétés de conduction complètement différentes pour les spins minoritaires et les spins majoritaires. Une représentation schématique de la densité d'états d'un demi-métal par rapport à un métal et un semi-conducteur est représentée sur la figure I.3.

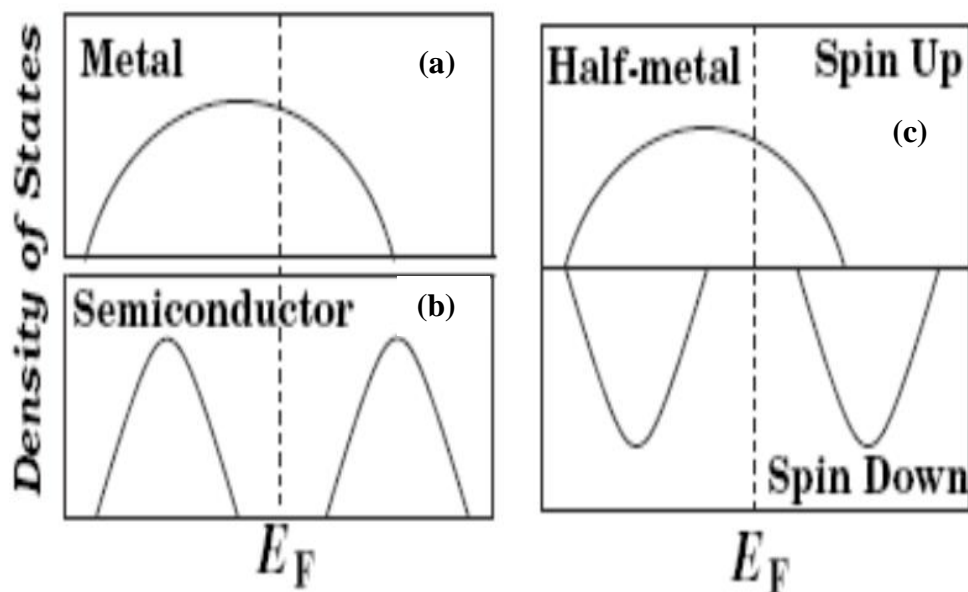


Figure. I. 3. (a) Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique, (b) d'un matériau ferromagnétique et (c) d'un matériau-demi métallique [10].

La polarisation P de spin à E_F est exprimée en termes de densité d'états de spin haut et de spin bas, $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ par la relation [9] :

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

I.1.5 Application pour les demi-métaux

Les matériaux magnétorésistifs présentent un très grand intérêt pour le développement des applications pratiques. La découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches métalliques Fe/Cr par le groupe d'Albert Fert [1] a ouvert des possibilités inattendues pour l'évolution d'un nouveau domaine, qui connaît un développement rapide, l'électronique de spin ou spintronique, basée sur le spin de l'électron plutôt que sur sa charge. La magnétorésistance à champ faible (LFMR) a permis la construction de capteurs magnétiques (senseurs de position et potentiomètres sans contacts). La réalisation de tels dispositifs à base de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ fonctionnant à la température ambiante a été rapportée par Fontcuberta et ses collaborateurs. [11]. Le problème des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est que leur magnétorésistance diminue rapidement avec la température et devient nulle à leur

température de Curie, inférieure à 360 K. La recherche de matériaux ayant une température de Curie supérieure a suscité l'intérêt porté aux compositions de type $A_2\text{FeMoO}_6$. Une des directions de recherche est liée au stockage de l'information. Les têtes de lecture à magnéto-résistance géante ont permis d'augmenter fortement la capacité des disques durs, jusqu'à des densités de plus de 20 GB par pouce carré pour des disques durs (~200 GB) disponible ces derniers années. Les recherches dans ce secteur s'orientent vers des têtes de lecture GMR équipées de jonctions tunnel (TJ-GMR head) et vers l'écriture perpendiculaire à la surface du disque. Les prévisions montrent que ces améliorations permettront de pousser les limites au delà de 1 téra-octet de capacité totale de stockage pour un disque dur commercial.

Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnéto-résistives (MRAM figure I.4) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB [12].

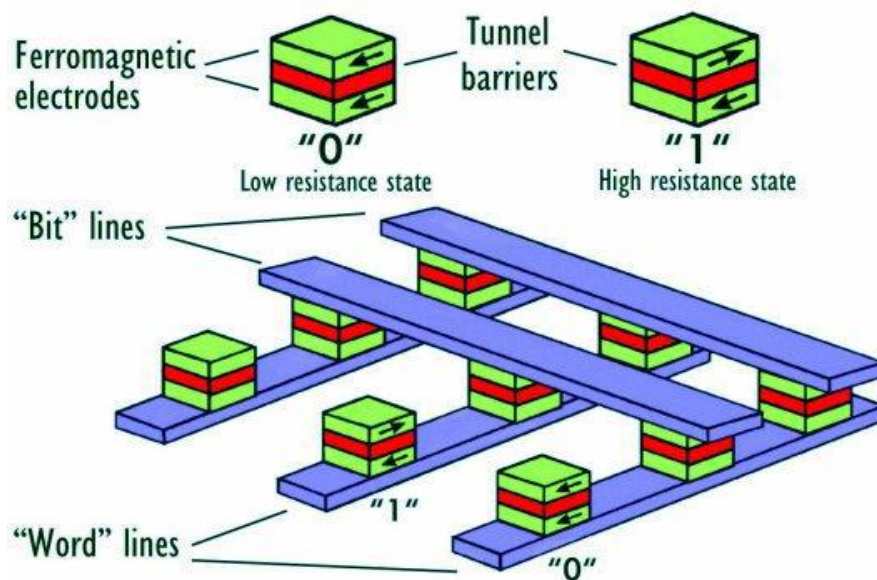


Figure. I. 4. Schéma d'une MRAM.

I.1.6 Injection de spin et les composants actifs

L'étape suivante après les MRAM devrait logiquement être l'intégration de matériaux magnétiques et semi-conducteurs dans une même hétérostructure, dite « hybride ». L'objectif est ici d'obtenir des composants qui combinent les propriétés de matériaux magnétiques pour le stockage de données ou le filtrage de spin et la capacité des semi-conducteurs à manipuler des signaux électrique ou optiques. Par exemple, un concept de transistor de spin a ainsi été proposé, dans lequel un courant polarisé en spin circule dans un canal semi-conducteur entre une source et un drain ferromagnétiques, le spin des porteurs dans le canal semi-conducteur pouvant être modulé par une tension de grille et / ou un champ magnétique [13]. Une modification de l'orientation magnétique de la source ou du drain change les propriétés du transistor, ce qui permet d'imaginer des composants reprogrammables à volonté par modification de reconfiguration d'éléments magnétiques. D'autres composants ont été récemment proposés, comme une diode électroluminescente magnétique (spin-LED), un interrupteur de spin ou encore un filtre à spin.

I.2 Semi-conducteurs magnétiques et l'intégration ultime

Les progrès ont été assez lents dans le domaine des composants hybrides, en raison de la difficulté à injecter efficacement des spins d'un métal vers un semi-conducteur, en raison de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Cette difficulté a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant d'élaborer des semi-conducteurs ferromagnétiques qui pourraient être hétéro-épitaxiés sur le semi-conducteur « actif ».

Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique au dessous de 150 K quand on le dope avec du manganèse. Il est par ailleurs facile à intégrer dans la filière technologique des semi-conducteurs de composés III-V (GaAs, AlAs, InP, ..) dont le domaine d'application se situe dans le domaine de l'opto-électronique et l'électronique rapide. Pour envisager sérieusement des applications, il est maintenant indispensable de trouver d'autres composés semi-conducteurs ferromagnétiques pouvant fonctionner à des températures nettement au dessus de la température ambiante. A plus long terme, l'enjeu majeur serait de pouvoir intégrer un semi-conducteur magnétique dans la filière technologique du silicium et créer ainsi des composants hybrides en électronique grand public.

I.3 Semi-conducteur magnétique dilué (DMS) :

Par définition , les DMS sont en effet des cristaux mixtes dans lesquels un certain pourcentage de cations dans les semi-conducteurs composés classiques est remplacé par des ions magnétiques de métaux de transition ou de métaux de terres rares. (Voir figure I.5),

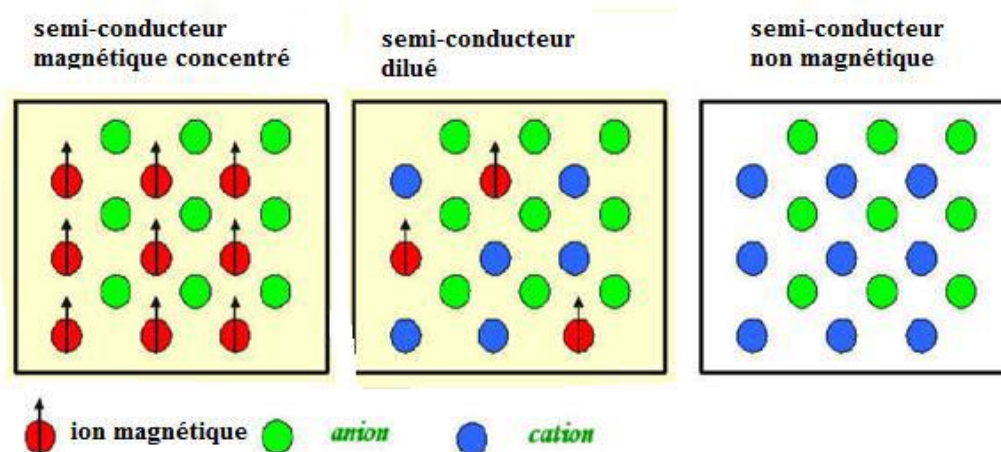


Figure. I.5: Different types des semiconducteurs [14].

- les éléments magnétiques formant un réseau ordonné,
- les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement dans le réseau hôte,
- semi-conducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques,

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) également appelés semi-conducteurs semi-magnétiques (voir par exemple les références [15,16]) sont des alliages semi-conducteurs dont le réseau cationique est constitué en partie d'atomes magnétiques de substitution. Ils sont intéressants pour plusieurs raisons. Il est possible d'observer les propriétés combinées des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques. Leur structure ternaire (ou plus que ternaire) permet de modifier les paramètres du réseau et de la bande en modifiant la composition du matériau. Cela conduit à la possibilité d'ajuster leurs propriétés structurales et électriques et d'étudier l'influence mutuelle des sous-systèmes électroniques et magnétiques. La distribution diluée des ions magnétiques dans le sous-réseau cationique nous permet d'étudier leurs interactions magnétiques dans des paires isolées ou de petits amas. En modifiant la teneur en ions magnétiques, nous pouvons observer des transitions de phase entre les phases paramagnétiques, ferromagnétiques et de spin-verre ou de spin-verre. Au début de la recherche, l'influence des ions magnétiques sur

le système électronique a été étudiée au moyen de mesures magnéto-optiques et magnéto-transport (pour une revue, voir les références [17,18]). De nouveaux effets dus à la modification de la structure de la bande par la présence d'ions magnétiques, en particulier le grand fractionnement de spin, ont été observés.

Les propriétés magnétiques du DMS ont été étudiées principalement à l'aide des mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation. Les dopants magnétiques typiques utilisés pour obtenir le DMS sont les ions de métaux de transition tels que Mn, Fe ou Co et les ions de terres rares tels qu'Eu ou Gd. Les semi-conducteurs les plus souvent utilisés comme semi-conducteurs hôtes sont : les composés II-VI, IV-VI et III-V. Les expériences sur les propriétés optiques et magnétiques des DMS II-VI – $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – ont commencé il y a 50 ans. [19-21] Des examens détaillés des 20 premières années d'enquêtes sur les DMS II-VI se trouvent dans les références [17,22,23]. Les DMS II-VI ont été le premier groupe largement étudié parce qu'ils pouvaient être obtenus dans une large gamme de compositions, dans certains cas même avec $0 < x \leq 1$. [17,23] Les recherches sur les propriétés magnétiques des IV-VI DMS – $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ – ont également commencé dès 1970, [24,25] mais les IV-VI DMS n'ont pas été aussi largement étudiés car leur gamme de compositions en tant que matériaux en vrac était généralement de l'ordre de $0 < x \leq 0,15$. Cependant, ils se sont avérés être les premiers DMS dans lesquels une transition réversible entre la phase paramagnétique et ferromagnétique, induite par la modification de la concentration du porteur, a été observée. [26] Cet effet a été expliqué comme étant dû à l'interaction RKKY. [27] On trouvera dans les références [16, 22,23] des examens détaillés des 10 premières années d'enquête sur les DM IV-VI. La forte influence des porteurs libres sur les propriétés magnétiques du DMS a ensuite été observée dans les DMS III-V, tels que $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. [28] Dans les DMS III-V, en raison des concentrations élevées de porteuses, des températures de Curie ferromagnétiques aussi élevées que 200 K ont été observées. [29] Cela a suggéré une possibilité d'applications basées sur le DMS et une nouvelle branche de la physique des semi-conducteurs appelée spintronique [30,31].

I.3.1 Interactions magnétiques dans les DMSs

Si l'origine du ferromagnétisme est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour les III-V, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ par exemple pour les II-VI), elle est encore soumise à débat pour d'autres ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$). Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes

électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence ou de conduction) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé. Il existe alors des interactions magnétiques d'une part, entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques, et d'autre part, des interactions entre les électrons des ions magnétiques.

I.3.1.1 Interactions entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés sont situés soit dans la bande de conduction, composée principalement des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence, composée essentiellement des orbitales p des anions, tandis que les porteurs localisés sont des électrons d des métaux de transitions. Les interactions d'échange $sp-d$ entre ces deux types de porteurs sont exprimées par l'hamiltonien d'échange de type Heisenberg [32]:

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) s \cdot S_i \quad (\text{I.2})$$

Où $J_{sp-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ est l'interaction d'échange $sp-d$ entre les électrons localisés en \mathbf{R}_i , de spin S_i , et les porteurs délocalisés en \mathbf{r} de spin s .

En utilisant l'approximation du champ moyen, on peut remplacer l'opérateur de spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions magnétiques étant répartis aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé. Pour franchir cette situation, il est alors nécessaire d'utiliser une autre approximation qui est celle du cristal virtuel. Ceci consiste à remplacer la somme sur les sites magnétiques par une moyenne sur tous les sites des cations, multipliée par la concentration x des impuretés magnétiques. On peut alors exprimer l'interaction entre les porteurs de la bande de valence ou les porteurs de la bande de conduction et les électrons d localisés par l'hamiltonien d'échange :

$$H_{p-d} = -x N_0 \beta \langle S \rangle \cdot S \quad (\text{I.3})$$

$$H_{s-d} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle \cdot S \quad (\text{I.4})$$

Où $N_0 \beta$ et $N_0 \alpha$ sont les constantes d'échange ($p-d$) et ($s-d$), respectivement.

I.3.2.2 Interactions entre ions magnétiques

Les principales interactions qui peuvent exister sont : l'échange direct, le super-échange, le double échange et l'interaction de type RKKY (RKKY : Ruderman, Kittel, Kasura et Yoshida)

a. Echange direct

Les interactions d'échange direct couplent les spins S d'électrons localisés d'atomes plus proches voisins à travers la relation :

$$H_{éch} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{I.5})$$

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

b. Super-échange

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT) ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des MT sont régulées par un anion intermédiaire. Ainsi, l'interaction d'échange de l'hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison métal-oxyde-métal ainsi que la configuration de l'électron d du MT. Ces dépendances sont résumées dans les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [33, 34,35].

I.3.2.3 Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [36] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme observé expérimentalement dans les manganites de structure pérovskite comme $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$ [37]. Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents Mn^{3+} (avec quatre électrons $3d$) et Mn^{4+} (avec trois électrons $3d$), séparés par une distance trop grande pour laquelle l'échange direct (cation-cation) est nul.

Les ions magnétiques, dans différents états de charge, se couplent entre eux par le saut virtuel d'un électron de l'un à l'autre si les moments magnétiques sont alignés parallèlement (figure I.6).

Dans les DMSs, le même phénomène peut se produire par le saut des électrons 3d entre les orbitales 3d voisines, partiellement occupées, si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles. Le couplage indirect est régulé par les atomes d'oxygène entre voisins ionique Mn^{3+} et Mn^{4+} , mais se distingue du super-échange par l'implication de porteurs de charge libres.

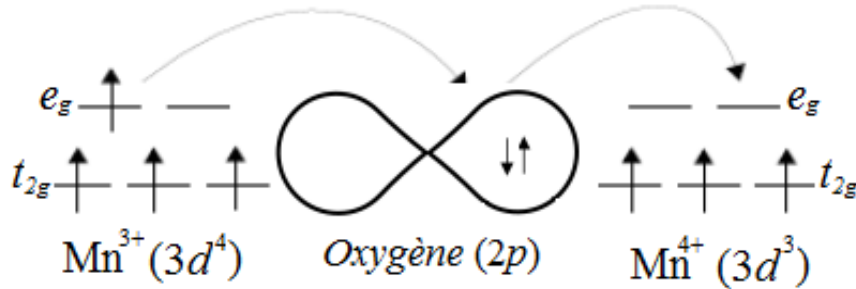


Figure I.6 : Représentation schématique du double échange de Zener. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+} .

a. Interactions RKKY

L'interaction de type RKKY a été introduite pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. C'est une interaction d'échange indirecte entre les électrons de conduction et les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares [38]. Dans ce modèle, le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante. La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique/antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [39].

