

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté par :

Fatima Zohra Dergal

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Physique

Spécialité : **Physique des Rayonnements**

Thème

*Étude de l'effet de dopage cobalt dans les semi-conducteurs
Cd (S, Te)*

Soutenu le /06/2021 devant le jury composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>JAAFRI Tayeb</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>	<i>Université de Saida</i>
<i>BOUTALEB Miloud</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Université de Saida</i>
<i>BOUTALEB Habib</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Saida</i>

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بسم الله الرحمن الرحيم
والصلاة والسلام على أشرف الخلق سيد المرسلين
قال الله تعالى
«يرفع الله الذين امنوا منكم والذين اوتوا العلم
درجات»

Remerciement

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'étude physico-chimiques de l'université de Saïda sous la direction de Dr. Boutaleb Miloud.

Tout d'abord, je remercie avant tous Allah le tout puissant, de m'avoir guidé toutes mes années d'études et m'avoir donnée la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur Dr. Boutaleb Miloud, Je tiens à lui rendre mes sincères respects pour leur encouragement, la confiance, leur patience et l'aide qu'il m'a cessé d'accorder tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de près.

Dédicace

Avant tout, c'est grâce à Dieu tout puissant que je suis arrivée là.

Je dédie ce modeste travail

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour Exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessés de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance Et même à l'âge adulte.

A ma mère qui m'a soutenu et encouragé tout au long de mes formations scolaire et universitaire.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu Pour toi.

Car elle a fait en sorte que je ne manque de rien durant toute ma vie. Leur amour et leur sacrifice n'ont pas d'égal.

Que Dieu te protège et t'accorde le bonheur, la santé et la longue vie.

A ma grande mère

Hayet Hadji, imene et mama mes chères amies

A tous les Personnes les plus chères dans ma vie.

Fatima zohra

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

DMS	DMS Dilutesmagnetic semi conductor
CFC	CFC Cubic Face-centered
GMR	GMR Giant Magnetic résistance
TMR	TMR Tunnel magnetic résistance
DFT	DFT Densityfunctionaltheory
FPLAPW	FPLAPW Full potential- local approximation plane wave
LAPW	LAPW Linéaire Augmented plane wave
APW	APW Augmented plane wave
GGA	GGA Generalized Gradient Approximation
GGA+U	GGA+U Approximation du gradient généralisée avec la correction de l'Hubbard
LDA.	LDA Local Density Approximation.
DOS	DOS Densités d'états
TDOS	TDOS Densités d'état total
PDOS	PDOS Densités d'état partielles
FM	FM Ferromagnétique
MT	MT Muffin-Tin
MRAM	MRAM Mémoires magnétiques à accès aléatoires
DRAM	DRAM DynamicsRandom Access Memory
TC	TC Température curie
Spin-FET	Spin-FET Spin Field Effect Transistor
Spin-LED	Spin-LED Spin Light Emitting Diode
STT	STT Transfer de spin
TAS	TAS Thermal AssistedSwitching
$\mu\beta$	$\mu\beta$ magnéton de Bohr
HMF	HMF demi-métallique ferromagnétique
STT	STT Transfer de spin

LISTE DES FIGURES

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
Figure I.1	Structures sphalérite. [7].	08
Figure I.2	Structure Wurtzite. [7]	09
Figure I.3	Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.	11
Figure I.4	Transitions inter bandes et gap énergétique.	13
Figure I.5	Reporte des énergies de la bande interdite pour quelques semi-conducteurs.	14
Figure I.6	Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [14].	15
Figure I.7	Semi-conducteur magnétique dilué CdMnTe. [20].	16
Figure I.8	Classification des semi-conducteurs magnétiques dilués. (A) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (B) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semi-conducteur non magnétique. [23]	17
Figure I.9	Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d. [29]a) Champ octaédrique, b) Champ tétraédrique.	19
Chapitre II		
Figure II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$, respectivement.	29
Figure II.2	Le code Wien2k.	37
Chapitre III		
Figure. III .1.	Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans le composé binaire CdS.	41
Figure. III .2	Préparation de la Structure ternaire $Cd_{0.75}CO_{0.25}S$ et $Cd_{0.75}CO_{0.25}Te$.	42
Figure. III .3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdS dans	

l'approximation GGA-WC.	43
Figure. III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdTe dans l'approximation GGA-WC .	43
La figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Cd _{0.75} Co _{0.25} S dans l'approximation GGA-WC.	45
La figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Cd _{0.75} Co _{0.25} Te dans l'approximation GGA-WC.	45
Figure III.7 : Représentation de l'orbital 3d.	47
Figure III.8 : Eclatement des orbitales 3d de Co ⁺² dans la symétrie tétraédrique.	48
Figure III.9 : Structure de bandes de CdS pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K	49
Figure III.10 : Structure de bandes de CdTe pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K.	50
Figure III.11: Structures de bandes polarisées pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (down) pour Cd _{0.75} Co _{0.25} S Le niveau de Fermi est mis à zéro.	51
Figure III.12 Structures de bandes polarisées pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (down) pour Cd _{0.75} Co _{0.25} Te Le niveau de Fermi est mis à zéro.	51
Figure III-13 : Les états DOS calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC pour les spins de (3p) de S et (3d, 3deg, 3dt2g) de Co dans la super-maille de Cd _{0.75} Co _{0.25} S.	53
Figure III-14 : Les états DOS calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC pour les spins de (3p) de S et (3d, 3deg, 3dt2g) de Co dans la super-maille de Cd _{0.75} Co _{0.25} Te.	53

Chapitre I

Tableau I.1 : Classification des matériaux semi-conducteurs.....	05
Tableau I.2 : Extrait de la classification périodique des éléments.	06
Tableau I.3 : Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI <i>[8]</i>	08
Tableau I.4 : Quelques propriétés physique de sulfure de cadmium à 300°C.	21

Chapitre III

Tableau III.1: Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et CdTe.	40
Tableau III.2 : Calcul de la constante de réseau (a), module de compressibilité (B) et sa dérivée (B').	44
Tableau III.3: Les calculs des gaps demi-métallique ferromagnétique de nos composés.	54

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Bibliographie

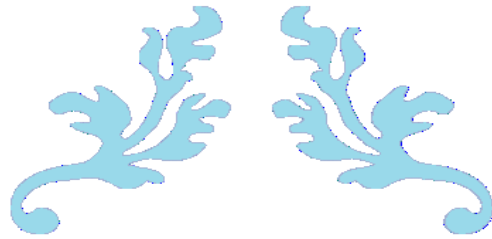
CHAPITRE I :Rappelle sur les semi-conducteur à base de cadmium

I.1 Introduction.....	03
I.1- Les différents types de des matériaux.....	03
I.1.1- Structure solide	03
I.1.2- <i>Structure liquide</i>	03
I.1.3- Structure gaz.....	03
I.2- Différents types des matériaux.....	03
I.2.1- Les conducteur $\rho < 10^{-6} \Omega \text{ m}$	04
I.2.2- Les isolant $\rho > 10^{10} \Omega \text{ m}$	04
I.2.3- Les semi-conducteurs	04
I.3.Les différents groupes des semi-conducteurs.....	05
I.3.1- Semi-conducteur simple.....	05
I.3.2- Semi-conducteur IV.....	05
1.3.3- Semi-conducteurs III-V.....	05,06
1.3.4- Les semi-conducteurs II-VI.....	06
1.4- Propriétés physiques des semi-conducteurs.....	07

1.5- Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI	07
1.6- Les différents types des composés semi-conducteurs.....	07
I.6.1- Les composés binaires.....	07
I.6.2- Les composés ternaires et quaternaires	08
I.7- Structure sphalérite	08
I.8- Structure wurtzite.....	09,10
I.9- Structures de bandes	10,11
I.10- Gap direct et gap indirect	11,12
I.10.1- Gap direct	11
I.10.2- Gap indirect	12
I.11- Transitions inter bandes	12,13
I.12- Notion de bandes d'énergie	14
I.13- Notion de paramètre de maille	15
I.14-Spintronique	15,16
I.15- Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	16,17
I.15.1- Définition	16
15.2- Classification des semi-conducteurs magnétiques dilués.....	17
I.15.4- Demi-métal (Half-métal)	18,19
I.16- Les complexes tétraédriques	19,20
I.17- Le Sulfure de Cadmium (CdS)	20
I.17.1- Structure cristalline de CdS	20,21
I.18- Le Tellure de Cadmium (CdTe)	21,22
I.18.1- Structure cristalline de (CdTe)	22
I.19 -Structure électronique du (CdS).....	22,23
I.20-Structure électronique du (CdTe).....	23,24