L'interaction RKKY appliquée au DMS, a permis d'expliquer le ferromagnétisme induit dans les semi-conducteurs de type III-V [40]. L'incorporation du manganèse dans les semi-conducteurs III-V crée un dopage de type p conduisant ainsi à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction d'échange va coupler anti-ferro-magnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{2+} (figure I.7) et induire, en conséquence, une phase ferromagnétique.

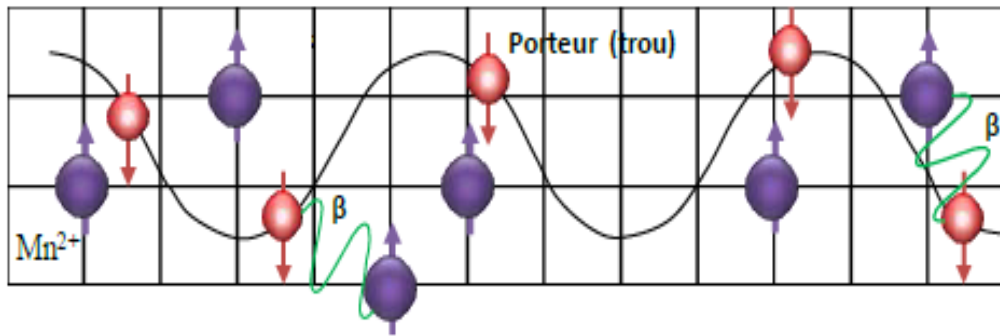


Figure I.7. Illustration des interactions d'échange indirect entre les moments magnétiques localisés Mn^{2+} , couplés [40].

I.3.2 Semi-conducteurs ferromagnétiques et températures de Curie

La valeur de la température de Curie (T_c) des semi-conducteurs ferromagnétiques, calculée à partir d'un modèle de champ moyen, est proportionnelle à [41,42].

$$T_c \propto p^{1/3} N_0 \beta^2 \rho_s \quad (I.6)$$

Où p est la densité de trous, N_0 la concentration de sites cations, β est l'intégrale d'échange pd et ρ_s est la densité d'états de spin. La figure I.7 représente les températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V et II-VI contenant 5% de manganèse et 2.5% de Mn pour les semi-conducteurs IV et avec une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

L'énergie d'échange $N_0\beta$ étant inversement proportionnelle au cube du paramètre de maille, la température de Curie sera plus élevée pour les semi-conducteurs à anions légers où le paramètre de maille est plus faible. Parmi les semi-conducteurs III-V, les T_c les plus élevées sont attendues pour les nitrures et les phosphures.

Le deuxième paramètre influant sur la température de Curie est la densité d'état ρ :

$$\rho(E_F) = \frac{m^* K_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (I.7)$$

Où m^* est la masse effective. Par conséquent la température de Curie sera élevée pour des masses effectives lourdes, c'est à dire pour les bandes les plus plates. Les semi-conducteurs à faible couplage spin-orbite auront aussi des T_c élevées. Des températures de Curie proches ou

supérieures à la température ambiante ont été reportées pour les nitrures (GaN, AlN) et les phosphures (GaP).

La température de curie calculée pour le semi-conducteur II-VI ZnO dopé au manganèse est supérieure à 300K. Cependant la présence d'une phase ferromagnétique à température ambiante n'a pas encore été observée expérimentalement. Par contre le ZnO dopé au cobalt ou au vanadium est ferromagnétique à 300K [41].

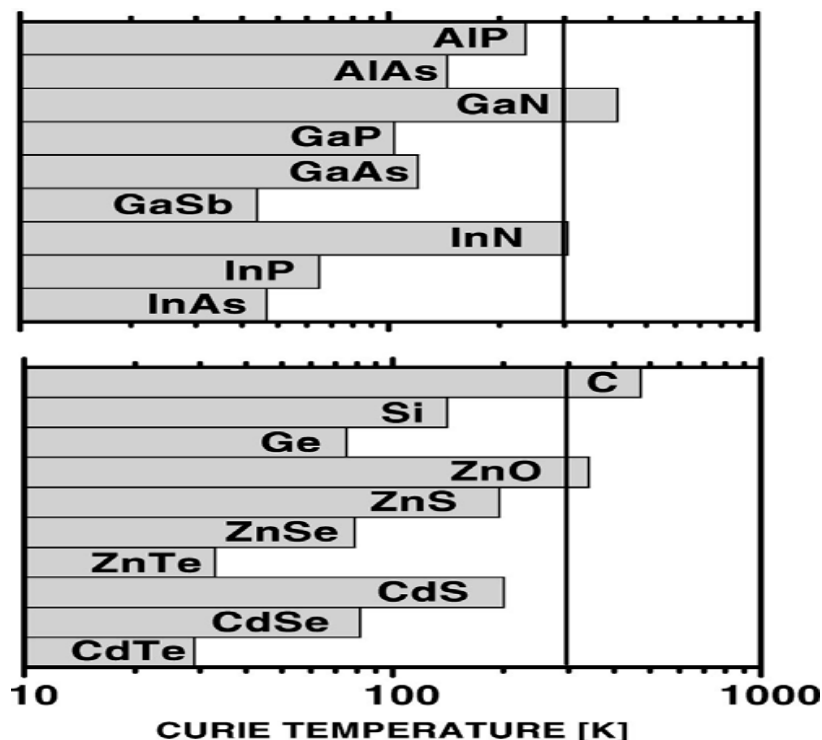


Figure I.8 Températures de Curie calculées pour des semiconducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5% de Mn de charge 2+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. D'après Dietl et al. [42].

I.4 Choix de matériaux hôtes de ZnS et CdS

L'utilisation de semi-conducteurs en électronique de spin offre une très grande richesse de phénomènes, chacun faisant l'objet de nombreuses études. Les semi-conducteurs sont des matériaux de choix pour l'électronique de spin pour plusieurs raisons. L'utilisation de semi-conducteurs en électronique de spin offre une très grande richesse de phénomènes, chacun faisant l'objet de nombreuses études. Les semi-conducteurs sont des matériaux de choix pour l'électronique de spin pour plusieurs raisons.

Les semi-conducteurs II à VI ont suscité beaucoup d'enthousiasme chez les scientifiques en raison de leur large bande interdite directe et de leur haute efficacité d'émission de lumière même à température ambiante [43]. Cela en fait des candidats potentiels dans les dispositifs optiques, comme le laser bleu, les guides d'ondes optiques, les dispositifs émetteurs de lumière visible. Récemment, il y a eu un fort intérêt pour le ZnS dopé au chrome (ZnS : Cr). Il présente de bonnes propriétés half-métalliques par une petite fraction d'impuretés Cr. C'est un matériau prometteur pour les applications en spintronique et en optoélectronique etc. Le Sulfure de Zinc est l'un des semi-conducteurs II-VI les plus importants. Il a la plus grande bande interdite entre eux 3,67 eV. Il peut exister sous deux formes cristallines : La plus répandue est la structure Sphalérite (blende de zinc) avec un groupe d'espace $F43m$ ($N^{\circ}216$), (voir la figure I.9) dans laquelle les deux sous-réseaux de Zn et de S sont cubiques faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre, d'un quart du paramètre de maille. L'autre forme est la structure Wurtzite, dans laquelle les deux sous-réseaux de Zn et S composant le cristal sont hexagonaux compacts avec un groupe d'espace $P63mc$ ($N^{\circ}186$).

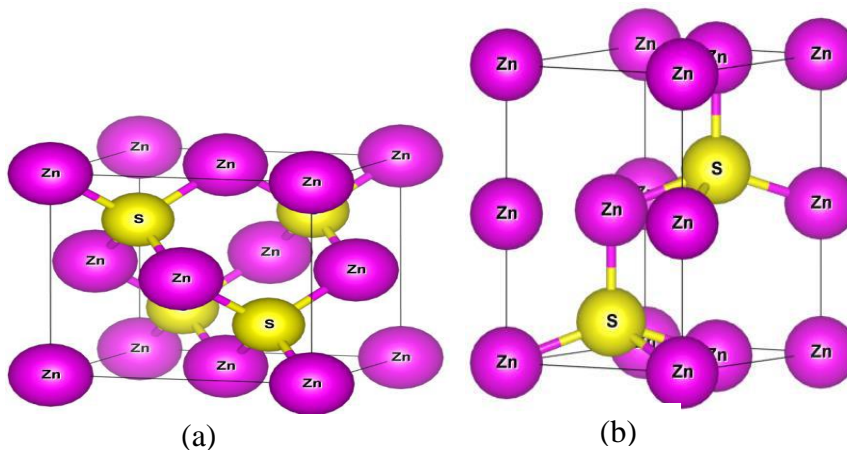


Figure I.9. Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de ZnS.

Nous représentons la structure de bande et la densité d'états électronique de ZnS calculés dans la phase Zinc-Blende en utilisant la méthode GGA-PBEsol dans la figure I.10.

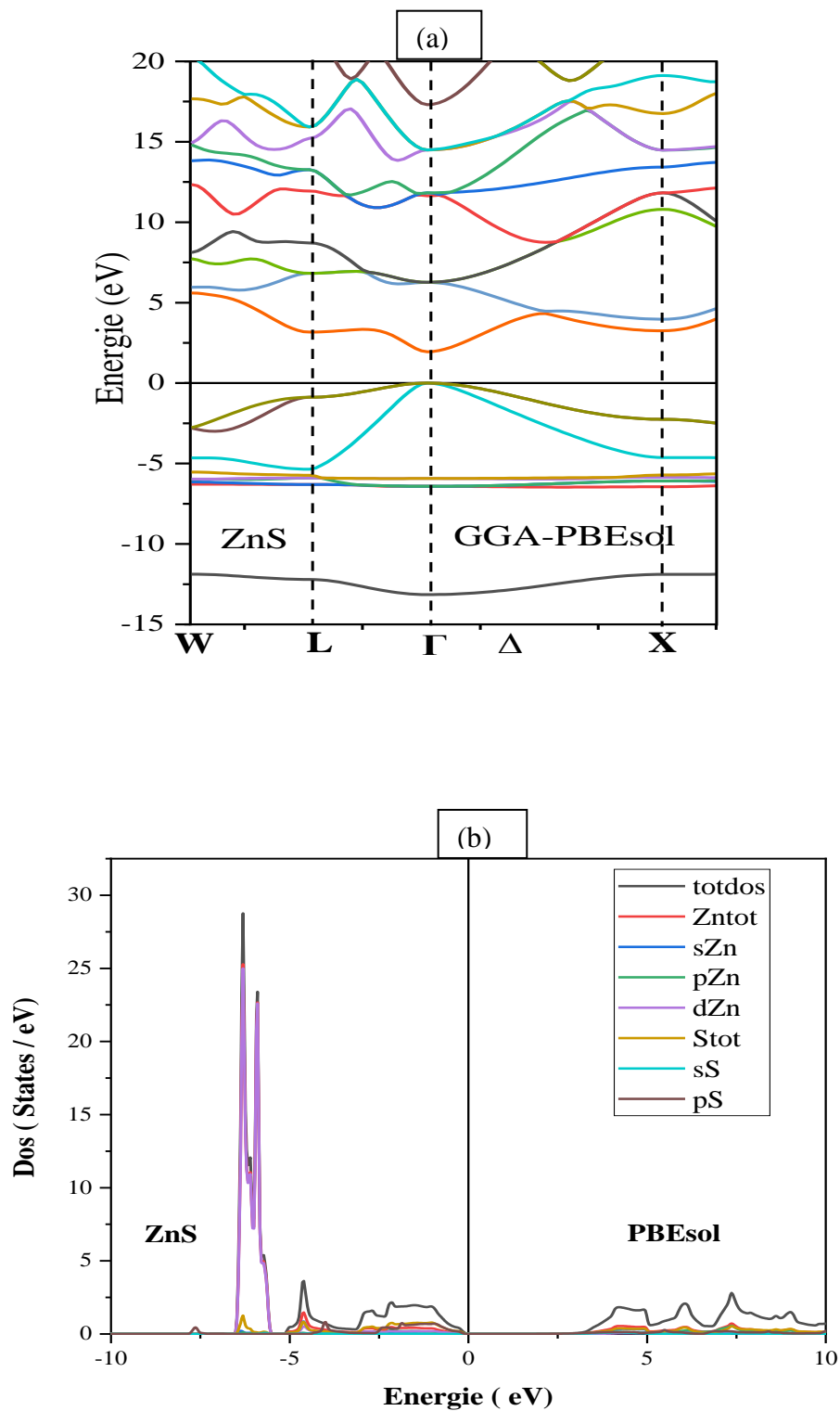


Figure I.10. Propriétés électroniques de ZnS calculés dans la phase Zinc-Blende en utilisant la méthode GGA-PBEsol, (a) La Structure de bande et (b) la densité d'états électronique (Notre calcul).

Le (CdS) est un semi-conducteur important avec un écart d'énergie $E_g=2,42\text{eV}$ à température ambiante et de nombreuses excellentes propriétés physiques et chimiques. Ce semi-conducteur a des applications potentielles dans de multiples domaines techniques et industriels, notamment la photocatalyse, les capteurs de gaz, les détecteurs pour laser et infrarouge, les cellules solaires, les matériaux optiques non linéaires, les dispositifs électroluminescents et photoniques [44].

Le CdS se cristallise généralement dans une structure wurtzite avec un réseau hexagonal à température et pression ambiantes. Cependant, une structure cubique de CdS peut être obtenue avec un contrôle minutieux de la température et de la pression (Voir la figure I.11). La structure de bande et la densité d'états électronique de CdS calculés dans la phase Zinc-Blende en utilisant la méthode GGA-PBEsol sont illustrées dans la figure I.12.

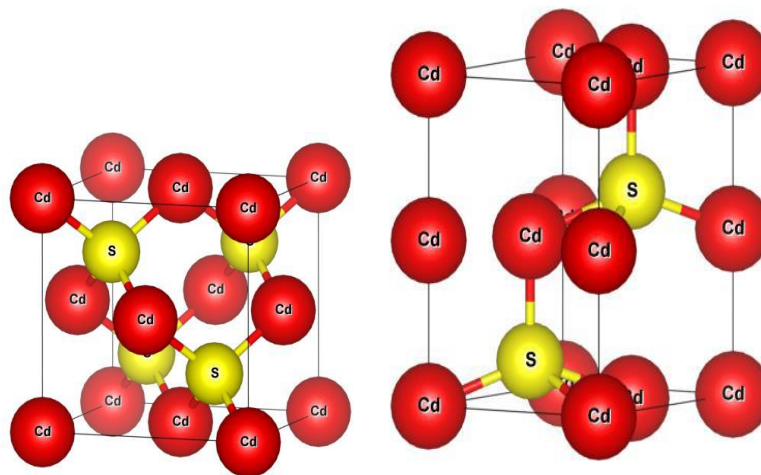


Figure. I.11. Maille élémentaire des structures cristallines (a) blende de Zinc et (b) Wurtzite de CdS.