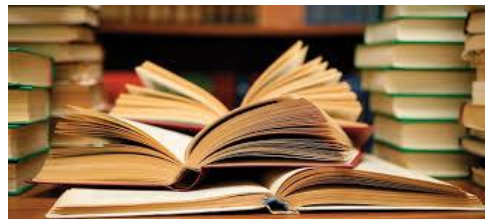
Références bibliographiques	25,26
Chapitre II : Méthodes des calculs	
II.1. Introduction.....	27
II.2- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	28,29
II.3. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	29
II.3.1- La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.3.1.1- Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	29
II.3.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées(APW).....	29..32
II .3.2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	32..34
II .3.2.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW.....	34
II .3. 3. Le principe de la méthode FP-LAPW	34
II-4- Rôles des énergies de linéarisation (EI).....	35
II-5- Le code WIEN2k.....	35,37
II-6- L'approximation du gradient généralisé(GGA).....	37,38
II-7- Conclusion	38
Références bibliographiques	39
Chapitre III : Résultats de calcul et interprétations	
III .1. Introduction.....	40
III.2.2. Paramètres d'entrée.....	40
III.2.3. Paramètre cristallin	41
III .3. Description des structures	41
III .3.1. Structure binaire	41
III .3.2. Structure ternaire	42
III .4. Propriétés structurales de CdS et CdTe	42,45
III.5. Propriétés électroniques	46

III.5.1 Remplissage de l'orbital 3d	46,47
III.5.2. Propriétés électroniques	47,48
III.6. Structures de bande.....	48,52
III.7. Densités d'états électroniques (D.O.S)	52,53
III.8 Définition d'un matériau demi-metallique ferromagnétique.....	54
III.9. Conclusion.....	54,55
Références bibliographiques	56,57
Conclusion générale.....	58



Introduction

Générale



« Même si la vie semble difficile, il y a toujours quelque chose que vous pouvez faire et réussir »

Stephen Hawkin

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines très actifs de la recherche et technologie modernes. De ce fait leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance [1]. Puisque dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Au cours de ces dernières années, un développement croissant et rapide a été constaté depuis qu'on a commencé à s'intéresser simultanément aux deux propriétés intéressantes de l'électron à savoir sa charge et son spin.

Ainsi, une nouvelle technologie, connue sous le nom de la spintronique, est apparue et elle est basée sur l'exploitation de ces deux propriétés pour stocker et manipuler l'information d'une part et d'autre part pour créer des composants à courant (de spin) non dissipatif donc à très basse consommation.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (densityfunctionaltheory) DFT appliquée au composé solide discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particule en interaction et un système de particule indépendantes amène à faire l'approximation « orbitale », qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui a été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn, dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité.

Dans cette étude, on va utiliser la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) à potentiel complet implémenté sur le code Wien2k pour investiguer

les propriétés structurales et électroniques d'une famille bien précise de matériaux magnétiques dilués dérivés de sulfure de

cadmium et tellure de cadmium. Nous tentant à faire des calculs sur les structures des bandes d'énergie et les densités des états électroniques totale et partielles, on utilise les paramètres structuraux optimisés.

C'est dans ce contexte que nous essayons de présenter une étude sur le Sulfure de cadmium (CdS) et le Tellure de cadmium (CdTe) et ses ternaires dopés au Cobalt $Cd_{1-x}Co_xS$, $Cd_{1-x}Co_xTe$ avec : $x=0.25$. Nous introduisons une étude des propriétés structurales, électronique de ces deux matériaux, afin de faire une petite comparaison entre la structure binaire non dopée, on découvre les possibilités de la candidature de ces matériaux aux applications de stockage de l'information dans le domaine de la spintronique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente une étude bibliographique générale et une description du matériau semi-conducteur II-VI à base de Sulfure de cadmium et de Tellure de cadmium dans leur aspect fondamental à savoir la structure du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques, et les caractéristiques des grandeurs des gaps électroniques générales.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé GGA. Et le calcul des propriétés de nos matériaux est réalisé par la théorie des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur le code Wien2k.

Le troisième chapitre représente la partie résultats et interprétations de ce travail. Nous exposerons nos résultats correspondant aux propriétés structurales (Structure binaire, Structure ternaire), et les propriétés électroniques (densité d'états électroniques et structure de bande), du $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}Co_xTe$ à la concentration 25% en métal de transition.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous allons montrer quelques perspectives liées à nos résultats et les matériaux étudiés.

Chapitre I

*Rappels sur les semi-conducteurs à base
de cadmium*

Introduction

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Les semi-conducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

L'étude sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) III-V et II-VI a été motivée par l'introduction d'une fraction de métal de transition ceci par substitution avec l'atome cationique dans la structure mère a des concentrations bien données pour ajusté les propriétés structurales et électroniques de ces types des matériaux, Ce chapitre a pour but d'introduire une définition pour les semi-conducteurs III-V, les différents types des semi-conducteurs III-V. Enfin une description de structure cristallin sur des semi-conducteurs (CdS), (CdTe).

I.1- Les différents types de des matériaux :

Un matériau est généralement sélectionné en fonction de leurs propriétés particulières qu'il doit notamment baser à sa nature chimique et/ou physique. Ces propriétés permettre ensuite d'utilisé ce matériau dans plusieurs domaines de technologie sous forme des dispositifs de choix en industrie. Les matériaux sont des substances naturelles, artificielles ou synthétiques, on peut distinguer plusieurs types de matériaux : solides, liquides ou gaz.

I.1.1- Structure solide : Les substances solides comportent des particules très compactes et très ordonnées, le degré de liberté dans ces substances est presque nul. [1]

I.1.2- Structure liquide : Les substances liquides sont des particules peu-compactes et non ordonnées, le degré de liberté est moyennement faible.

I.1.3- Structure gaz : Les substances gaz comportent des particules non compactes et non ordonnées, on peut dire que sont dispersées, leur degré de liberté est plus élevé.

I.2- Différents types des matériaux : Selon les propriétés électriques et électroniques, les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes ; les isolants, les semi-conducteurs,

et les conducteurs. On distingue différents types de matériaux par la différence entre la valeur de la constante de résistivité ρ .

1.2.1- Les conducteur $\rho < 10^{-6} \Omega \text{ m}$:

C'est un composant qui permet la circulation de charge libre. Les métaux tels que le zinc (Zn), le fer (Fe), le cuivre (Cu), l'or (Au), l'argent (Ag) et l'aluminium (Al)... sont des conducteurs de courant électrique, leurs conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m , avec une faible résistance au courant. Ils peuvent mettre en mouvement sous l'effet d'une force électrostatique créée par les électrons, La présence des électrons libres dans la couche périphérique (densité $n \approx 10^{22}$ à 10^{23} é/cm^3) est à l'origine de la conductivité électrique dans ces matériaux.

1.2.2- Les isolant $\rho > 10^{10} \Omega \text{ m}$:

Un matériau isolant électrique est appelé un matériau diélectrique, C'est un corps qui ne transmet pas librement l'électricité. Ce qui signifie que ses électrons ne peuvent pas circuler librement. Il interdit le passage du courant entre deux matériaux conducteurs alors le matériau isolant limite les échanges d'énergie entre deux systèmes. Ils sont caractérisés par une résistivité ρ supérieure à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ et une conductivité σ très faible (inférieure à 10^{-6} S/m), ce qui rend ces matériaux non conducteurs de courant électrique. Parmi ces matériaux, on cite le bois, le verre, le mica, la silice (SiO_2) et l'air.

1.2.3- Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants. Les semi-conducteurs sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des thyristors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur. Ils possèdent des conductivités électriques, intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Un semi-conducteur est un corps non cristallin non conducteur à l'état pur, mais susceptible de conduire de l'électricité suite à un traitement spécifique comme le dopage. Cette semi-conduction est obtenue en introduisant des impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif) : cela augmente la conductivité des semi-conducteurs.

Tableau I-1 : Classification des matériaux semi-conducteurs.

<i>Colonne</i>		<i>Semi-conducteur</i>
IV	Atomique	Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_yP_{1-y}$
	Quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	Binaire	CdS, CdSe, CdTe, ZnTe, ZnS, HgTe
	Ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$

1.3. Les différents groupes des semi-conducteurs :

1.3.1- Semi-conducteur simple :

Un semi-conducteur simple est constitué d'un seul élément à son état atomique tels que le semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique comme le silicium(Si) et le germanium(Ge).

1.3.2- Semi-conducteur IV :

Les éléments du groupe IV sont exceptionnels dans le tableau périodique en ce sens que l'enveloppe extérieure des atomes individuels est exactement à moitié remplie. Par un échange de quatre électrons de la coque extérieure avec un autre atome de Si, une structure cristalline tridimensionnelle sans direction préférentielle peut être réalisée. On peut aussi combiner deux différents groupes semi-conducteurs IV pour obtenir un matériau composé tel que le SiC (carbure de silicium). SiC est une matière proche de la ligne frontière entre, les semi-conducteurs et des isolants avec une constante de réseau de 0,436 nm et un écart d'énergie de 3,0 eV (413 nm).

Les semi-conducteurs suivants font partie des cristallogènes :

1-Semi-conducteurs élémentaires :

* Diamant (C) * Silicium (Si) * Germanium (Ge)

2-Semi-conducteurs composites :

* Carbure de silicium (SiC) * Silicium-germanium (SiGe).

1.3.3- Semi-conducteurs III-V :

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III^{ème} colonne et d'un élément de la V^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois ce cristallisent dans la structure wurtzite. Les semi-conducteurs III-V présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés :

- * Ils sont robustes.
- * Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- * Leur point de fusion est élevé.
- * Ils ont une bande interdite directe.

Les composés III-V se forment entre les cations de groupe III dans un état de trois électrons perdus et entre les anions captent trois électrons soit un échange de trois électrons pour avoir la symétrie cubique d'une géométrie tétraédrique par une simple hybridation de SP³.

Tableau I-2 : Extrait de la classification périodique des éléments.

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

1.3.4- Les semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 1.2). Le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de cadmium (CdTe) sont des exemples.

La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons ; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau II-VI comportera donc des

liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [2].

1.4- Propriétés physiques des semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs sont exclusivement des solides cristallins. Leurs propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermiques sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau : le réseau cristallin.

Le paramètre de maille(a) :

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand et inversement.

1.5- Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [3]. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [4].

1.6- Les différents types des composés semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont constitués au moins de deux type d'atomes différents. Les semi-conducteurs en composé binaire, il existe aussi d'autres types de semi-conducteur qui contient trois atomes différents (ternaires) et même de quatre atomes (quaternaires). III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

1.6.1- Les composés binaires :

L'étude des structures de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers (de numéro atomique faible) donnent des composés dont la bande interdite est large et de gap indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée. Ces matériaux peuvent contenir par exemple du

Bore, ou de l'Aluminium. Le tableau (I.4) résume cette situation en donnant l'énergie de bande interdite (E_g), la température de fusion (T_m) à 300 K, la longueur d'onde (λ_g) correspondant à E_g et la constante de maille (a_0) du réseau à 300 K, des semi-conducteurs binaires comme l'Arséniure de gallium (GaAs), l'Antimoniure de gallium (GaSb), le Phosphure d'indium (InP), l'Arséniure d'indium (InAs), l'Arséniure d'aluminium (AlAs)... [5].

I.6.2- Les composés ternaires et quaternaires :

Les Composés Ternaires et Quaternaires L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V sont encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. On sait par exemple obtenir des alliages ternaires du type Al (1-x) Vx. ou quaternaires comme $Al_xGa_{(1-x)}As_yP_{(1-y)}$. [6] les alliages binaires : sulfure de cadmium (CdS), tellure de cadmium (CdTe) et les alliages ternaires : sulfure de Cobalt-cadmium ($Cd_{1-x}Co_xS$) et tellure de Cobalt-cadmium ($Cd_{1-x}Co_xTe$). Dites aussi les sulfure de cadmium ou tellure de cadmium dopés par cobalt.

I.7- Structure sphalérite :

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI) ; les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre de l'un quart de la diagonale du cube. La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$

Les atomes du type II sont situés en : sommet (0,0,0), et au centres de six faces parallèles deux à deux (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0) forment le cubique à face centrées, et les atomes du type VI en occupant les positions : (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4) qui représente la moitié en position interstitielles tétraédriques.

Chaque atome de groupe II est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (**Figure I.1**).

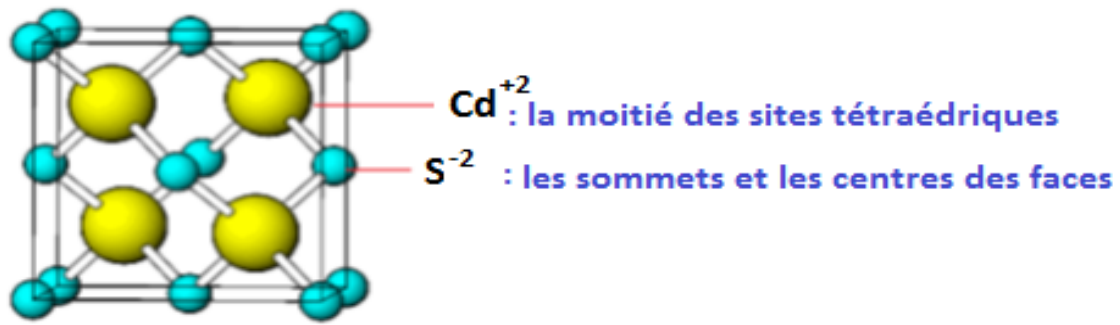


Figure I.1 - Structures sphalérite du composé CdS. [7]

I.8- Structure wurtzite :

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . La maille élémentaire est composée de six molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal $P6_3mc$. Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques : sommet $(0,0,0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$, ils sont calculés comme suit :

Les positions de sommets : $12/6 = 2$

Les centre des bases : $2/2 = 1$

Au milieu de la maille = 3

Les atomes occupent les sommets et les centres des bases et le plan médian, leurs multiplicités est calculé comme suite : $12 \cdot 1/6 + 3 + 2 \cdot 1/1 = 6$ atome / maille hexagonale. Et les atomes du type VI occupent les positions des sites octaédriques trois en haut et trois en bas, avec $u = 3/8$. En totalité six sites octaédriques soit six anions par maille.

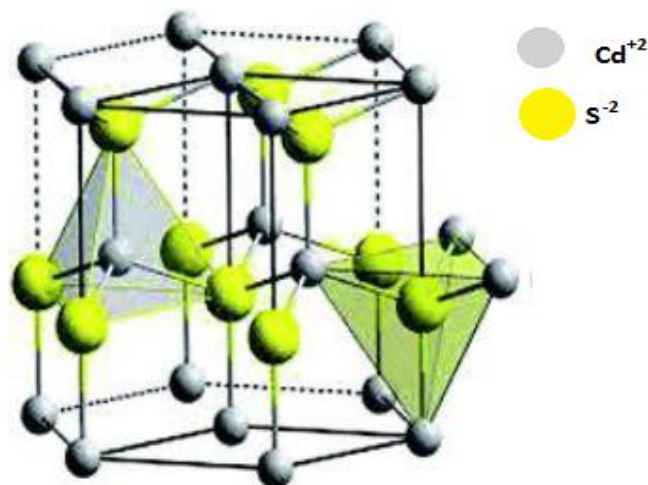


Figure I.2 - Structure Wurtzite du composé CdS [7].

Parmi les composés prototype qui peuvent adopter la structure wurtzite, on peut citer : CdS, CdSe, CdTe, AgI, ZnO, α -SiC, GaN, AlN, BN. Dans la plupart de ces composés, la wurtzite n'est pas la forme préférentielle du cristal ordinaire, mais cette structure peut être favorisée dans les formes nanocristallines du matériau.

Tableau I-3 : Paramètres de maille de composés semi-conducteurs II-VI[8].

<i>Composé</i>	<i>Paramètres de maille</i>		
	<i>Sphalérite a(Å)</i>	<i>Wurtzite a(Å)</i>	<i>c(Å)</i>
ZnO	4,871	3,249	5,206
ZnS	5,414	3,823	6,25
ZnSe	5,573	3,886	6,625
ZnTe	6,101	4,314	7,044
CdS	5,832	4,135	6,749
CdSe	6,050	4,300	6,007
CdTe	6,482	4,583	7,484

I.9- Structures de bandes :

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires. Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique. Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction.

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [9]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [10].