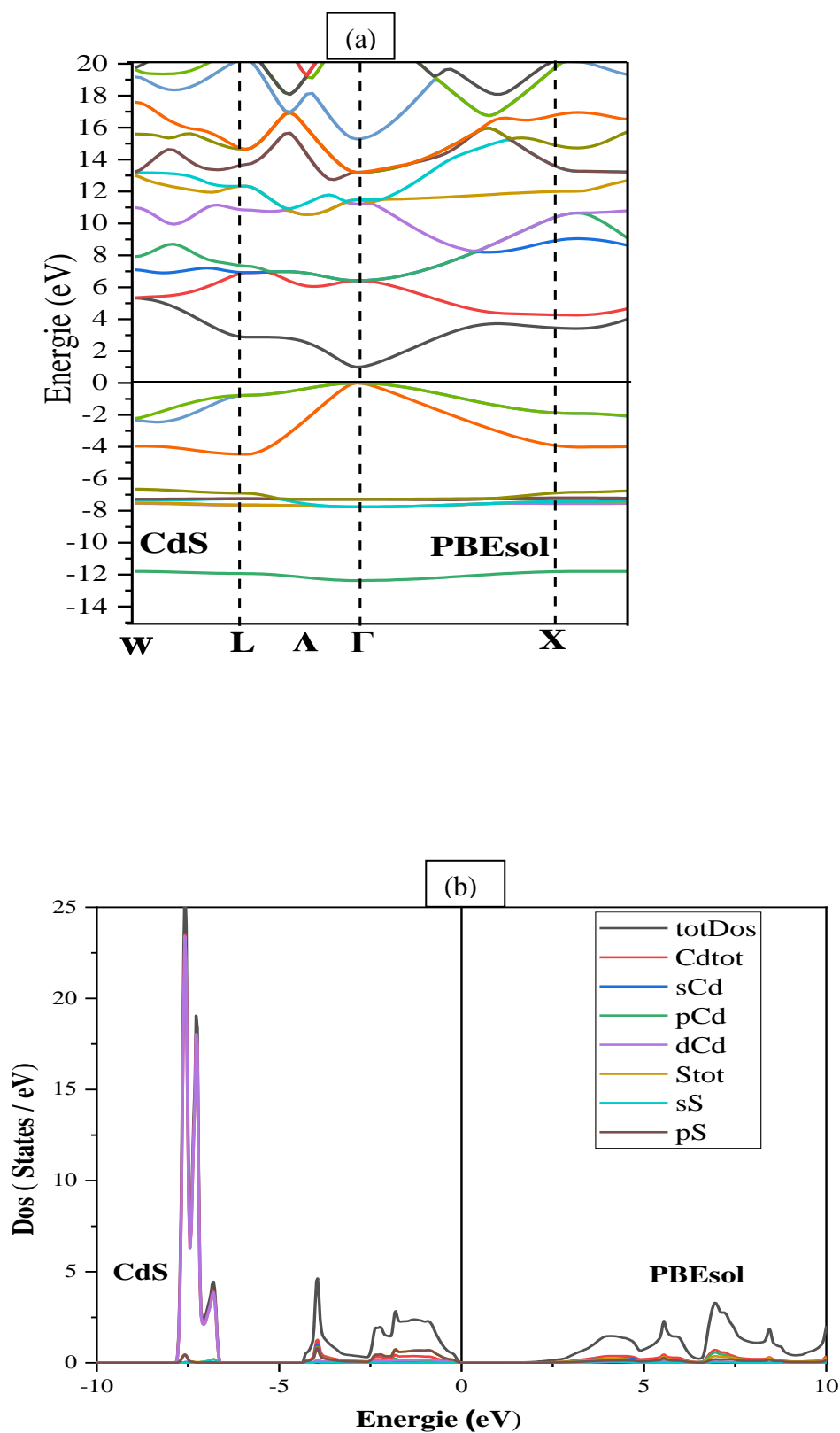


Figure.I.12. Structure de bande de CdS calculée dans la phase Zinc-Blende en utilisant GGA-PBEsol. (Notre calcul)

Référence

- [1] M. N. Baibiche, J. M. Broro, A. Fert, F. Ngugen Van Dua, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederih, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988). 2472.
- [2] G. Bianash, P. Grunberg, F. Saurenbach. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [3] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [4] A. Fert et I. A. Campbell. *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys.* F6 (1976) 849.
- [5] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2732.
- [6] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T.M, Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett*, 74, (1995) 3273.
- [7] T. Miyazaki and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, 94 (1995).
- [8] M. Jullière, *Physics Letters A* 54 (1975) 225.
- [9] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [10] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002).
- [11] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka et M. J. Casanove, *J Magn. Magn. Mater*, 242, 98 (2002).
- [12] Ciprian Bogdan JURCA Thèse de doctorat, université Paris XI et université de Bucarest (2004).
- [13] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [14] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951.
- [15] R. R. Galazka, in *Proceedings of the 14th International Conference on the Physics of Semiconductors, Edinburgh, 1978*, (Ed: B. L. H. Wilson), *Inst. of Phys. Conf. Series* 43, Institute of Physics, London **1978**, p. 133.
- [16] T. Story, in *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* (Ed: D. Khokhlov), Taylor & Francis, New York **2003**, Ch. 6.
- [17] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **1988**, **64**, R29
- [18] *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 25, *Diluted Magnetic Semiconductors* (Eds: J. K. Furdyna and J. Kossut), Academic Press, Boston **1988**.
- [19] E. F. Kharakhorin, R. V. Lutziv, M. V. Pashkovskii, V. M. Petrov, *Phys. Status Solidi B* **1971**, 5, 69.

- [20] H. Savage, J. J. Rhyne, R. Holm, J. R. Cullen, C. E. Carroll, E. P. Wohlfarth, *Phys. Status Solidi B* **1973**, 58, 685.
- [21] J. Stankiewicz, W. Giriat, M. V. Bien, *Phys. Status Solidi B* **1975**, 68, 485.
- [22] W. J. M. de Jonge, H. J. M. Swagten, *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, 100, 322.
- [23] W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, in *Handbook of Magnetic Materials* (Ed: K. H. J. Bushow), Elsevier, Amsterdam, **2000**, Ch 3.
- [24] M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones, A. Patterson, W. J. Carr, Jr., R. C. Miller, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1005.
- [25] M. P. Mathur, D. W. Deis, C. K. Jones, A. Patterson, W. J. Carr, Jr., *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 1693.
- [26] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, P. A. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 777.
- [27] M. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **1954**, 96, 99; T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **1956**, 16, 45; K. Yoshida, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 893.
- [28] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 363.
- [29] T. Dietl, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 965.
- [30] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **2004**, 76, 323.
- [31] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, 80, 1517.
- [32] S. Sanvito, P. Ordejón, and N. A. Hill, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 63, 1 (2001).
- [33] J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100 (1955) 564.
- [34] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 87.
- [35] P.W. Anderson, F. Seitz, D. Turnbull, In *Solid State Physics*; Eds.; Academic Press: New York, 14 (1963) 99.
- [36] C. Zener, *Phys. Rev.* 81 (3) (1951) 440.
- [37] G. Jonker and J. Van Santen, *Physica* 16 (3) (1950) 337.
- [38] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99.
- [39] P. Bruno and C. Chappert. *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1602.
- [40] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [41] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B* **63**, 195205(2001).
- [42] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, **287**, 019 (2000).
- [43] Yuhong Huang, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, *J. Alloys Compd* 555 (2013) 117–122.
- [44] Ch. Bourouis, A. Meddour *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1040-1045.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in small circular curls.

Chapitre II : Méthode de calcul

Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

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 : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

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

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], 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 T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{Total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

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

II.2. Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.4})$$

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» [3] 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 variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ 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.

$$\left[-\nabla^2 + w(r) + U_i(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

Le premier terme potentiel $w(r)$ de cette équation est issu directement du 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.6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen autocohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{II.7})$$

avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.8})$$

Il existe N équations de la forme (II.6) (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.

On distingue essentiellement quatre types de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functionnal Theory), est un outil puissant qui a permis de passer de systèmes multiélectroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de son état fondamental [13].

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Khon (1964): La théorie moderne de la DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [14] où la densité électronique est la quantité centrale. Dans un système de N électrons, la densité électronique est définie par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \int \cdots \int dr_1 \cdots dr_N \Psi^*(r_1, \dots, r_N) \delta(r_i, \dots, r_N) \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{II.9})$$

Théorème 1: Pour tout système de particules en interaction soumis un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Cela implique que toutes les propriétés peuvent ainsi être extraites de la densité électronique de l'état fondamental. Le problème maintenant est comment trouver cette densité. Le second théorème basé sur le principe variationnel est utile à cet égard.

Théorème 2: Une fonction universelle pour l'énergie $E[\rho]$ en termes de la densité $\rho(r)$ peut être définie, elle est valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. L'énergie de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui la minimise est la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Cela réduit le problème très complexe de détermination de toutes les propriétés physiques d'un système à l'état fondamental, afin de déterminer le minimum d'énergie par rapport à la densité électronique $\rho_0(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale dans ce cas s'écrit :

$$E[\rho_0] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{II.10})$$

Où $\int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons, et représente l'interaction noyaux-électrons, et $F_{\text{HK}}[\rho]$ est la fonctionnelle de la densité, elle contient les contributions cinétiques et Coulombiennes de l'énergie, et est donnée par la relation suivante :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

Avec : $T[\rho]$ L'énergie cinétique du système électronique.

$V_{ee}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho]$: est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (la répulsion Coulombienne entre électrons) et l'énergie d'échange et de corrélation.

II.3.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [15] ont eu l'idée en 1965 de montrer qu'il existe un moyen pour modéliser le problème de la résolution de l'équation (I.10) à celui de la résolution d'un système de N électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel extérieur effectif $V_{eff}(r)$ donné par la relation suivante:

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (II.12)$$

Où le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation sont écrits comme suit :

$$V_{Hartree}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.13)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (II.14)$$

La densité électronique $\rho(r)$ est une somme sur l'ensemble des orbitales occupées Ψ_{KS}^i , elle est donnée par

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_{KS}^i|^2$$

Finalement, l'équation de Schrödinger, se réduit, dans ce cas, à l'équation de Kohn-Sham:

$$H_{KS} \Psi_{KS}^i(r) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Psi_{KS}^i(r) = E_i \Psi_{KS}^i(r) \quad (II.15)$$

Ou plus explicitement :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \right) \Psi_{KS}^i(r) = E_i \Psi_{KS}^i(r) \quad (II.16)$$

La résolution de l'équation de Kohn et Sham est impossible puisque la fonctionnelle d'échange et de corrélation demeure inconnue. Pour l'exprimer, il est donc nécessaire d'introduire des approximations.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors 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 : $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (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 l'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 de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

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

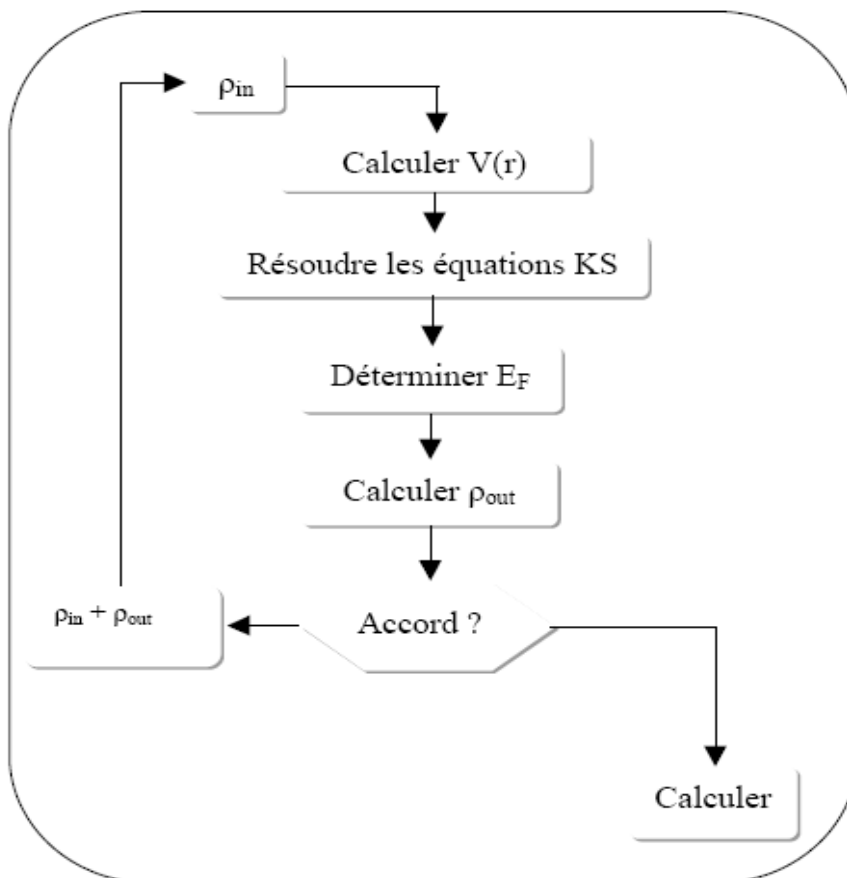


Figure. II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.4. Approximations d'échange et de corrélation :

II.2.4-a). Approximation de la Densité Locale (LDA)

La méthode physique la plus simple pour l'approximation de l'énergie d'échange et de corrélation est celle de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation). Deux hypothèses sont formulées :

- L'énergie d'échange-corrélation par particule ne dépend que de la densité locale (d'où le nom de l'approximation).
- Elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie totale d'échange-corrélation E_{XC} est alors donnée par la somme des contributions de chaque point de l'espace, où on suppose que la contribution d'un point ne dépend que de la densité de ce point particulier, indépendamment des autres points. On a alors :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.17})$$

Le terme $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électron de la densité $\rho(r)$. Donc, on peut écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II.18})$$

Où le terme E_x représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme donnée par:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.19})$$

La partie corrélation $E_c^{LDA}[\rho]$ ne peut-être exprimée de manière exacte. Ce terme établi par Vosko, Wilk et Nussair [16] est basé sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [17].

L'approximation LDA peut être étendue à des systèmes à spin polarisé, il s'agit de l'approximation de la densité locale a spin polarisé (LSDA pour Local Spin Polarized Density

Approximation) [18, 19]. Introduire le spin consiste à considérer deux populations (ρ^\uparrow) et (ρ^\downarrow) : l'énergie d'échange-corrélation sera donnée par :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) dr \quad (\text{II.20})$$

Où \uparrow et \downarrow sont les spins up et down de l'électron.

Cette approximation est plus appropriée pour les systèmes dont les densités varient lentement, car la densité est supposée localement constante. En règle générale, en utilisant la LDA, les structures, les énergies de vibration et les spectres des phonons sont prédits correctement ou avec une petite erreur par rapport aux résultats expérimentaux. Les énergies de liaison des solides et des molécules sont généralement surestimées, ce qui conduit à une sous-estimation de la longueur des liaisons. Les bandes interdites sont également sous-estimées.

II.2.4-b). Approximation du Gradient Généralisée (GGA) :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), on utilise la connaissance de la densité en un point r . Dans les systèmes réels, la densité varie dans l'espace. Une amélioration logique de l'approximation de la LDA consiste à inclure également des informations sur le changement de la densité. Cela peut être fait en ajoutant un terme du gradient de la densité. Cette approche s'appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation). Elle consiste à remplacer la fonction $\varepsilon_{xc} = f[\rho(r), \nabla_\rho(r)]$. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla_\rho(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

L'approximation du gradient généralisée semble donner des résultats fiables pour le calcul des propriétés structurales, notamment le calcul des énergies totales, des énergies de cohésion, des volumes d'équilibre et des modules de compression. Plusieurs expressions des énergies d'échange-corrélation ont été adoptées. Dans ce travail, nous avons opté la version de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20].

c). Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

C'est une version modifiée du premier potentiel d'échange de Becke et Johnson Becke [21], qui a été proposée par Tran et Blaha [22]. Elle est connue sous le potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été

implémenté dans le code ab initio Wien2k [23] Après plusieurs tests, Tran et Blaha [24] ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [25] 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 fonctionnelles hybrides [26-28] et la méthode GW [29-31].

Le potentiel mBJ a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.22})$$

Où $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.23})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [32] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

x_{σ} et $b_{\sigma}(r)$ dans l'équation (II.23) sont des termes calculés. Pour plus de détails, voir la thèse de Mamoun [33].

Dans l'équation (II.22), c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.24})$$

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.

En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [21] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Donc, l'équation II.22 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [12] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8]. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappelons les bases de la méthode APW.

II.4.1. Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

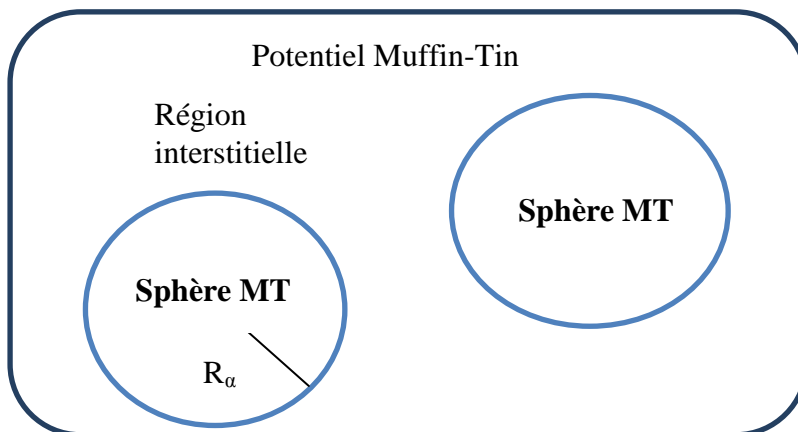


Figure. II.2. Potentiel « Muffin-Tin »

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.27})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.27) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.28})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.28) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.29})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.29). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [34] et par Andersen [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.30) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.30})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction \dot{U}_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = E_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.32})$$

Ou

$O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement. Tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW. Takeda et Kubler [26] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales

et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{ii} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [35] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie du cutoff des ondes planes.

II.4.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.4.4- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [12]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. C'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [36-37] et les métaux de transition [38-39]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation,

on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.4.1 Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [40] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_\ell(r, E_\ell) + B_{lm} \dot{U}_\ell(r, E_\ell) + C_{lm} U_L(r, E_L) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un ℓ et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.4.4.3 Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [41] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme

l'était la méthode $LAPW+LO$) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW . Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « $APW+lo$ » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- ✓ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \geq R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+LO$ définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \geq R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \leq R \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [42].

II.5. Concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [43] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

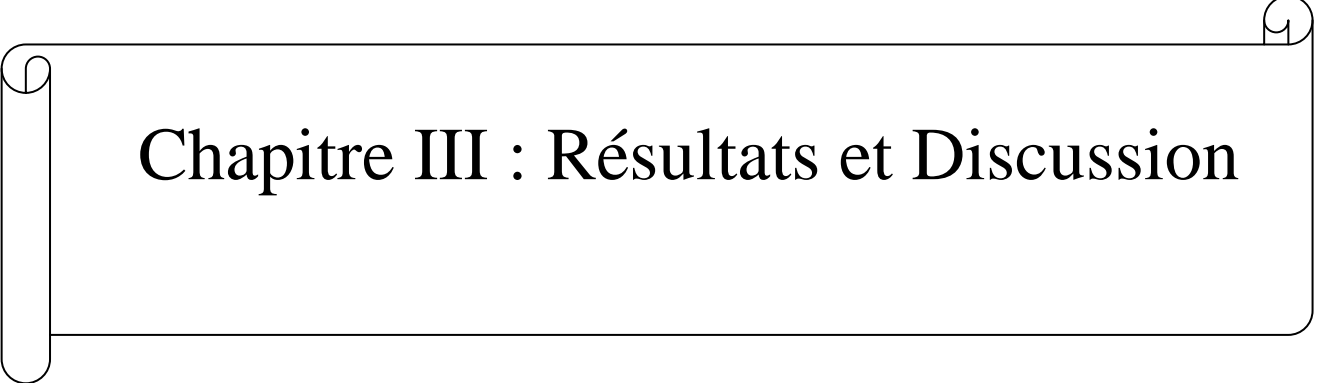
De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [5] N. F. Mott, H. Jones, «The Theory of Metals and Alloys », (Oxford University press, London 1936).
- [6] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [9] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947).
- [10] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [11] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [12] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, B1133 (1965).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [16] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, no. 10, 5048 (1981).
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244(1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 773865 (1996).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 773865 (1996).
- [22] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. **102**. 226401(2009)
- [23] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- [24] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter **19** 196208(2007)
- [25] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. **123** 174101(2005).
- [26] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. **124** 154709(2006) .
- [27] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. **125** 249901(2006).