La prise en compte du spin transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois dégénérées. Les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ

So (Figure 1.3) [11]. Ceux sont finalement les bandes Γ_6 et Γ_8 qui bordent la bande interdite. Quant à la bande de valence, Γ_8 , elle se compose de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes).

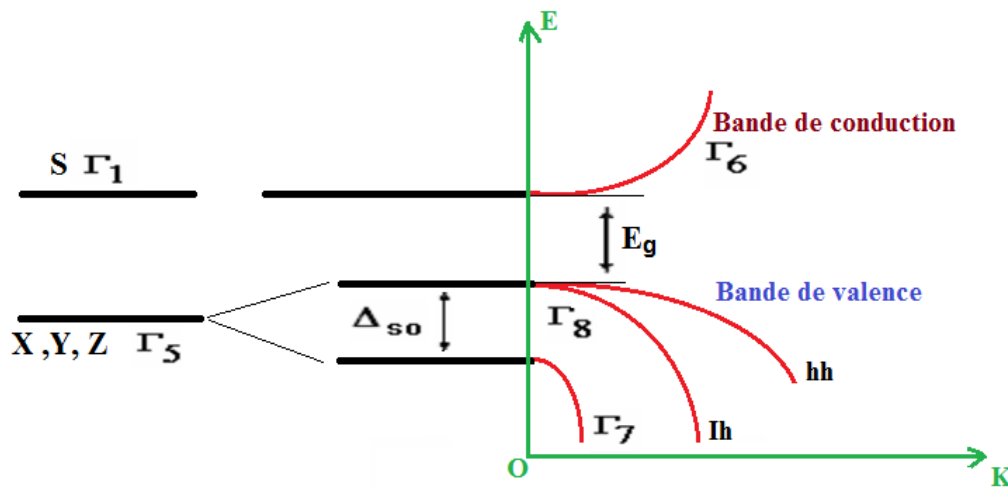


Figure I.3 : Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

I.10- Gap direct et gap indirect :

I.10.1- Gap direct :

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la Fig. I 6 (a). La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde ($\Delta\vec{k} = 0$).

Dans ce cas ($\Delta\vec{p} = \hbar \Delta\vec{k} = 0$). \vec{k} . Est le vecteur d'onde associé à l'électron. $\vec{p} = \hbar\vec{k} = mv$: La quantité de mouvement. $E_c(\vec{k})$ $E_v(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence. E_c et E_v sont respectivement l'énergie minimale de la bande de conduction et l'énergie maximale de la bande de valence.

1.10.2- Gap indirect :

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance $\Delta\vec{k} \neq 0$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB) comme le montre la (**Figure 1.3**) La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement, Le vecteur d'onde n'est pas conservé ($\Delta\vec{k} \neq 0$ et $\Delta\vec{p} = \hbar \Delta\vec{k} \neq 0$). Pour un semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} .

Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : On dit que le semi-conducteur est à gap indirect ; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.³

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

1.11- Transitions inter bandes :

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la

configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [12] :

• Les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (**Figure 1.3**), la transition optique a lieu sans changement

significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

• Les transitions indirectes

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (**Figure I.4**)

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

$$\vec{k}(\text{Photon}) = \vec{k}_c + \vec{k} \sim 0$$

Et $h\nu - E_p = E_g$ (émission de phonon d'énergie $E_p = \hbar\Omega$) ou

$$h\nu + E_p = E_g \text{ (absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron, un trou et un phonon ; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

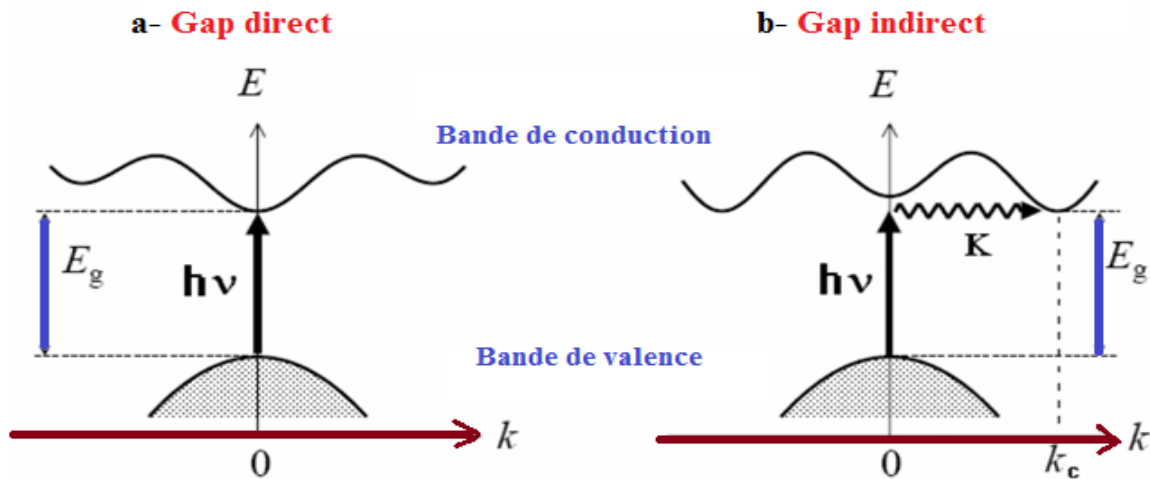


Figure I.4 : Transitions inter bandes et gap énergétique.

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct [13] et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Ils luminescent (**Figure 1.5**) dans l'ultraviolet avec le MgTe, le rouge avec le CdTe, voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [14].

1.12- Notion de bandes d'énergie :

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches : une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte

Donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal.

Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites.

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (**Figure I.4**).

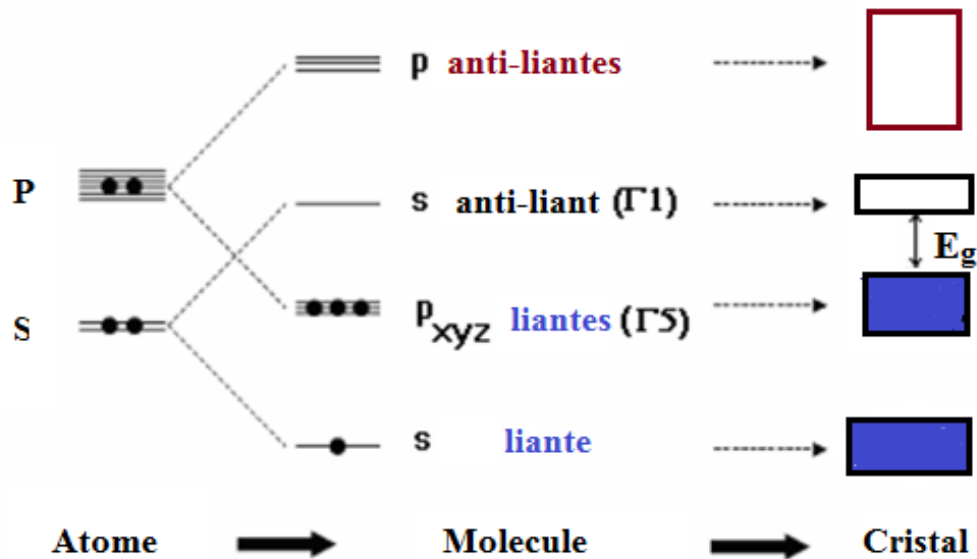


Figure I.5. Reporte des énergies de la bande interdite pour quelques semi-conducteurs.

I.13- Notion de paramètre de maille :

Les paramètres cristallins, aussi appelés paramètres de maille, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal. On distingue trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ) qui déterminent entièrement le parallélépipède qu'est la maille, élémentaire ou multiple.

Les paramètres a, b et c sont mesurés en angströms (\AA), en nanomètres (nm), parfois en pico mètres, et α, β et γ en degrés ($^\circ$). On utilise aussi l'expression constante de réseau mais elle est malencontreuse car les paramètres cristallins d'un matériau ne sont pas constants mais varient, en particulier en fonction de la température, de la pression et de la présence de défauts ponctuels. Dans le cas des structures cubiques le paramètre de maille est définie par l'arrêt de cube a .

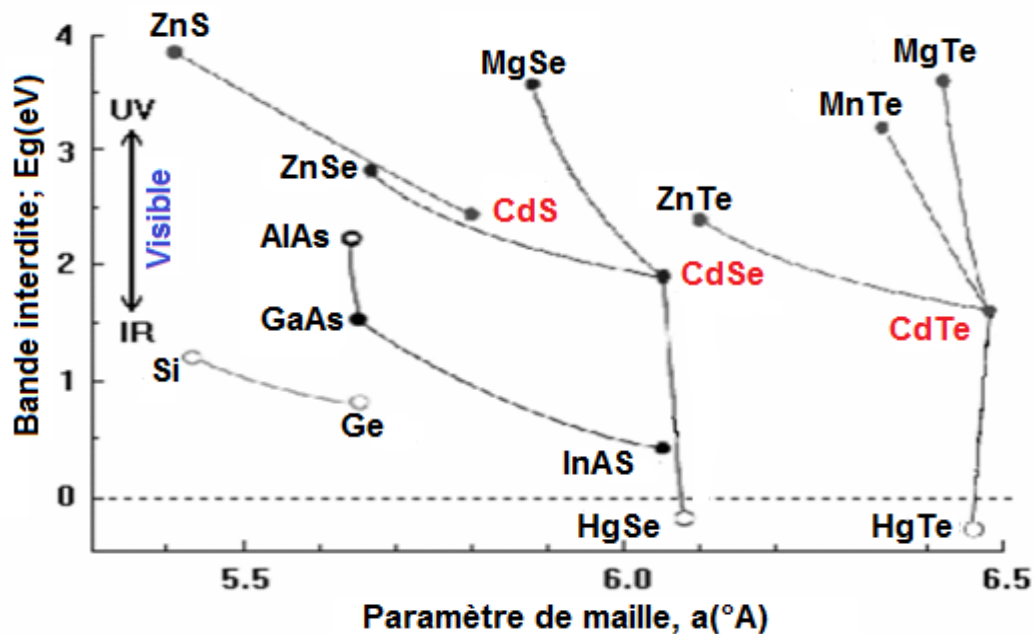


Figure I.6. Bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique pour différents semi-conducteurs [14].

I.14-Spintronique :

La spintronique \longrightarrow l'électronique de spin

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 [15,16]. Le concept général de la spintronique est déplacer 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[17] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [18,19]. La découverte de la GMR a conduit aux premières utilisations pratiques de cette influence. De nombreux autres

Phénomènes exploitant aussi le spin des électrons se sont ensuite révélés et, aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions.

La spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la GMR, la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magnétorésistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Mémoires) dans nos ordinateurs.

I.15- Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :

I.15.1- Définition :

Les DMS sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (**Figure I.7**). Par exemple des ions de la série des métaux de transition, ce qui a permis de créer des semi-conducteurs aussi proche que possible des semi-conducteurs usuels de la Microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques. Cette combinaison fait des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique.

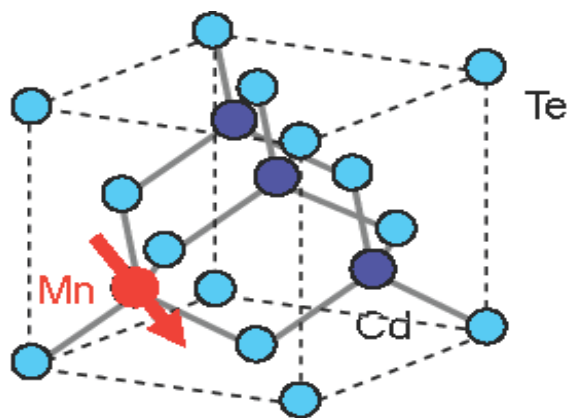


Figure I.7 : Semi-conducteur magnétique dilué CdMnTe.[20]

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (Ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué (DMS pour DilutedMagnetic Semiconductor) ou de semi-conducteur semi magnétique ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin.

L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

I.15.2- Classification des semi-conducteurs magnétiques dilués :

Il existe plusieurs types de semi-conducteurs (**Figure I.8**) D'un côté nous avons les semi-conducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun élément magnétique ; et de

l'autre les semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS : concentrated magnetic semi-conducteurs) dans lesquels les ions magnétiques sont présents de façon régulière et forment un réseau périodique (a). Chauffer ces matériaux est une façon de perturber cet ordre magnétique et de provoquer le désordre. Ainsi, pour chaque matériau magnétique, il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques. Cette température est appelée température de Curie [21] - [22]. Au-delà de cette température les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100 K. Les propriétés des semi-conducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d'introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage en éléments magnétiques, nous obtenons les semi-conducteurs magnétiques dilués (b).

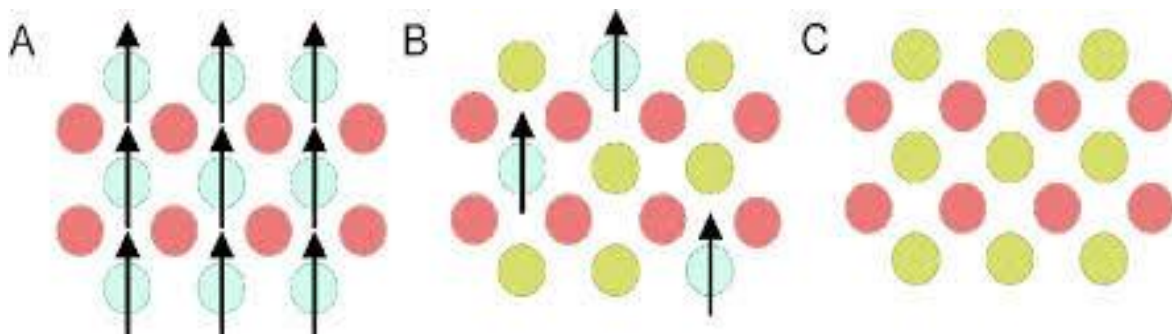


Figure 1.8 : Classification des semi-conducteurs magnétiques dilués. (A) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (B) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (C) Semi-conducteur non magnétique. [23]

1.15.3- Avantages des DMS à base des semi-conducteurs :

Dans cette partie nous avons donné quelques avantages des DMS à base S/C pour comprendre ; pourquoi ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin. Donc les principaux avantages de ces matériaux sont :

- Grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins.
- Localisation des porteurs au sein d'hétéro structurent dans des puits quantiques ou des boites quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie des bandes sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins. Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

* L'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.

* L'importance de leur facteur de Lande, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur.

*Assure un splittent Zeman conséquent.

Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [24].

1.15.4- Un demi-métal (Half-métal) :

Un demi-métal est toute substance qui agit comme un conducteur pour les électrons d'une orientation de spin, mais comme un isolant ou un semi-conducteur pour ceux de l'orientation opposée. Bien que tous les demi-métaux soient ferromagnétiques (ou ferrimagnétiques), la plupart des ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. De nombreux exemples connus de demi-métaux sont des oxydes, des sulfures ou des alliages Heusler. [25]

Dans les demi-métaux, la bande de valence pour une orientation de spin est partiellement remplie alors qu'il existe un espace dans la densité d'états pour l'autre orientation de spin. Il en résulte un comportement conducteur pour les électrons uniquement dans la première orientation de spin. Dans certains demi-métaux, le canal de spin majoritaire est le canal conducteur tandis que dans d'autres, le canal minoritaire est. [Citation nécessaire]

Les demi-métaux ont été décrits pour la première fois en 1983, comme une explication des propriétés électriques des alliages Heusler à base de Mn. [26] Certains demi-métaux notables sont l'oxyde de chrome (IV), la magnétite et le manganite de lanthane et de strontium (LSMO), [1] ainsi que l'arséniure de chrome. Les demi-métaux ont suscité un certain intérêt pour leur utilisation potentielle en spintronique. [27]

1.16- Les complexes tétraédriques :

Dans un complexe tétraédrique, les orbitales d se séparent en deux groupes comme dans les complexes octaédriques, mais les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) sont cette fois davantage déstabilisées que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (e_g). Si l'on représente par Δt la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des ligands) et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales d dans un complexe hypothétique de symétrie Sphérique) les énergies des orbitales e_g et t_{2g} sont respectivement égales à $-0,6\Delta t$ et $+0,4\Delta t$. [28]