- [28] Aulbur W G, Städele M, and Görling A, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121(2000).
- [29] Faleev S V, Schilfgaard M V and Kotani T, *phys. Rev. Lett.* **93** 126406 (2004).
- [30] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* **99** 246403 (2007).
- [31] Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* **39** 3761(1989).
- [32] Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- [33] Mamoun Souheyla, Thèse de doctorat (2013), Université de Lorraine, France.
- [34] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* **5**, 2041 (1975).
- [35] D. J. Singh, *Phys. Rev.* **B 44**, 7451 (1991).
- [36] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [37] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [38] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [39] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [40] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992)].
- [41] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [42] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [43] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both ending in small circular curls.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons montré comment le potentiel TB-mBJ peut être utile pour corriger les structures électroniques au-delà de la bande interdite d'énergie et aussi les caractéristiques optiques. Nous avons concentré notre étude sur les propriétés telles que la bande interdite d'énergie, la bande interdite half-métallique (HM), les constantes de « splittings » de spin de la bande de conduction et de la bande de valence, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, qui sont importantes pour les applications technologiques précédemment. Nous sommes également motivés par le fait qu'il existe peu d'études disponibles sur les propriétés optiques des semi-conducteurs ZnS et CdS dopés avec des atomes de métaux de transition (TM) X (X=Cr et Fe), d'après nos connaissances.

III.1. Méthode de calcul

Les composés DMS de type $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ en phase Zinc-Blende sont conçus et étudiés en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode FP-LAPW [1] à onde plane augmentée linéarisée, qui est implémentée dans le code WIEN2K [2]. Les deux approximations GGA-PBEsol [3] et GGA-TB-mBJ sont utilisées pour l'échange et l'échange de corrélation [4]. La résolution des équations de Kohn et Sham dans le code WIEN2K est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, laquelle est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham. Les états traités sont définis comme Zn: $[Ar] 3d^{10}4s^2$, Fe: $[Ar] 3d^64s^2$, Cd: $[Kr] 4d^{10}5s^2$, S: $[Ne] 3s^2 3p^4$ et Cr: $[Ar] 3d^54s^1$. La fonction d'onde dans le champ interstitiel aux ondes planes a été élargie en appliquant une coupure de $K_{max} = 8,0/RMT$, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin. Les valeurs des rayons muffin-tin (RMT) pour Zn, Cd, Cr, Fe et S ont été prises comme 2,5, 1,91, 1,81, 2,41 et 1,63 unités atomiques (u.a.) respectivement, pour tous les calculs. Le nombre de points K utilisés dans la zone irréductible de Brillouin est de 400. L'expansion de Fourier du potentiel dans la région l'interstitiel est choisie jusqu'à $G_{max}=10 \text{ a.u}^{-1}$. La valeur maximale de l'expansion de la

fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques est confinée à $l_{\max}=10$. Nous avons fixé 10^{-5} Ry comme critère de convergence de l'énergie totale.

Le CdS et le ZnS ont une structure zinc de blende (B3) avec un groupe d'espace F43m ($n= 216$) dans lequel l'atome de (Cd, Zn) est situé à (0, 0, 0) et l'atome S est situé à (0.25, 0.25, 0.25) respectivement. Pour modéliser les concentrations de semi-conducteurs magnétiques dilués en ZnS et CdS à base de Cr et de Fe, nous avons considéré une supercellule standard à huit atomes à symétrie cubique ($1\times 1\times 1$). Pour $x = 0,25$, on substitue un atome de (Cd, Zn) par un atome de (Fe, Cr). Tous les atomes de Cr et de Fe ont les mêmes atomes S voisins et ont la même valeur de spin.

La figure III.1, représente les structures cristallines des composés $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ dans la phase cubique.

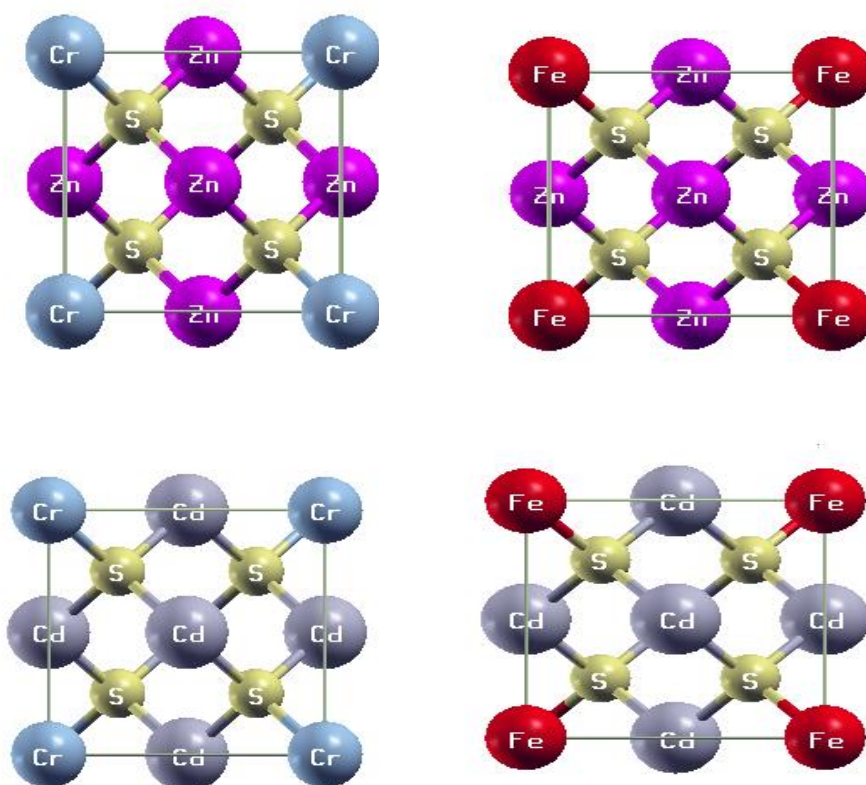


Figure. III. 1. Structures cristallines des composés $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ dans la phase cubique.

III. 2. Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés de l'état fondamental, il est impératif de procéder à l'optimisation de la structure du système étudié. La procédure consiste à chercher l'équilibre du système. Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les propriétés structurales. Par la suite nous avons obtenus le paramètre de maille et le module de compression ainsi que la première dérivée du module de compression en ajustant les valeurs d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

Avec :

E : l'énergie totale, E_0 : l'énergie de l'état fondamental, B : le module de compression, B' : la dérivée première du module de compression, V : le volume de la maille et V_0 : le volume initial de la maille. Nos résultats de la constante de réseau d'équilibre a_0 , du module de compression B et de sa dérivé B' obtenus avec PBEsol. De plus, les valeurs obtenues de différentes longueurs de liaisons produites entre les atomes magnétiques (Fe et Cr) et les atomes non magnétiques (Cd, Zn et S) ont été illustrées dans le tableau III.1.

Tableau. III 1. Calcul de la constante d'équilibre du réseau a_0 (en Å), du module de compression B (en GPa) et de sa dérivée B' , de l'énergie de formation E_f et de la différence d'énergie entre l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme ΔE pour $\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$.

Composés	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_f (eV)	ΔE (eV)	Références
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$	5.44	80.35	5.85	-3.18	-0.0623	Notre travail LAPW ^(a)
	5.37	66.17	4.49	-	-	
$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$	5.42	83.19	4.71	-3.38	0.0059	Notre travail LAPW ^(b)
	5.33	81.14	4.32	-	-	
$\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$	5.75	63.39	4.61	-2.22	-0.0672	Notre travail LAPW ^(a) LAPW ^(c)
	5.72	79.59	4.37	-	-	
	5.84	-	-	-	-	
$\text{Cd}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$	5.73	64.50	4.47	-2.30	0.0014	Notre travail LMTO ^(d)
	5.74	68.95	4.47	-	-	

^(a) [6], ^(b) [7], ^(c) [8], ^(d) [9]

Pour examiner les systèmes étudiés, l'énergie de formation, E_f , a été calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$E_f = E_{Zn/Cd_{0,75}Cr/Fe_{0,25}S} - (0.25)E_{Cr/Fe} - (0.75)E_{Cd/Zn} - E_S \quad (\text{III.2})$$

$E_{Zn/Cd_{0,75}Cr/Fe_{0,25}S}$, $E_{Cr/Fe}$, $E_{Cd/Zn}$ et E_S désignent les énergies totales du système dopé, Cr/Fe, Cd/Zn et S, respectivement. Les énergies de formation calculées de tous les systèmes sont résumées dans le tableau III.1.

Nous observons que les valeurs de l'énergie de formation pour les systèmes étudiés sont négatives, ce qui indique que les structures d'alliage sont énergétiquement stables.

Pour déterminer l'état magnétique, l'énergie totale est calculée pour le ferromagnétisme (FM) et l'antiferromagnétisme (AFM), dans lesquels la différence d'énergie positive/négative $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ indique la stabilité des phases FM/AFM. Nous obtenons que la différence d'énergie ΔE par atome de Cr est positive pour le ferromagnétisme tandis que par atome de Fe est négative pour l'antiferromagnétisme.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III.1. Cependant, la température de Curie est estimée à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{3}{2} K_B T_C = - \frac{\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}}{n} \quad (\text{III.3})$$

Basée sur l'approximation du champ moyen (Kudrnovsky et al, 2004 ; Kanoun, 2019), où K_B et n désignent respectivement la constante de Boltzmann et la concentration d'impuretés. Les températures de Curie calculées sont positives de 520K et 481K pour $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$ respectivement, tandis qu'elles sont négatives de -11K et -45 K pour $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ et $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, respectivement.

III.3. Propriétés électroniques et magnétiques

Les structures de bande des états de spin up (majoritaire) et de spin down (minoritaire) de $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ sont calculées avec les structures optimisées le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant à la fois les méthodes PBEsol et TB-mBJ. Ces structures de bandes sont illustrées dans les Figures (III.2, III.3, III.4, III.5).

Afin de montrer ce qui se passe dans la propagation de la structure de bande, nous avons exploré le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ pris comme exemple représentatif, comme illustré dans la Figure.III.5 en spin down et spin up en utilisant respectivement PBEsol et TB-mBJ.

D'après nos calculs, d'autres composés présentent un comportement qualitatif similaire pour les structures de bande et la densité d'états. La structure de bande de $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ avec GGA-PBEsol pour l'alignement de spin up a des caractéristiques métalliques (pas d'apparence de bande interdite). Il y a un léger chevauchement au niveau de Fermi qui donne naissance à la nature métallique. La correction avec TB-mBJ maintient l'état au niveau de Fermi mais le sépare de la bande de chevauchement en le déplaçant vers une énergie élevée. En conséquence, une bande interdite d'énergie est apparue dans la bande de conduction. Dans le cas de l'alignement spin vers le bas, la bande interdite directe au point Γ est apparue, indiquant que le composé est de nature semi-conductrice. Cette bande interdite d'énergie (E_g) est la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence en point Γ .

Nos résultats montrent également que la nature semi-conductrice (métallique) n'est pas nécessairement dépendante de l'alignement spin down (spin up), car il est commun dans la plupart des matériaux. Pour les matériaux étudiés, les DMS avec Cr suivent cette tendance mais les DMS avec Fe suivent l'inverse. En fait, les valeurs d' E_g évaluées à la fois avec PBEsol et TB-mBJ pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ sont illustrées dans la Figure III.6 et répertoriées dans le Tableau III.2. La bande d'énergie interdite pour les DMS à base de Cr est observée pour le spin down, tandis que pour les DMS à base de Fe, la bande d'énergie interdite est observée pour le spin up. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau III.2; l'amélioration de la valeur de la bande d'énergie interdite est très remarquable pour tous les composés étudiés. La conséquence est plus visible dans les DMS à base de Fe. En fait, ces matériaux ultérieurs spécifiés précédemment [7,8] en tant que des matériaux à bande interdite étroite ($E_g < 1,6$ eV) sont maintenant, d'après notre étude avec l'approximation TB-mBJ, des matériaux à large bande interdite ($E_g \geq 3$ eV). Ce résultat influence énormément sur les interactions d'échange et les bandes interdites semi-métalliques (HM) comme nous le verrons dans les étapes suivantes.

Le gap demi-métallique est défini comme étant la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire par rapport au niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaire et de spin minoritaire [10].

La demi-métallicité dans la phase ferromagnétique FM provient du mécanisme de double échange (DE) comme nous l'observons dans les cas de Cr-ZnS et Fe-ZnS [11]. Les valeurs d' $E_{g_{HM}}$ obtenues avec PBEsol et TB-mBJ pour $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$ sont également résumées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 Valeurs d'énergie de E_g (eV) et $E_{g_{HM}}$ (eV) pour les composés : $Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$, $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$, $Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$ et $Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$, dans la structure ZB avec GGA-PBEsol et GGA-TB-mBJ.

Composés	Alignement de Spin	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)		$E_{g_{HM}}$ (eV)		References
		PBEsol	TB-mBJ	PBEsol	TB-mB	
$Zn_{0,75}Cr_{0,25}S$	↓	2.88	4.22	0.85	1.75	Ce travail <i>LAPW</i> ^(a) <i>CASTEP</i> ^(e)
		3.022		0.99		
		2.479				
$Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$	↑	1.52	3.43	0.58	1.07	Ce travail <i>LAPW</i> ^(b)
		1.58		0.4		
$Cd_{0,75}Cr_{0,25}S$	↓	2.04	3.82	0.47	1.79	Ce travail <i>LAPW</i> ^(c) <i>LAPW</i> ^(a)
		2.11				
		2.03				
$Cd_{0,75}Fe_{0,25}S$	↑	1.01	2.98	0.26	1.19	Ce travail <i>LMTO</i> ^(d)
		1.49		0.43		

^(a) [6], ^(b) [7], ^(c) [8], ^(d)[9], ^(e)[12]

La Figure III.7 montre que l'approximation PBEsol prédit une augmentation de l' $E_{g_{HM}}$ en passant des composés à base de Cd aux composés à base de Zn et des impuretés Fe aux impuretés Cr. La première analyse suivant cette approximation nous a permis de considérer que le Cr a plus d'effet que le Fe dans les composés à base de Zn et de Cd, ce qui est présenté dans des études antérieures [6-9,12], En utilisant le potentiel TB-mBJ, un comportement inverse est observé. En fait, l' $E_{g_{HM}}$ diminue lorsque l'on passe des composés CdS aux composés ZnS pour les impuretés Fe et Cr. De plus, par rapport au ZnS dopé au Fe et au Cr, la valeur de l' $E_{g_{HM}}$ selon le potentiel TB-mBJ est plus améliorée pour le CdS dopé au Fe et au Cr. D'autre part, nous pouvons observer que $E_{g_{HM}}$ (ZnS dopé au Fe) > $E_{g_{HM}}$ (CdS dopé au Cr) selon le potentiel PBEsol tandis que les valeurs corrigées suite au potentiel TB-mBJ ont prédit que l' $E_{g_{HM}}$ (ZnS dopé au Fe) < l' $E_{g_{HM}}$ (CdS dopé au Cr).