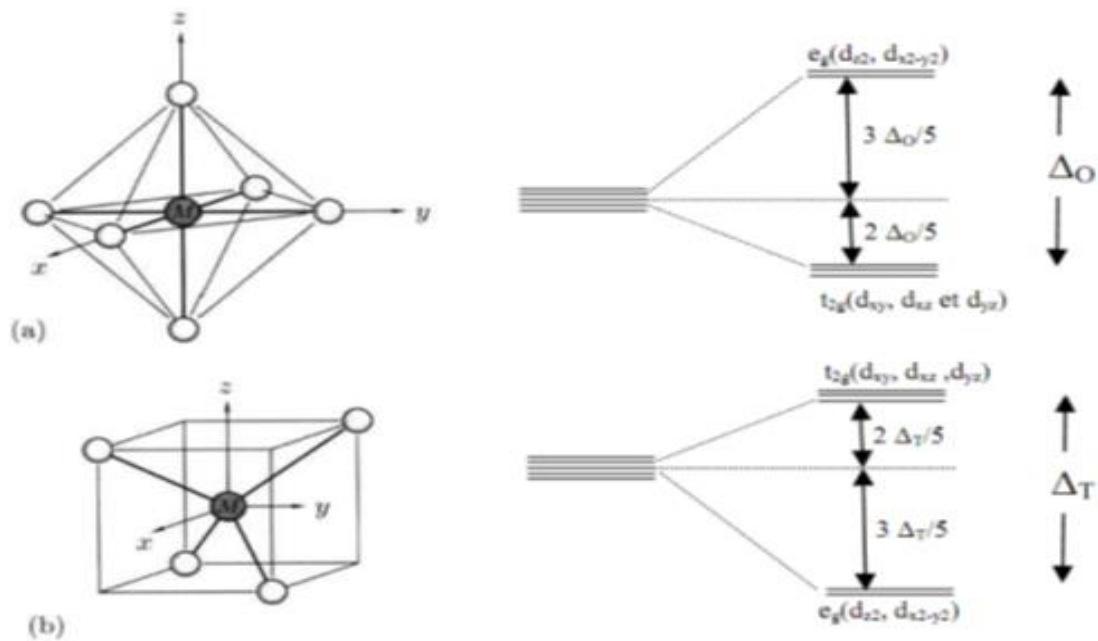


Figure 1.9: Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d. [29]

a) Champ octaédrique, b) Champ tétraédrique

L'hybridation consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former des nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules [38]. Les orbitales hybrides ou mixtes ne sont pas des pures orbitales atomique **S** ou **P** (ou d) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons pondérées entre orbitales S et P (éventuellement d) par activation de l'atome (passage de l'état fondamental à l'état excité).

I.17 -Le Sulfure de Cadmium (CdS) :

Le sulfure de cadmium est un composé chimique inorganique de soufre et de cadmium, le CdS est de couleur jaune. On cite quelques propriétés physiques du sulfure de cadmium CdS :

Nom UICPA : sulfure de cadmium

Apparence : jaune orange, jaune citron ou jaune clair à rouge brique

Etat chimique : Solide inorganique

Masse molaire : 144,476g/mol

Etat physique : solide cristallisé

Solubilité dans l'eau : nulle

L'évaporation à 20°C : est négligeable

Stabilité de produit est réactivité : ce produit est stable

T° fusion : 1750 °C

T° sublimation : 980°C

Densité relative (eau=1) :4.82

I.17.1- Structure cristalline de (CdS) :

Le sulfure de cadmium (CdS) est un semi-conducteur qui cristallise dans deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite et la structure hexagonale de la wurtzite Figure I.3. Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille Primitive contient 4 cations (Cd^{+2}) et quatre anions (S^{-2})[28]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS possède la symétrie du groupe d'espace F43m, pour la phase Sphalérite avec un paramètre de maille $a = 5.832$ (Å). Et pour la phase Wurtzite la symétrie du groupe d'espace hexagonal P63mc Avec les paramètres des mailles $a = 4.135$ (Å) et $c = 6.74$ (Å).

Tableau I-4 : Quelques propriétés physiques de Sulfure de Cadmium à 300°C.

Propriétés	Structure de CdS	
	Zinc-blende	Wurtzite
Paramètres de maille (nm) [28]	$a^0 = 0.582$	$a^0 = 0.4135$ $c^0 = 0.664$
Densité (g/cm-3)	4.87	4.82
Phase stable [29]		
Gap Eg (e V) [29,30]	2.50	2.50
Point de fusion (°c) [29,30]		1750
Indice de réfraction [30]		2.506 2.529
Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ [31]		9.3
Constante diélectrique optique $\epsilon(\infty)$ [32]		6.3
Masse effective de l'électron m_e^* [28]		0.19 m_0
Masse effective du trou m_h^* [33]		0.8 m_0
Rayon de Bohr (nm)[30]		3

I.18-Le Tellure de Cadmium (CdTe) :

Le tellure de cadmium (CdTe) est un matériau cristallin à structure cubique (de groupe d'espace F43m) composé de cadmium et de tellure. Il s'agit d'un semi-conducteur de la famille des II-VI. Le tellure de cadmium est disponible commercialement sous forme de poudre ou sous forme de cristaux. Le tellure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur dopé p. Un autre matériau est donc requis pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium dopé n (CdS). Une telle union entre deux semi-conducteurs différents est appelée hétérojonction.

L'emploi du tellure de cadmium procure plusieurs avantages aux cellules. Seuls 1 à 8 μm de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière, y compris lorsqu'elle vient à manquer, comme à l'aube, au crépuscule ou par temps couvert. Les panneaux solaires rigides se comportent également mieux que les autres lorsque leur température monte, ce qui survient aux plus chaudes heures de la journée. Ils ne perdent que 3 % de leur puissance par tranche de 10 °C supplémentaires, contre 5 % pour les cellules cristallines (chiffres de First Solar).

On cite quelques propriétés physiques du sulfure de cadmium CdS :

Nom UICPA : Tellure de Cadmium.

Apparence : poudre/ cristal cubique gris-noir.

Etat chimique : Solide inorganique.

Masse volumique : 5,85 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, solide.

Masse-molaire : 240g.mole.

Etat physique : solide cristallisé.

T° ébullition : 1 130 °C.

T° fusion : 1041°C.

Classe cristalline ou groupe d'espace : F43m

Structure type : sphalérite

Paramètre de maille : $a = 6,4805 \text{ \AA}$

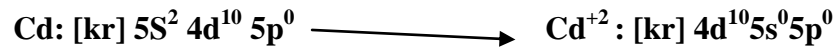
I.18.1-Structure cristalline de CdTe :

Le CdTe est un matériau plastique à température ambiante et même à températures plus basses [8]. Les scissions résolues sont de l'ordre de 25 MPa et 40 MPa avec pré-déformation à 300°K et sans pré-déformation à 220°K respectivement, elle chute à quelque MPa pour T=873K (déformation sous air). C'est un composé défini binaire de masse molaire

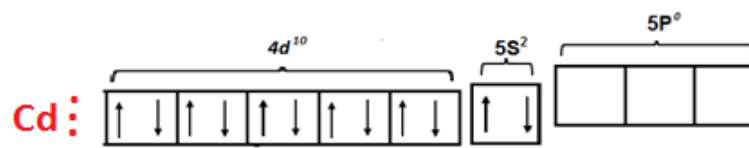
240 g. mole⁻¹ formé d'un élément métallique, le cadmium ($Z = 48, 4d^{10}5s^2$) et d'un élément semi-métallique, le tellure ($Z = 52, E_g = 0,33\text{eV}, 4d^{10}5s^2 5p^6$) [34].

I.19 -Structure électronique du CdS :

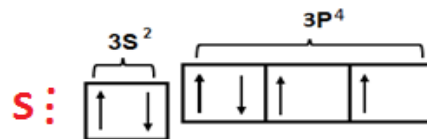
Dans l'atome du cadmium (Cd) il y a 48 électrons, la configuration électronique du cadmium est donnée par la forme condensée suivante :



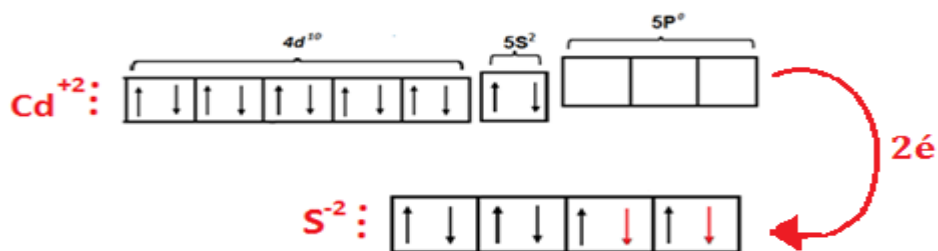
La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



L'atome de soufre (S) possède 16 électrons, la configuration électronique d'indium est donnée par la forme condensée suivante :