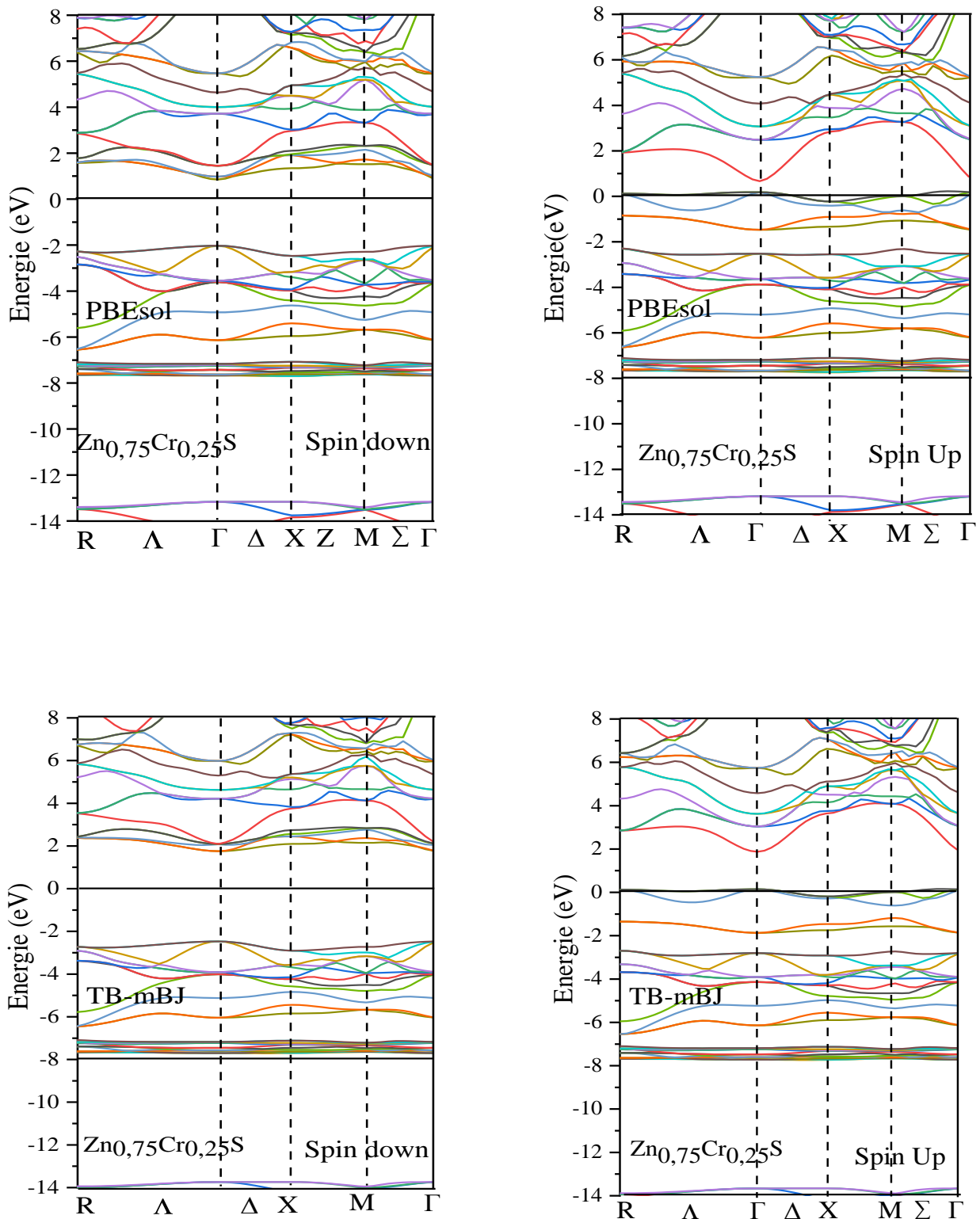


Figure III.2 Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

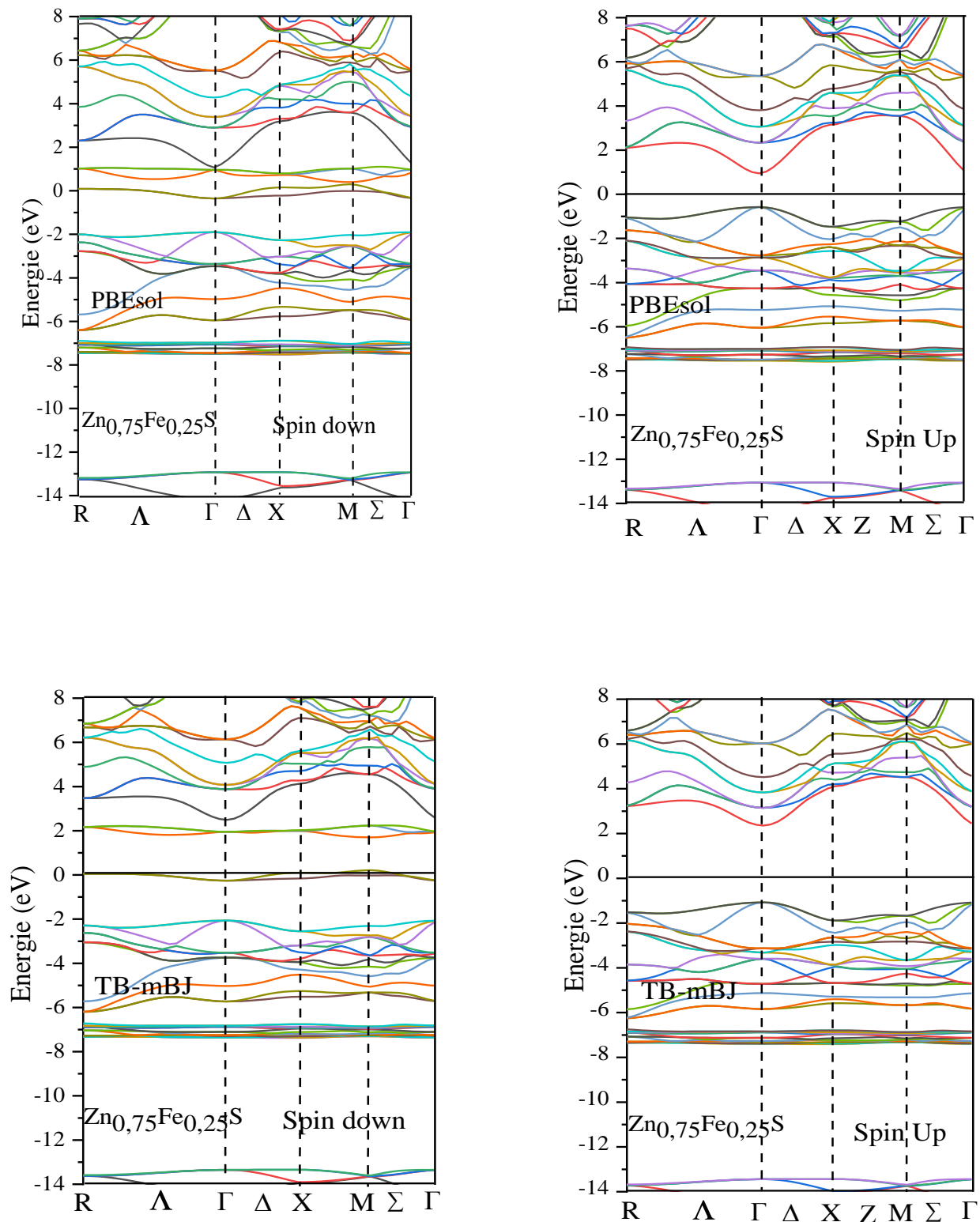


Figure III.3 Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

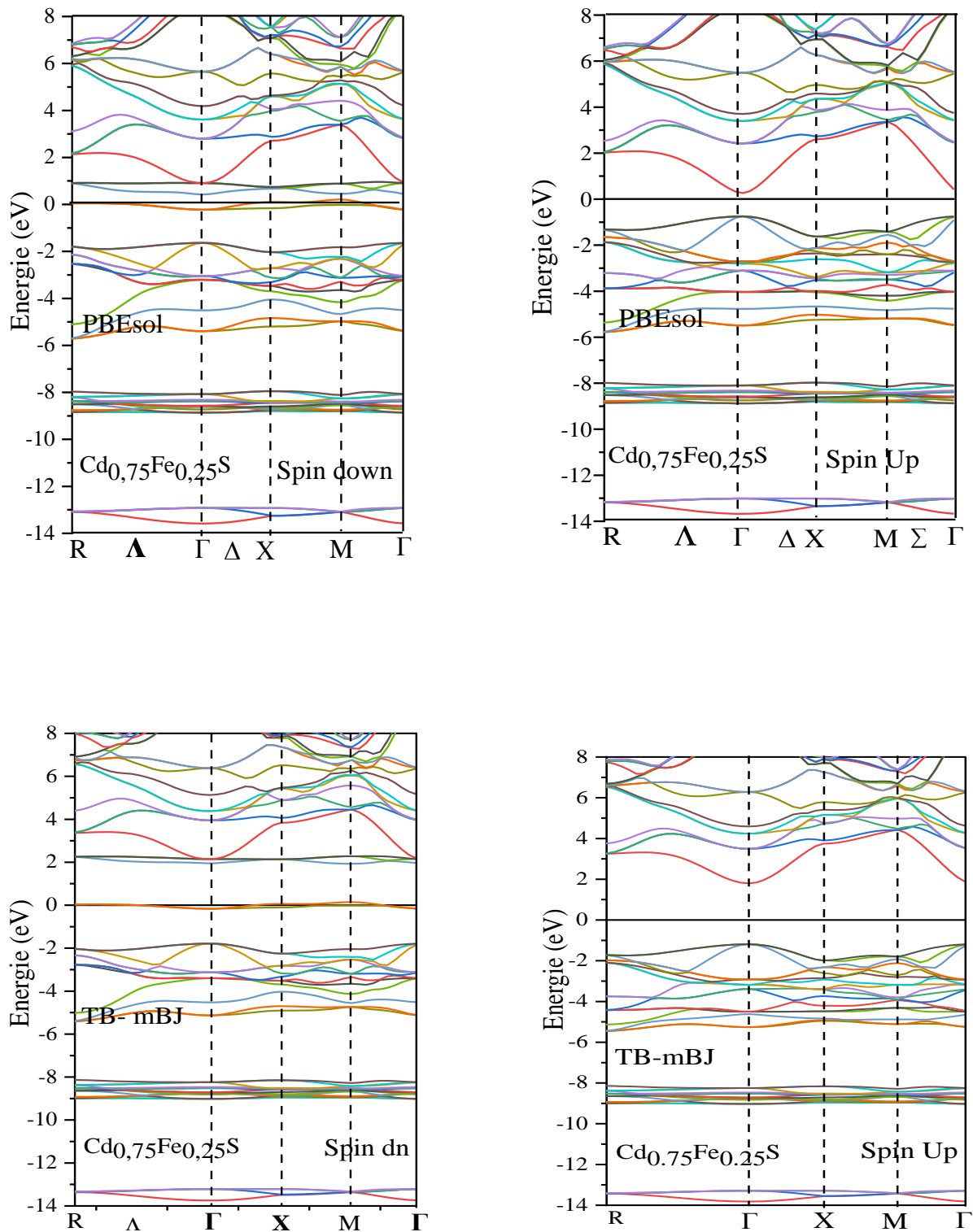


Figure III.4 Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

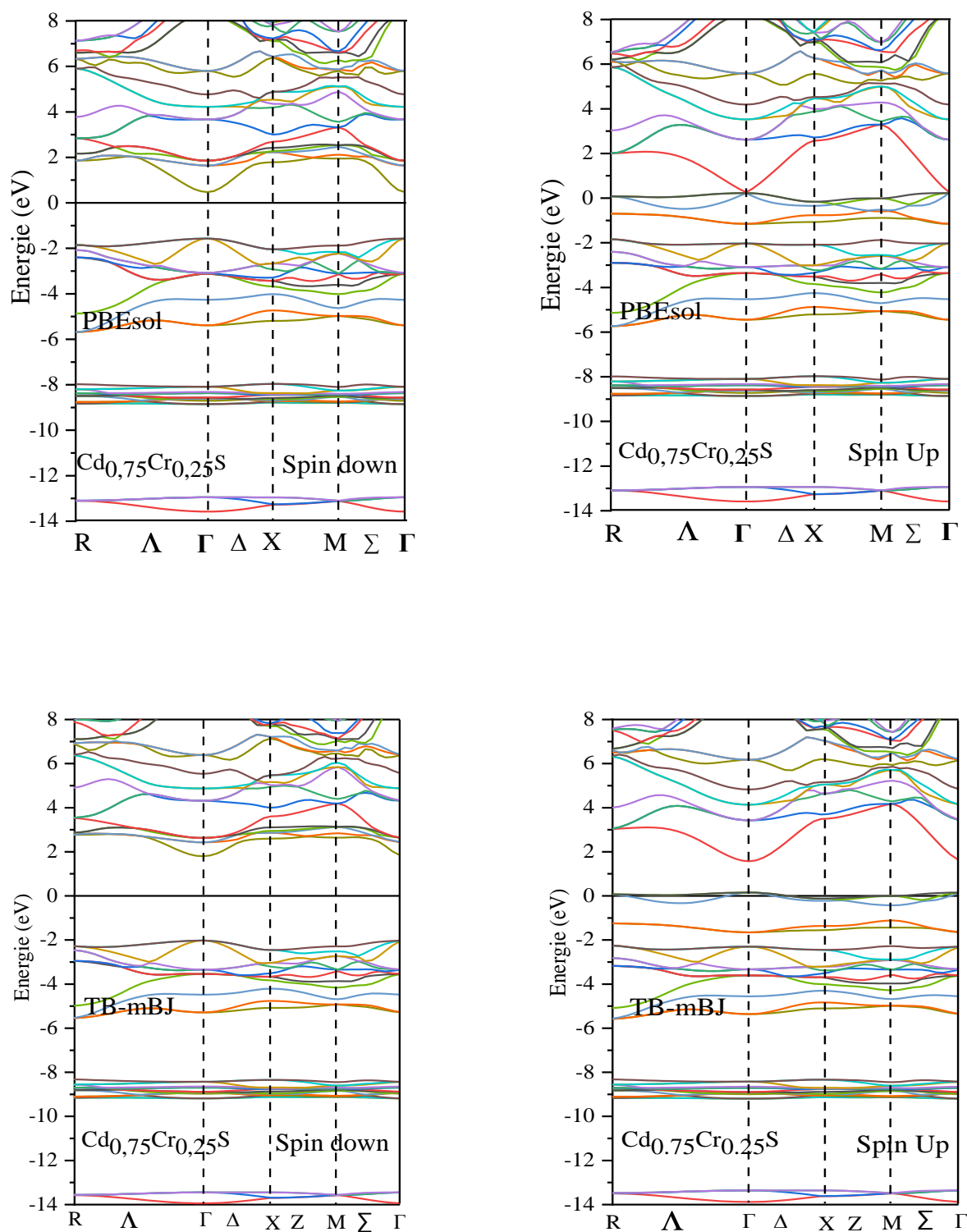


Figure III.5 Structure de bande calculée en spin polarisé de $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

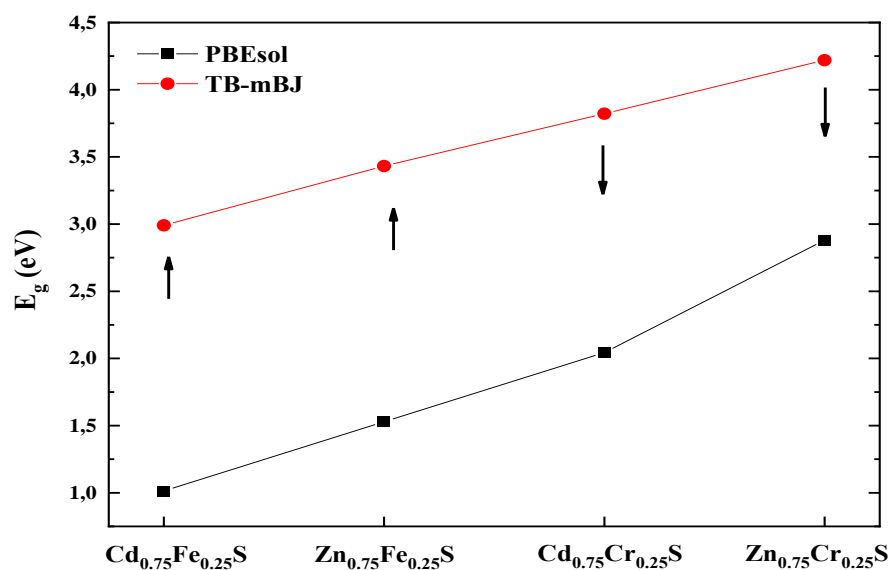


Figure III.6 Variation de l'énergie de gap E_g selon les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

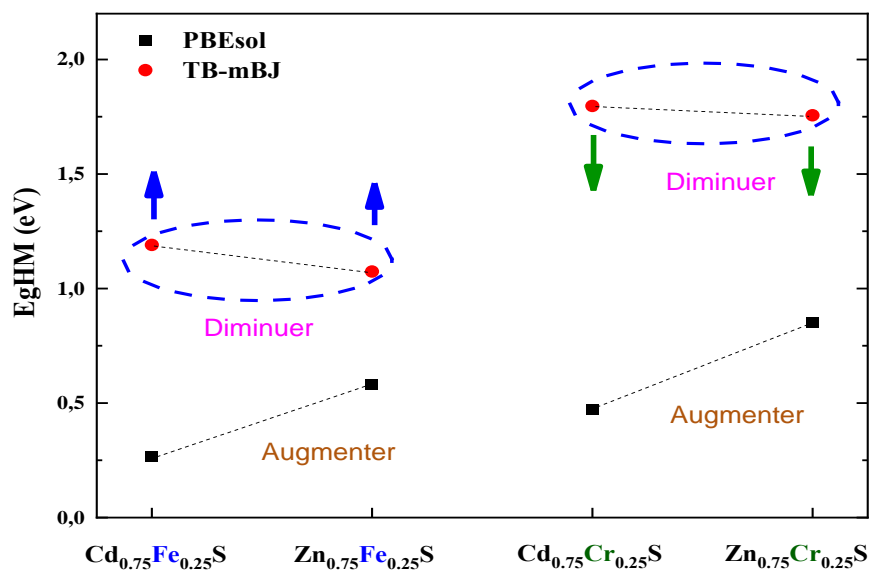


Figure III.7 Variation de E_{gHM} selon les composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

Les densités des états totales et partielles en spin polarisées pour $Zn_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Zn_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ sont illustrées dans les figures (III.8, III.9, III.10, III.11) et calculés à l'aide des approximations PBEsol et TB-mBJ. La Figure III.8 montre le cas du $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ avec le spin majoritaire et le spin minoritaire. Le niveau de Fermi est considéré comme l'origine des énergies. Plusieurs régions sont distinguées : La première région, de $-13,54$ à $-12,79$ eV, est dominée par les S-3s avec une très faible contribution des états (5s, 4d) de Cd. La deuxième région autour de $\sim -8,95$ à $-7,83$ eV est occupée par l'état Cd-4d. La largeur de la bande de valence supérieure provient de tous les atomes. Notre résultat nous a permis de voir que la densité partielle des états au niveau de Fermi est principalement constituée d'états Cr-4d avec une très faible contribution d'états S-3p. Nous pouvons voir qu'il existe un type d'hybridation (p-d) entre les états S-3p et Cr-4d. La bande de conduction pour le $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ dans le cas d'un spin up provient partiellement des états (Cd-5s) et des états Cr-5d dans le cas d'un spin down. Comparé au PBEsol, le TB-mBJ sépare clairement les états d des éléments magnétiques (Cr, Fe) en deux groupes : t_{2g}^+ et e_g^+ , (il lève la dégénérescence) au niveau de Fermi. Le pic prononcé observé au niveau de Fermi au-dessus de la bande d'énergie interdite de spin up confère au matériau $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ une polarisation très importante à ce niveau. Cette déduction est également valable pour le reste des composés étudiés.