La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



Avec formations de la liesson $\text{Cd}^{+2} \dots \dots \text{S}^{-2}$; (CdS). [35]

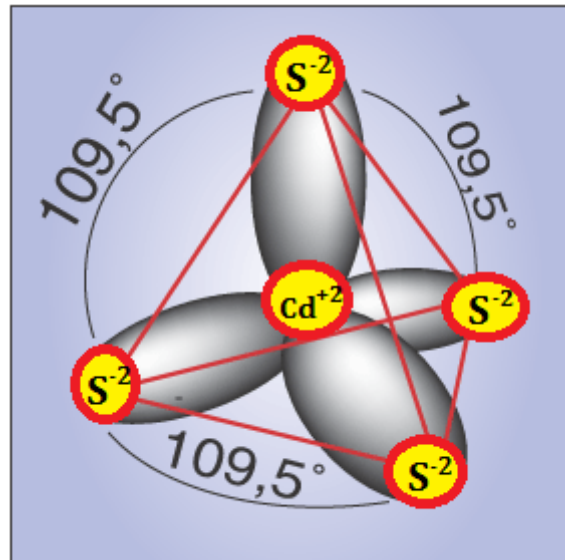


Figure I.9 : L'hybridation des orbitales atomiques de type SP3

I.19.1 -Structure électronique du CdTe :

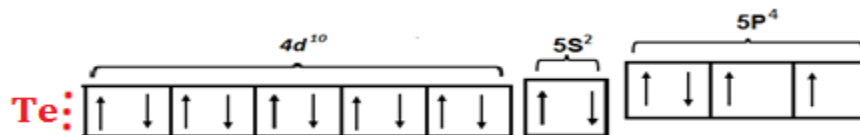
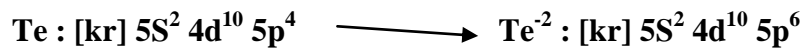
Dans l'atome du cadmium (Cd) il y a 48 électrons, la configuration électronique du cadmium est donnée par la forme condensée suivante :



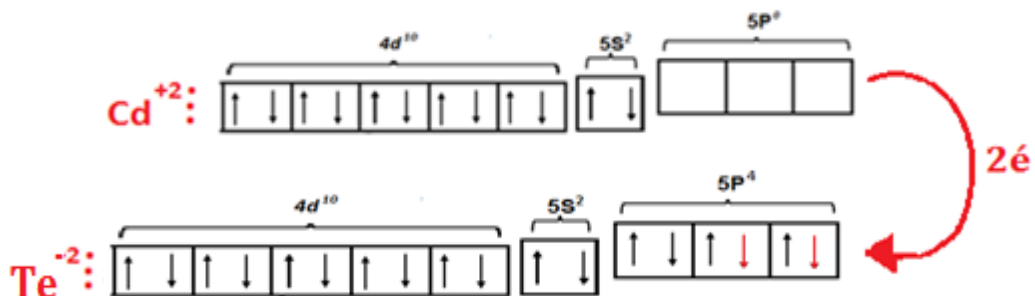
La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



L'atome du Tellure (Te) possède 52 électrons, la configuration électronique d'indium est donnée par la forme condensée suivante :



La distribution des électrons obéit au principe d'exclusion de Pauli et à la règle de Hund.



Avec formations de la liaisons $\text{Cd}^{+2} \dots \text{Te}^{-2}$; (CdTe).

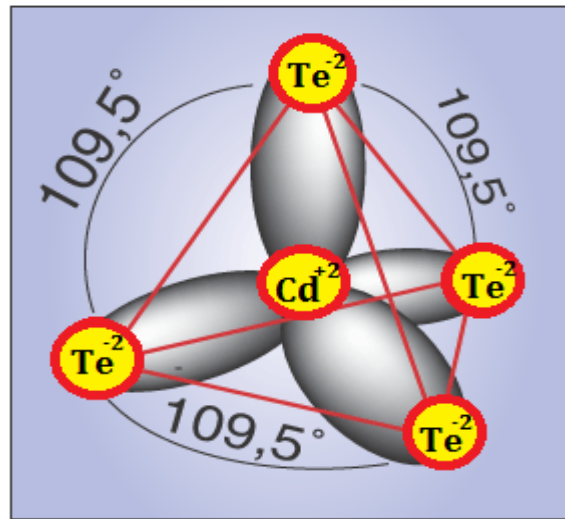


Figure I.10- L'hybridation des orbitales atomiques de type **SP3**.

Références bibliographiques :

- [1] : C. Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod (1972).
- [2] : A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [3] : P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [4] : O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [5] : N. Boubaaya, (Etude et Simulation du Diode Laser à base de semi-conducteurs III-V (InGaAsP-InP)). Mémoire de master. Université Mohamed Boudiaf - m'sila. Algérie (2017).
- [6] : Bounab Sabrina. Etude des états électroniques et positronique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde (2002).
- [7] : C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed Dunod, Paris, (1998)
- [8] : P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [9] : F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [10] : A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [11] : P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [12] : O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [13] : P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [14] : F. Tinjoux, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [15] : M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [16] : G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [17] : N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [18] : A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. Physique* 32 (1971) C1-46, *J. Phys. F* 6 (1976) 849.
- [19] : B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [20] : Bulletin de la S.F.P. (153) mars 2006
- [21] : J. K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics*, 64 (1988), pp. R29R64.
- [22] : I. Hwang, H. Kim, J.-E. Kim, H. Y. Park, and H. Lim, Solid solubilities of magnetic ions in diluted magnetic semiconductors grown under equilibrium conditions, *Phys. Rev. B*, 50 (1994), pp. 8849-8852.

- [23]: H. Ohno, Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic, *Science*, 281 (1998), pp. 951956.
- [24]: A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, *Phys. Rev.Lett.*, 79, p. 511, (1997). "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation.
- [25]: Coey, J.M.D.; Venkatesan, M. (2002). "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂". *Journal of Applied Physics*. 91 (10): 8345–50. Bibcode:2002JAP....91.8345C. doi:10.1063/1.1447879.
- [26]: de Groot, R. A.; Mueller, F. M.; Engen, P. G. van; Buschow, K. H. J. (20 June 1983). "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets" (PDF). *Physical Review Letters*. 50 (25): 2024–2027. Bibcode:1983PhRvL.50.2024D. doi:10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [27]: Rostami, M.; Afshari, M.; Moradi, M. (October 2013). "Bulk and surface half-metallicity of CsS in CsCl structure: A density functional theory study". *Journal of Alloys and Compounds*. 575: 301–308. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.05.171
- [28]: I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy* 95 2413 (2001).
- [29]: Virginie Albe, thèse de doctorat, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc (1997).
- [30]: <http://www.semiconductors.co.uk>.
- [31]: Efremov and Pokutnii, *Soviet Phys. Solid State* 32, 955 (1990).
- [32]: A. Hadni, *J. Chem. Phys. Rev. B* 10, 671 (1974).
- [33]: Stephane Pons, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, GRENOBLE 1 (2002).
- [34]: P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevich, *Electronique des semi-conducteurs*, Moscou, (1978).
- [35]: L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 53 1367, (1931)



Chapitre II

Théories et méthodes de calcul

II.1- Introduction :

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la théorie sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs de premier principe puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation du gradient généralisé GGA. Après, on présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code WIEN2K.

II.2-La théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [2]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique.

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \dots\dots\dots (II.1)$$

Ou :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : Son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{Ne}(R, r) + \hat{V}_{ee}(r) \dots\dots\dots (II.2)$$

Avec

$$\begin{aligned} \hat{T}_N(R) &= -\sum_k \frac{1}{2M_K} \nabla_k^2 && \text{Energie cinétique de noyaux.} \\ \hat{T}_e(r) &= \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 && \text{Energie cinétique des électrons.} \\ \hat{V}_{NN}(R) &= \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{ij}} && \text{Potentiel d'interaction noyau- noyau.} \\ \hat{V}_{Ne}(R, r) &= \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}} && \text{Potentiel d'interaction noyau-électron.} \\ \hat{V}_{ee}(r) &= \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{R_{kl}} && \text{Potentiel d'interaction électron - électron.} \end{aligned}$$

L'équation (III.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N, leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de 3N variables. 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.

II.3- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [2], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [3, 4]. Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » Et une région interstitielle (voir la figure (III .1)) Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II .1})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

II.3.1- La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

II.3.1.1- Historique de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes Planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un Potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW (en anglais : Augmented Plane Wave) dans son Article [5,6] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau Atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque Sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considéré comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ».[7]

II.3.1.2. Principe de la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions.