Les composés $Zn_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Zn_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Fe_{0.25}S$ ont un caractère magnétique très prononcé issu de l'antisymétrie du spin up et du spin down. Ils ont un moment magnétique total de $4\mu_B$ (avec μ_B est le magnéton de Bohr). Cette dernière provient principalement des atomes magnétiques Cr et Fe avec une petite contribution des atomes non magnétiques Zn, Cd et S ainsi que des régions interstitielles (voir Tableau III.3). Cette petite production de moments magnétiques locaux sur les atomes non magnétiques est issue de l'hybridation entre l'état anionique S-3p et l'état Cr-4d. et les états Fe-3d. Il est alors clair que deux conditions nécessaires, pour donner naissance au ferromagnétisme dans les DMS, sont prises en compte : le fort moment magnétique local et le transfert d'électrons. Le signe négatif dans les moments magnétiques locaux du site S, observé dans les composés $Zn_{0.75}Cr_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$, indique que la polarisation magnétique induite de l'atome S est antiparallèle à celle de l'atome Cr. Même observation est rapportée dans [16]. De plus, nos résultats montrent que les moments magnétiques du Cr et du Fe diminuent également en passant des DMS à base de Cd aux DMS à base de Zn. Nous pensons que ce comportement est directement lié à la forte hybridation dans les DMS à base de Cd par rapport aux DMS à base de Zn.

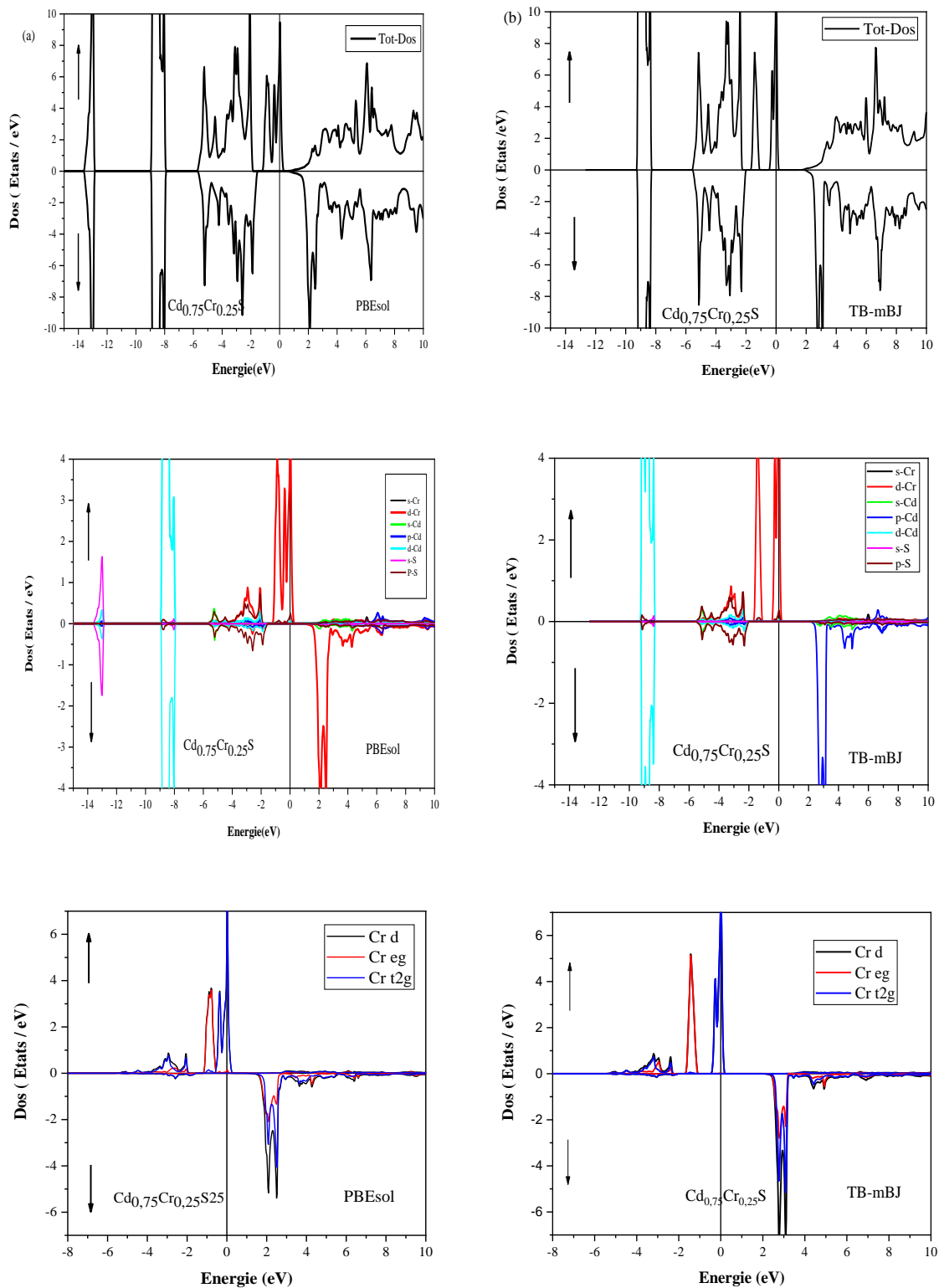


Figure. III. 8. Densité d'états totale et partielle de $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculées par les approximations (a) PBEsol et (b) TB-mBJ.

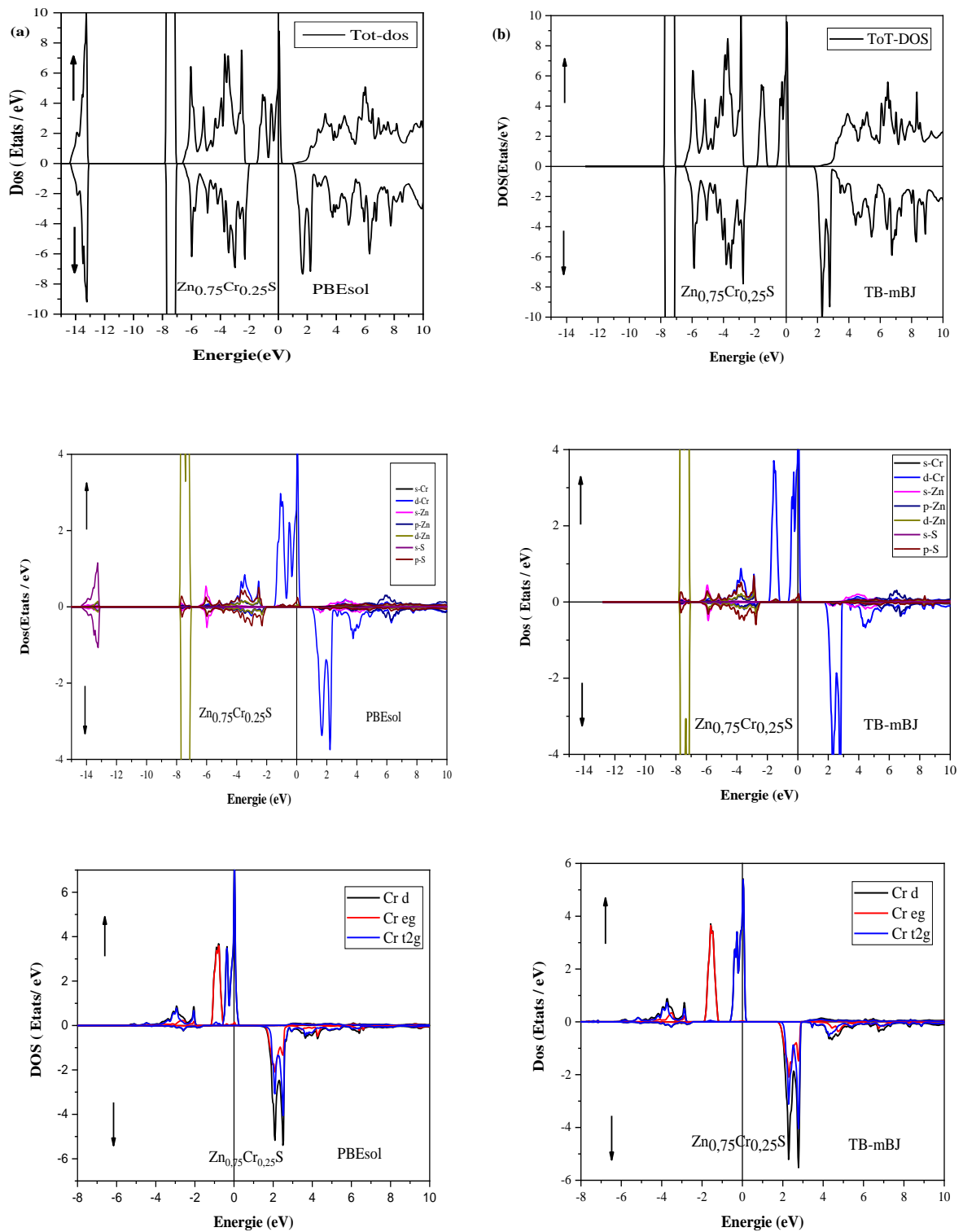


Figure. III. 9. Densité d'états totale et partielle de $Zn_{0.75}Cr_{0.25}S$ dépendant de spin calculées par les approximations (a) PBEsol et (b) TB-mBJ.

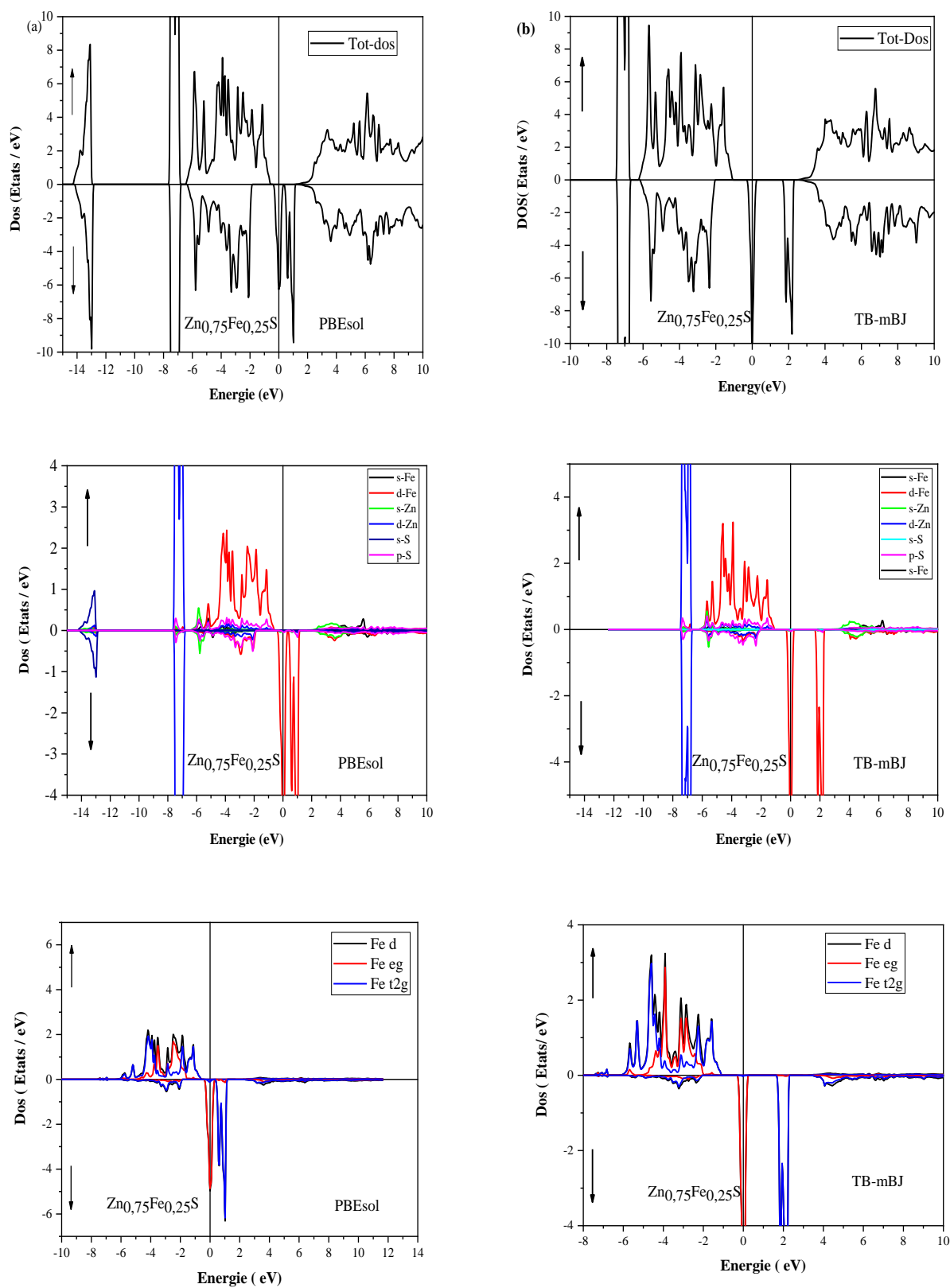


Figure. III.10. Densité d'états totale et partielle de $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculées par les approximations (a) PBEsol et (b) TB-mBJ.

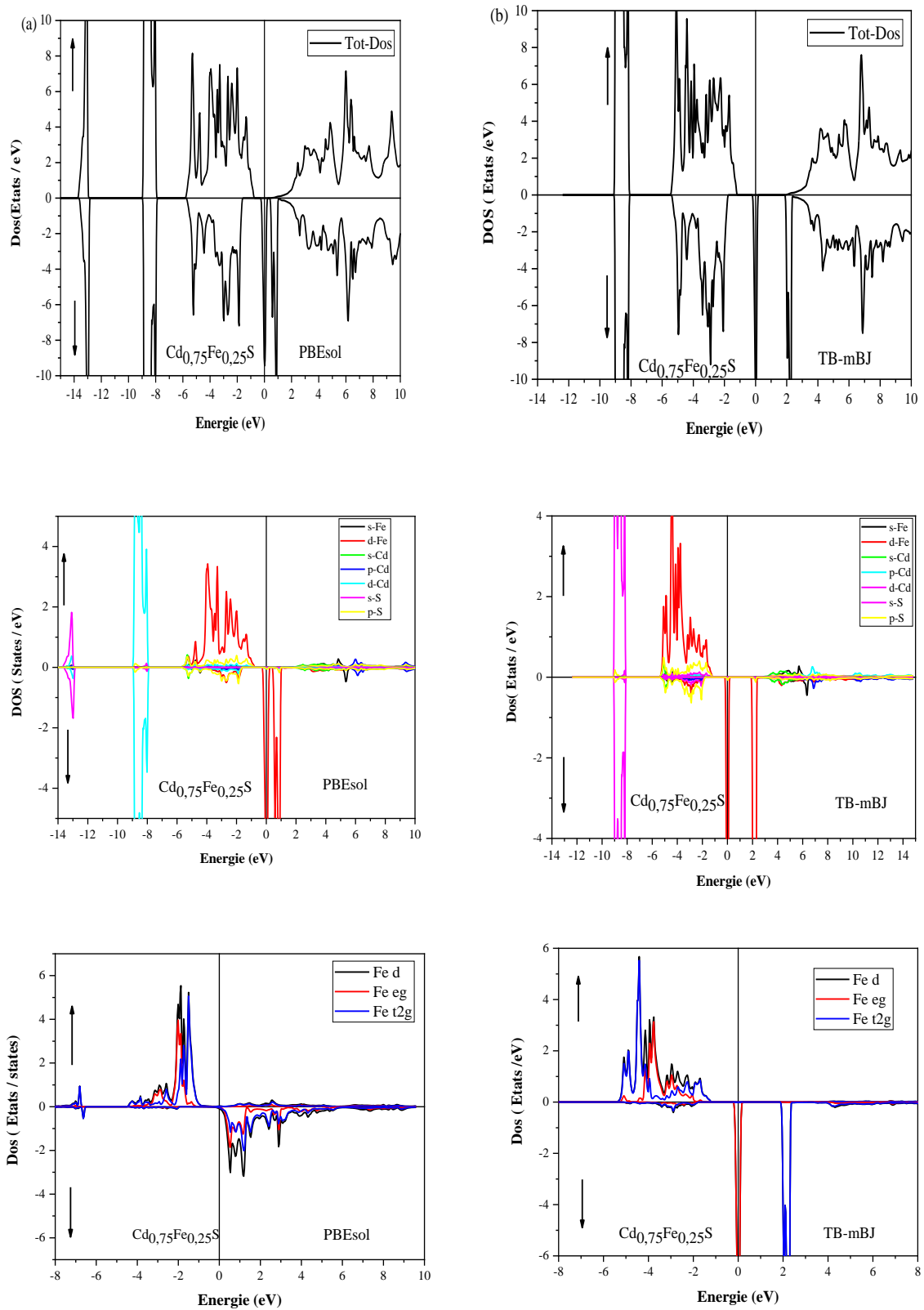


Figure. III. 11. Densité d'états totale et partielle de $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ dépendant de spin calculées par les approximations (a) PBEsol et (b) TB-mBJ.

Tableau III.3 Moments magnétiques totaux de composé DMS : $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ (en μB), où M^{int} représente les moments magnétiques au site interstitiel. Dans la structure ZB avec TB-mBJ.

Composés	M^{Tot}	M^{Zn}	M^{Cd}	M^{Cr}	M^{Fe}	M^{S}	$M^{\text{interstitiel}}$	Références
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	4.00056	0.03294	-	3.09607	-	-	0.87458	Ce travail
						0.01723		
$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	4.00018	0.01496	-	-	3.51377	0.03505	0.30132	Ce travail
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	4.00045	-	0.01009	3.22950	-	-	0.82312	Ce travail
						0.02061		
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	4.00011	-	0.00602	-	3.64342	0.02972	0.21975	Ce travail

Le **Tableau III.4** résume nos valeurs déterminées des constantes ΔE_c , ΔE_v , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ constantes d'échange pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$. Comme on le définit, ΔE_c and ΔE_v sont les « splittings » de spin de la bande de conduction et de la bande de valence qui sont respectivement $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$, s-d et p-d sont les constantes d'échange, où N_0 désigne la concentration de cations. L'idée fondamentale vient de la théorie du champ moyen qui repose sur l'hamiltonien donné par [13-15] :

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

où β représente l'intégrale d'échange p-d tandis que s et S sont respectivement le spin du trou et le spin Cr, Fe.

Tableau III.4 Calcul des fractionnements de spin de conduction et de valence ΔE_c et ΔE_v et des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ avec GGA-PBESol et TB-mBJ.

	ΔE_c		ΔE_v		$N_0\alpha$		$N_0\beta$	
	PBESol	TB-mBJ	PBESol	TB-mBJ	PBESol	TB-mBJ	PBESol	TB-mBJ
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	0.183	-0.119	-2.252	-2.61	0.366	-0.238	-4.504	-5.22
	0.123 ^a	-	-	-	0.246 ^a	-	-5.026 ^a	-
			2.513 ^a					
$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	-0.542	-0.656	-1.319	-0.988	-1.084	-1.312	-2.638	-1.976
	-3.853 ^b	-	-	-	-3.853 ^b	-	-	-
			0.273 ^b				0.273 ^b	
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	0.21	0.22	-1.795	-2.174	0.42	0.44	-3.59	-4.348
	0.324 ^a	-	-	-	0.648 ^a	-	-4.628 ^a	-
			2.314 ^a					
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	0.158	0.151	-0.888	-0.594	0.316	0.302	-1.776	-1.188
	0.309 ^c	-	-	-	0.618 ^c	-	-1.885 ^c	-
			0.943 ^c					

^a [6], ^b [7], ^c [8].

III.4. Propriétés optiques

Comme indiqué dans l'introduction générale, les métaux de transition sont un dopant efficace pour régler les propriétés optiques qui sont très importantes pour les dispositifs et capteurs optoélectroniques et photovoltaïques. Ainsi, certaines propriétés optiques fondamentales sont calculées et présentées dans cette section telles que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'absorption $\alpha(\omega)$. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est composée de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

De même, l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$ est donné par la relation suivante :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Où $n(\omega)$ est la partie réelle de l'indice de réfraction et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction. Ces deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

Le coefficient d'absorption est la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du solide. Il peut également être calculé à partir de la fonction diélectrique comme :

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega) = 2\omega \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

La Figure III.12 illustre la variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ au sein des approximations PBEsol et TB-mBJ.

Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ obtenues par TB-mBJ sont respectivement 60,30, 27,93, 26,79 et 22,76 pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$. Le Tableau III.5 résume les paramètres optiques calculés obtenus avec les deux approximations ci-dessus. La différence nette des valeurs entre ces deux approximations

montre l'impact positif du potentiel TB-mBJ sur les propriétés optiques. L'apparition de pics prononcés à basse énergie dans les parties réelles et imaginaires est principalement due à la présence de métaux de transition (Cr et Fe). Ces pics, qui démontrent une forte absorption d'énergie, sont déplacés à travers des énergies élevées lors de l'utilisation du potentiel mBJ.

Pour la partie réelle de la fonction diélectrique, la valeur de pic la plus élevée se produit à 0 eV et correspond au $\epsilon_1(0)$ pour tous les composés étudiés. De plus, $\epsilon_1(\omega)$ diminue jusqu'à ses valeurs minimales de signe négatif à 10,3, 10,11, 9,62 et 9,43 eV, dans mBJ, pour $\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$ respectivement. Ces valeurs négatives de $\epsilon_1(\omega)$ indiquent que dans ces régions d'énergie, tous les composés étudiés présentent un comportement métallique pour lequel la lumière est entièrement réfléchie (voir Tableau.III.6). De plus, nous pouvons remarquer que la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction augmentent lors du remplacement des atomes de Fe par des atomes de Cr dans les systèmes ZnS et CdS.

Figure.III.13 montre la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie des composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et mBJ. On observe que les métaux de transition Cr et Fe ont un effet plus prononcé sur le CdS que sur le ZnS pour les hautes énergies. En effet, le bord d'absorption présent dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique se déplace vers des niveaux d'énergie plus élevés (à partir de 27,5 eV) en présence d'atomes de Cr et Fe dans le système CdS, alors que pour le système ZnS, l'absorption est annulée.

L'absorption maximale est également obtenue avec le potentiel mBJ pour des valeurs énergétiques élevées par rapport au PBEsol. Les données obtenues sont résumées dans le tableau.III.5. Le nouveau pic d'absorption apparu à basse énergie dans la plage d'environ 0 à 2,5 eV est attribué aux éléments Cr et Fe.

L'indice de réfraction calculé pour les matériaux étudiés est représenté dans la figure III.14. Les valeurs de l'indice de réfraction $n(0)$ correspondant à l'énergie 0 sont données dans le Tableau.III.5. Les pics nets de l'indice de réfraction confirment l'absorption du rayonnement électromagnétique dans la région spectrale. Cependant, les valeurs élevées observées pour l'indice de réfraction à basse énergie sont attribuées à la présence des métaux de transition Cr

et Fe dans les semi-conducteurs ZnS et CdS. En effet, les indices de réfraction à énergie nulle pour le ZnS et le CdS sont respectivement de 2,49 et 2,39 [16,17].

Tableau III.5 Paramètres optiques calculés pour $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ avec PBEsol et mBJ.

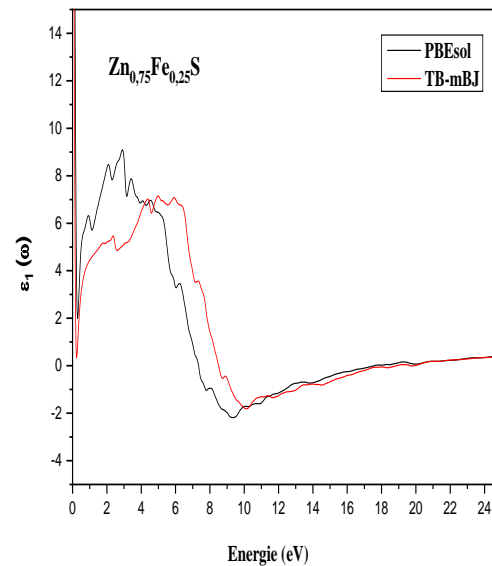
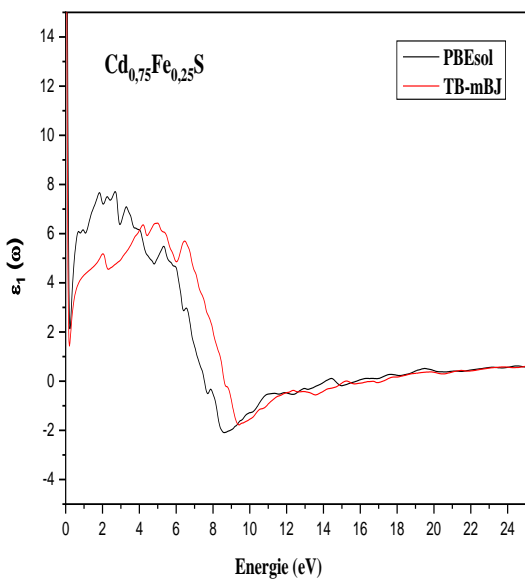
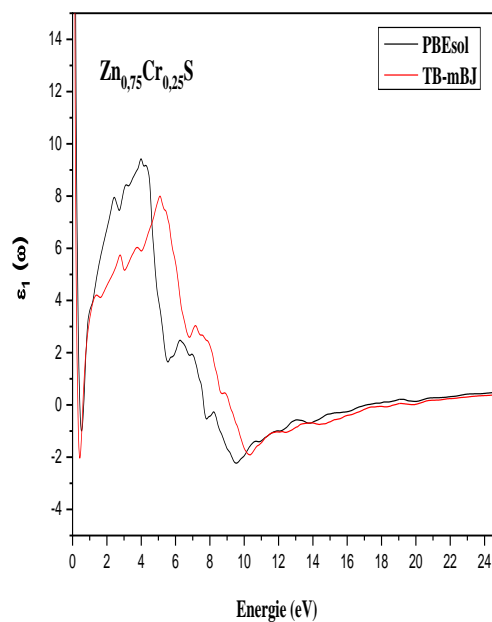
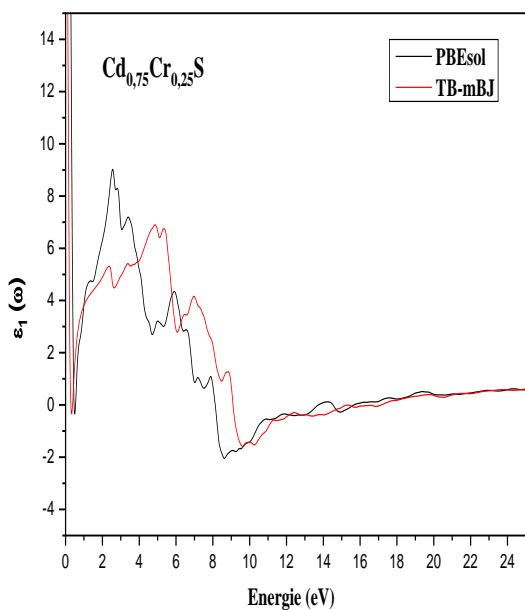
	$\varepsilon_1(0)/\varepsilon_\infty$		$n(0)$		α_{\max} ($10^4/\text{cm}$) à Energie (eV)	
	PBE	mBJ	PBE	mBJ	PBE	mBJ
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	74.31/0.68	60.30/0.82	9.12	8.79	176.15 à 9.43	184.42 à 10.16
	39.55/- ^a		6.35 ^a			
$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	34.39/0.82	27.93/0.82	5.99	5.50	172.56 à 9.18	179.80 à 9.97
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	41.19/0.48	26.79/0.52	6.57	5.38	166.42 à 8.39	174.47 à 9.40
$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	31.02/0.47	22.76/0.52	5.83	5.11	166.00 à 8.42	176.64 à 9.27

^a Valeur moyenne pour le groupe d'espace AMM2 (non cubique) [16].

Tableau III.6 Régions énergétiques (en eV) pour lesquelles les composés : $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ présentent un comportement métallique, déterminés par PBEsol et mBJ.

		$\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	$\text{Cd}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$
Régions à énergie métallique	PBEsol	0.42 - 0.64 7.66 - 17.07	– 7.36 - 17.54	0.47 - 0.53 8.14 - 13.72	– 7.55 - 14.08
	mBJ	0.42 - 0.64 9.15 - 18.71	– 8.53 - 18.88	0.31 - 0.36 9.10 - 17.12	– 8.61 - 17.21

(a)



(b)

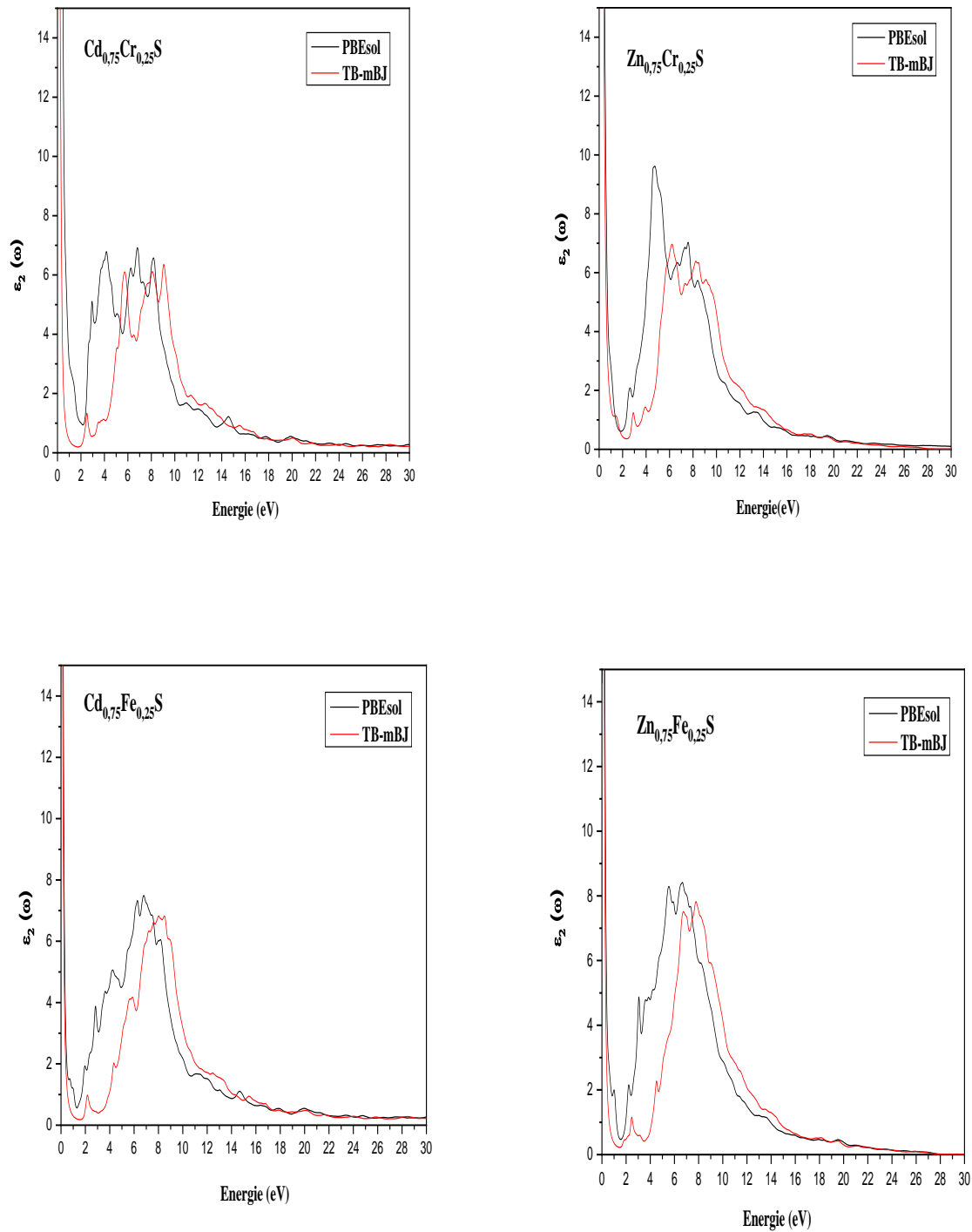


Figure III.12 (a) Parties réelles et (b) imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ en fonction de l'énergie des composés $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) utilisant PBEsol et TB-mBJ.

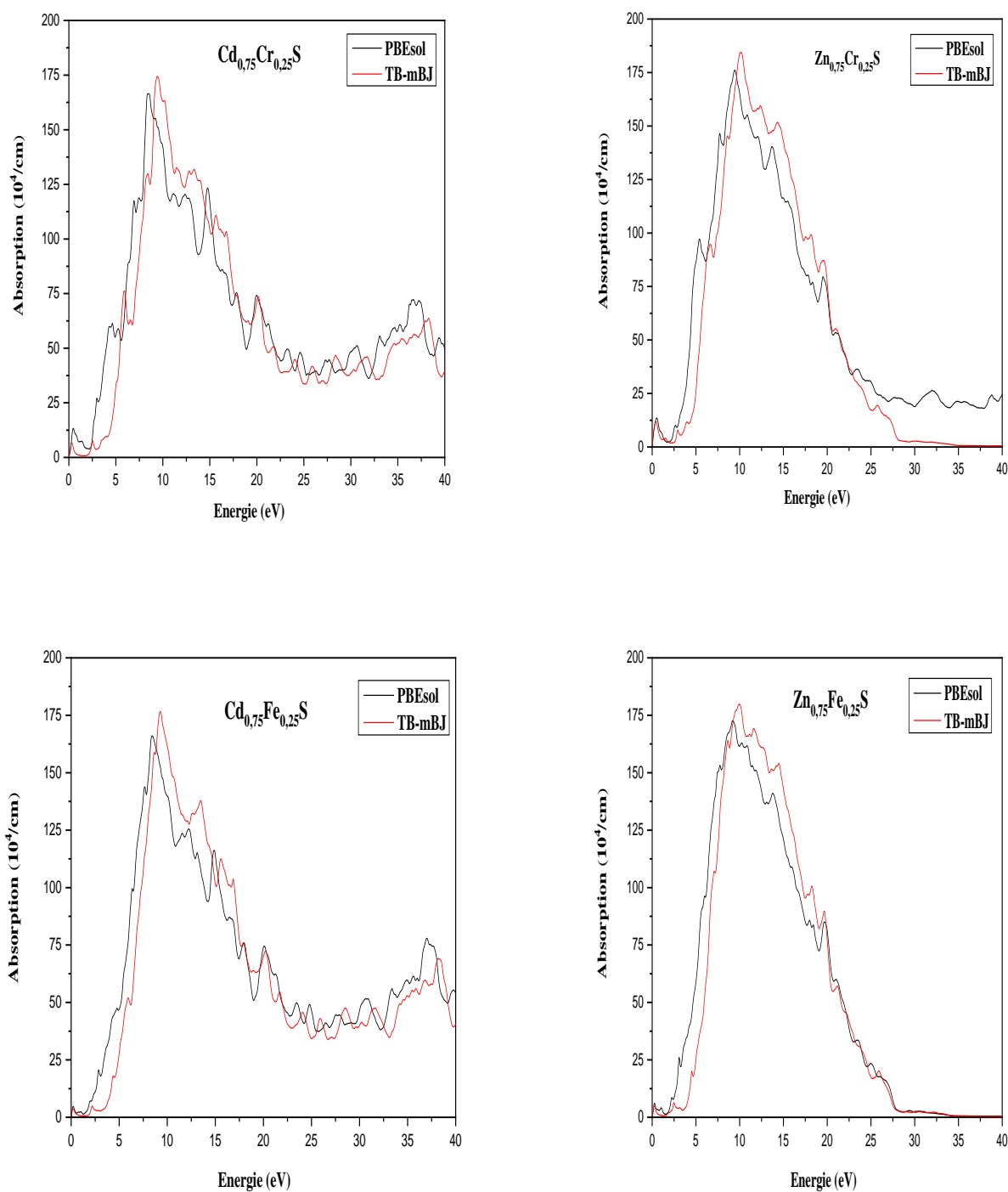


Figure III.13 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

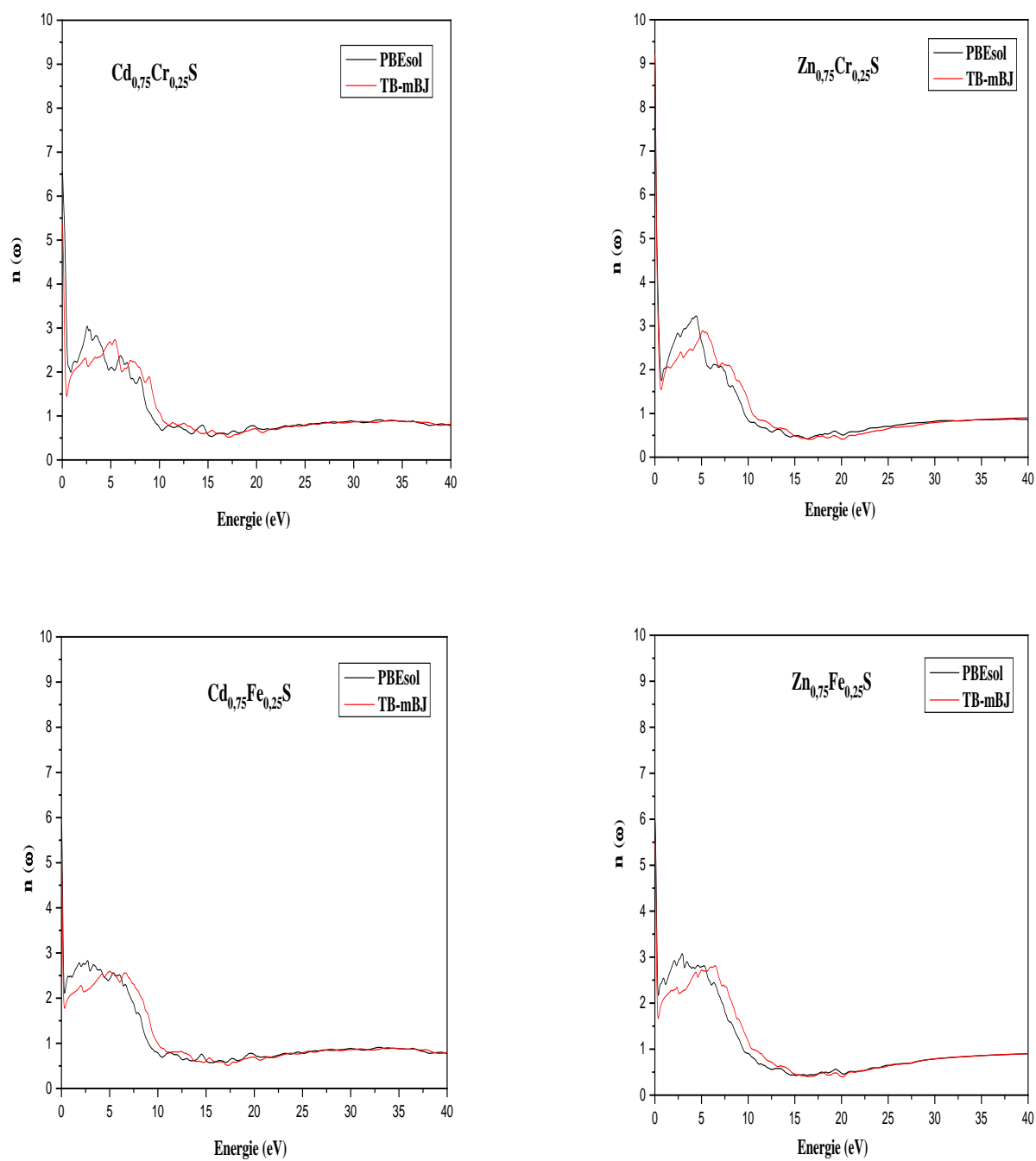


Figure III.14 Indice de réfraction $n(\omega)$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) et $\text{Cd}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM= Cr, Fe) en utilisant PBEsol et TB-mBJ.

Références

- [1] O K Anderssen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975); S Wie and H Krakauer, *ibid.* 11, 1200 (1985).
- [2] M Peterson, F Wanger, L Hufnagel, M Scheffler, P Blaha and K Schwarz, *Comput. Phys. Commun.* 126, 294 (2000); P Blaha, K Schwarz, G D Kvasnicka and J Luitz, 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN].
- [3] J P Perdew, S Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* 77, 3865 (1996).
- [4] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [5] Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci USA* 1944; 30:244.
- [6] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, *J. Physical Chemistry A* 113 (2009) 6022.
- [7] Y. Saeed, S. Nazir, A. H. Reshak, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 245-250.
- [8] Hardev. S. Saini, Mukhtiyar Singh, Ali H Reshak, Manish K. Kashya. *J. Magn. Magn. Mater.* 331 (2013) 1-6.
- [9] Ch. Bourouis, A. Meddour *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1040-1045.
- [10] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Sasioglu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, *Physical Review B* 75 (2007) 174442.
- [11] Zhu-Hua Yin, *Materials Chemistry and Physics* 183 (2016) 201-209.
- [12] Yuhong Huang, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, *J. Alloys Compd* 555 (2013) 117–122
- [13] Merad A E, Kanoun M B and Goumri-Said S, Ab initio study of electronic structures and magnetism in ZnMnTe and CdMnTe diluted magnetic semiconductors, *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 302 (2) 536-542. DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.10.018
- [14] Sanvito S, Ordejon P, Hill NA. *Phys Rev B* 2001; 63:165206.
- [15] Larson BE, Hass KC, Ehrenreich H. *Phys Rev B* 1988; 37:4137.
- [16] Yuhong Huang, Wanqi Jie, Gangqiang Zha, *Journal of Alloys and Compounds* 555 (2013) 117–122, Band gap, electronic and optical properties of $Zn_{1-x}Cr_xS$: An ab initio study, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.201>.
- [17] Abdulwahab S. Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashim, N. M. Ahmed, *Procedia Engineering* 53 (2013) 217–224, Structural, analysis and optical studies of cadmium sulfide nanostructured, doi:10.1016/j.proeng.2013.02.029.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'électronique repose sur une propriété essentielle de l'électron : sa charge électrique et le courant qu'elle produit en se déplaçant. La spintronique ou électronique de spin permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron, son moment magnétique (ou « spin »). C'est une émergente aux nombreuses applications dans le domaine du stockage des données (*prix Nobel d'Albert Fert en 2007*).

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) occupent une place importante dans ce domaine ; parmi ceux-ci, nous citons les semi-conducteurs de type II-VI qui sont des composés prometteurs en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques.

Dans cette étude, nous avons utilisé des calculs de premier principe pour étudier les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des composés $Zn_{1-x}TM_xS$ ($TM = Cr, Fe$) et $Cd_{1-x}TM_xS$ ($TM = Cr, Fe$) en utilisant GGA-PBEsol et GGA-TB-mBJ.

Les résultats indiquent que les paramètres structuraux sont en bon accord avec les résultats théoriques précédents. La bande interdite magnétique semi-métallique, les structures de bande, les densités d'états, les constantes d'échange s-d et p-d de « splittings » de spin de la bande de conduction et de la bande de valence du bord de bande, la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et les coefficients d'absorption sont analysés. Les données révisées correspondantes dans le cadre du dernier potentiel TB-mBJ sont proposées montrent l'impact de ce dernier potentiel dans l'amélioration des valeurs de plusieurs propriétés étudiées.

En fait, dans le cadre de ce potentiel, nous avons montré que le Cr a plus d'effet sur la bande interdite half-métallique que le Fe, quels que soient les composés à base de Zn ou de Cd. La bande interdite semi-métallique diminue de CdS à ZnS, contrairement à la prédiction GGA-PBEsol. De plus, le GGA-TB-mBJ a bien élevé la dégénérescence des états d des éléments magnétiques (Cr, Fe), au niveau de Fermi, en groupe. t_{2g}^+ et e_g^+ .

Dans ce travail, nous avons constaté que le calcul de l'énergie de bande en utilisant mBJ-GGA donne un résultat plus précis que GGA-PBEsol. Nous pouvons conclure que mBJ est une technique théorique efficace pour le calcul des structures de bande de $Zn_{1-x}TM_xS$ ($TM = Cr, Fe$) et $Cd_{1-x}TM_xS$ ($TM = Cr, Fe$).

De plus, la fonction diélectrique statique et l'indice de réfraction augmentent lorsque l'on passe des atomes de Fe aux atomes de Cr dans les systèmes ZnS et CdS. L'absorption maximale atteint sa valeur d'énergie élevée avec le potentiel GGA-TB-mBJ par rapport à GGA-PBEsol. Une bonne concordance est également observée entre nos résultats et d'autres études de la littérature.

Les résultats obtenus nous encouragent à :

- Etudier d'autres DMS afin de mettre une mise à jours sur les valeurs des propriétés électroniques, magnétiques et optiques.
- Ouvrir la piste à ces DMS vers des nouvelles applications technologiques.

Résumé

Le ZnS et le CdS dopés aux métaux de transition (TM) ont suscité de nombreux intérêts de recherche en raison de leurs applications spintroniques potentielles. La plupart de ces études théoriques et expérimentales se sont concentrées sur leur structure de type wurtzite. Cependant, peu d'études sur leur structure de type zinc-blende sont rapportées dans la littérature, en particulier pour leurs propriétés optiques. Nous présentons ici une étude approfondie des structures électroniques, des propriétés magnétiques et optiques des semi-conducteurs ZnS et CdS dopés aux atomes de métaux de transition (TM) X (X = Cr et Fe) que nous avons réalisée par des calculs de premiers principes. GGA-PBEsol et GGA-TB-mBJ sont utilisés pour le potentiel d'échange et de corrélation. La bande interdite half-métallique, les structures de bande, les densités d'états et les propriétés optiques sont analysées en profondeur. Les données révisées correspondantes sont proposées en fonction du dernier potentiel TB-mBJ. Nous avons montré que le Cr a plus d'effet sur la bande interdite half-métallique que le Fe, quels que soient les composés à base de Zn ou de Cd.

De plus, la bande interdite half-métallique diminue de CdS à ZnS, contrairement à la prédiction GGA-PBEsol. De nouvelles tendances et conclusions sont ensuite présentées, montrant l'impact de ce dernier potentiel dans l'amélioration des valeurs de plusieurs propriétés étudiées et non pas limité à la bande interdite d'énergie, comme on le sait. Avec ce potentiel, l'absorption maximale atteint sa valeur énergétique élevée. Nos résultats sont également comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles et un bon accord est obtenu. Nous espérons que notre étude révisée pourra être utile pour des applications technologiques telles que la spintronique et le photovoltaïque.

Mots clés : ZnS et CdS dopés au Cr et Fe ; Propriétés électroniques ; Bande interdite semi-métallique ; Propriétés optiques

Abstract:

Transition metal (TM) doping ZnS and CdS have attracted extensive research interests due to their potential spintronic applications. Most of these theoretical and experimental studies have focused on their wurtzite-type structure. However, few studies for their zinc-blende-type structure are reported in the literature, especially for their optical properties. Here, we present an in-depth study of the electronic structures, magnetic and optical properties of ZnS and CdS semiconductors doped with transition metal atoms (TM) X (X = Cr and Fe) that we have carried out by first principles calculations. GGA-PBEsol and GGA-TB-mBJ are used for exchange and correlation potential. The magnetic semi-metallic band gap, band structures, densities of states and optical properties are analyzed in depth. The corresponding revised data are proposed following the latest TB-mBJ potential. We have shown that the Cr has more effect on the half-metallic bandgap than Fe whatever Zn or Cd based compounds.

Moreover, the half-metallic band gap decreases from CdS to ZnS, in opposite to the GGA-PBEsol prediction. New trends and conclusions are then presented showing the impact of this latter potential in improving the values of several studied properties and not limited only to the energy bandgap, as is known. With this potential, the maximum absorption reaches its high energy value. Our results are also compared with available theoretical and experimental values and a good agreement is obtained. We hope that our revised study can be useful for technological applications such as spintronics and photovoltaics.

Keywords: Cr and Fe doped ZnS and CdS; Electronic properties; Half-metallic bandgap; Optical properties.

ملخص

قد اجتذبت ZnS و CdS المخدرة بالمعادن الانتقالية (TM) الكثير من الاهتمام البحثي بسبب تطبيقاتها الدورانية المحتملة. ركزت معظم هذه الدراسات النظرية والتجريبية على بنيتها الشبيهة بالورترزيت. ومع ذلك، تم نشر عدد قليل من الدراسات حول هيكلها من نوع زانك بلاند، ولا سيما فيما يتعلق بخصائصها البصرية. نقدم هنا دراسة متعمقة للتركيبات الإلكترونية والخصائص المغناطيسية والضوئية لأشباه الموصلات ZnS و CdS المشبعة بذرات المعدن الانتقالي التي أنجزناها بالمبادئ الأولى (TM). يتم استخدام GGA-PBEsol و GGA-TBmBJ لدراسة الطاقة الكامنة المتعلقة بامكانية التبادل والارتباط. يتم تحليل النطاق المحظور المغناطيسي النصف المعدني وهياكل النطاق وكثافة الحالات والخصائص البصرية بعمق. يتم اقتراح البيانات المنقحة المقابلة بناءً على أحدث طريقة TB-mBJ، لقد أظهرنا أن الكروم له تأثير أكبر على فجوة النطاق نصف المعدنية من الحديد، بغض النظر عن المركبات القائمة على الزنك أو الكاديوم.

علاوة على ذلك، تنخفض فجوة النطاق النصف معدني من CdS إلى ZnS، على عكس توقعات GGA-PBEsol. ثم يتم عرض اتجاهات واستنتاجات جديدة تبين أثر هذا الإمكان الأخير في تحسين قيم عدة خصائص تمت دراستها ولا تقتصر على فجوة الطاقة كما هو معروف. مع هذه الإمكانية، يصل الحد الأقصى للامتصاص إلى قيمة الطاقة العالية. كما تمت مقارنة نتائجنا بالقيم النظرية والتجريبية المتوفرة وتم الحصول على وفاق جيد. نأمل أن تكون دراستنا المنقحة مفيدة للتطبيقات التكنولوجية مثل الإلكترونيات السبينية والخلايا الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية : ZnS و CdS المخدر بالكروم والحديد؛ الخصائص الإلكترونية فجوة الحزمة شبه المعدنية. الخصائص البصرية