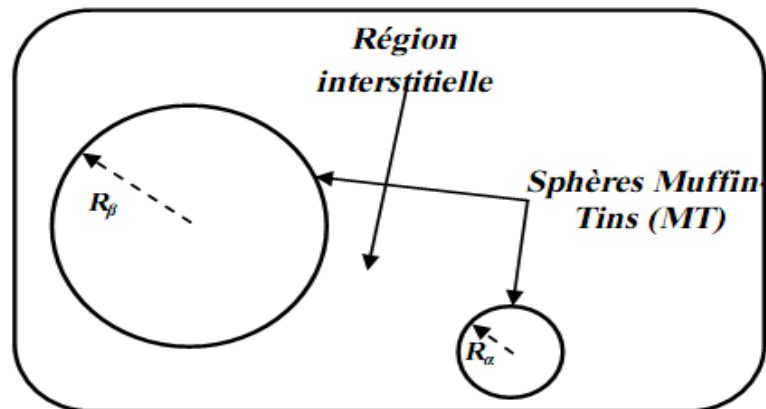


Figure II .1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [8] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques)

Dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel Non occupé par les sphères (voir la figure II .1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques

Dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).

- ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes ϕ_I et ϕ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.2}$$

$\phi(r)$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\mathbf{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin(ZIB).

\mathbf{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\mathbf{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

$\mathbf{R}_\alpha; \mathbf{R}_\beta$: Les sphères Muffin tin α et β .

$U(r) V(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{(II .3)}$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.3) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [9] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (II.4)$$

Où : U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement construit en utilisant l'équation (II.4) 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.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, Lorsque E_1 est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

-Pour assurer la continuité de la fonction^o(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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.5)$$

Où sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [8].

A partir de cet équation (II.4), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). 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 représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation contiennent (III.4) le terme $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème

de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[9] et par Andersen.[10]

II .3.2- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [11, 12], Koelling et Arbman[11, 13] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (II.6)$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [14] :

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad (II.7)$$

Où

E_l : est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondents à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des Sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [11] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{U}_l(r, E_0) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (II.8)$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_0) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (II.9)$$

O $((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique la méthode 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 les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode 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 valeur d' 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 la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro.

II.3.2.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points :

- ❖ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ❖ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas
- ❖ Dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction

Radiale (la continuité) assure le non d'écoulement des ondes planes et les orbitales locales.

- ❖ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur

Des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au Contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être Variation.

- ❖ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement Réduit et la convergence rapidement atteinte.

II.3.3. Le principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées linéarités à potentiel total [15] Combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de Potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de Charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle Et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être Sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [11,16].

Le potentiel et la densité de charge 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-Potentiel ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.10)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.11)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

II-4- Rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de coeur 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 semi-cœur avec les états de valence[17]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la 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.

II-5- Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [18] (Vienna University of

Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (**figure (II.2)**) qui sont liés par C. Shell Script :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale .

KGEM: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

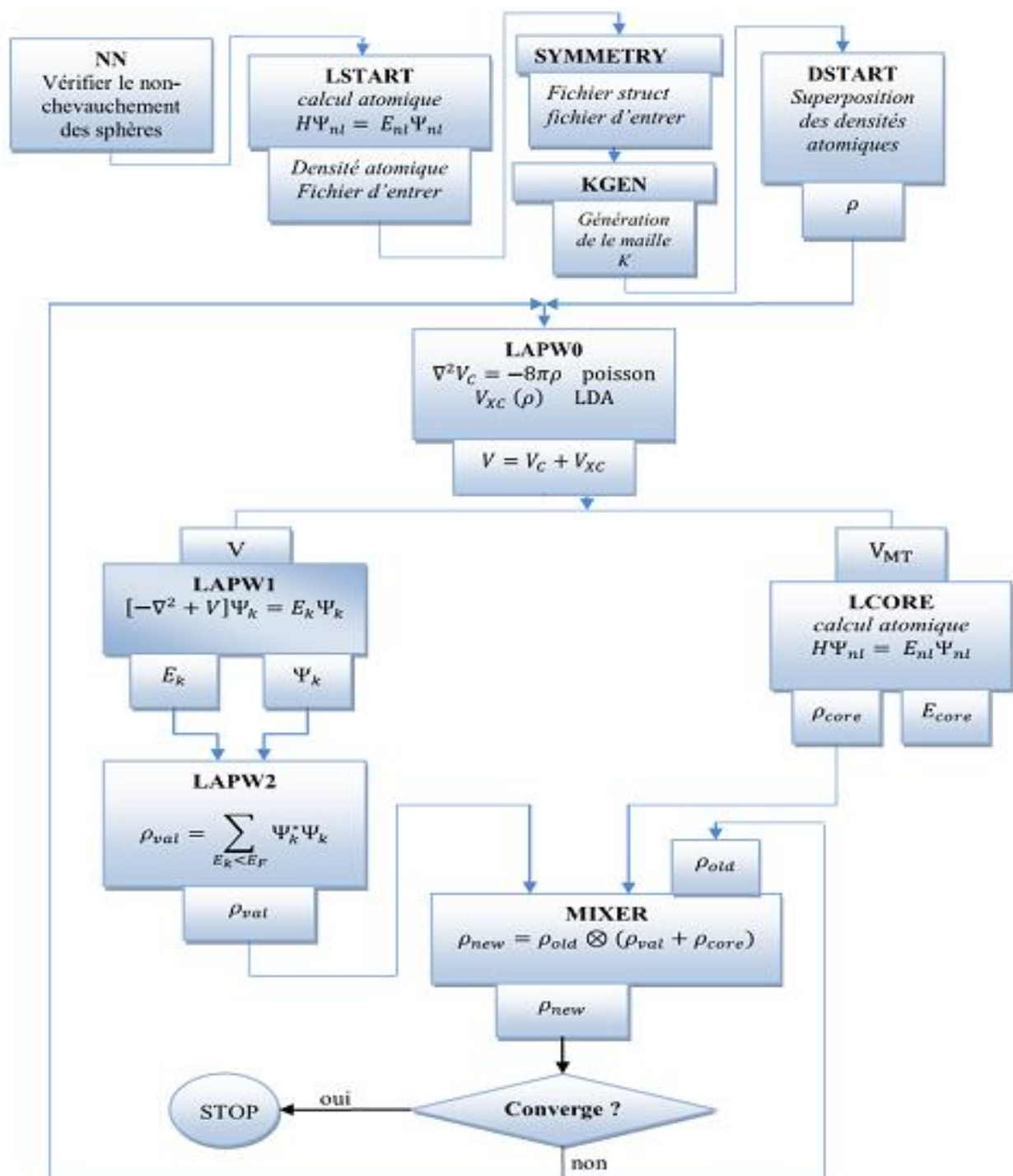
LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du coeur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.



figureII.2 :Le code Wien2k. [19].

II-6-L'approximation du gradient généralisé(GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient de cette densité $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons[20].

Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.12)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de perdew et ses Collaborateurs.

II-7-Conclusion :

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

On a les choisis comme notre base de travail dans toute la suite des calculs qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques :

- [1]: O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2]: K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [3]: A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [4]: R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 107 1 (1 986).
- [5]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6]: R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [7]: Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [8]: J.S Slater Wave function in a perdiocic potential, phy.Rev.51:846-851. (1937).
- [9]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [10]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [11]: S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [12]: O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [13]: D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5: 2041,1975.
- [14]: J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [15]: P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136: 864, 1964.
- [16]: D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [17]: A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [18]: I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [19]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20]: R.G.PARR ET W. YANG .Density-Functional Theory of atoms and Molecules. OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).



Chapitre III

Résultats et interprétations

III .1.Introduction :

Les semi-conducteurs binaires tellure de cadmium (CdTe) et le sulfure de cadmium (CdS) représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique dans cette étude, on discute les résultats de calcul de propriétés structurales et les propriétés électroniques des composés binaires CdS, CdTe et des alliages ternaires $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}Co_xTe$ dans la phase zinc blende, on effectuant un calcul avec le code wien2k basé sur la théorie FP-LAPW dans l'approximation de gradient généralisée proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) à la concentration ($x = 0,25$). [1]

III .2.2. Paramètres d'entrée :

Les données d'entrées concernant les deux composés binaires sont enregistrés dans le code de calcul pour optimiser leurs géométries, On cite parmi ces données ceux qui sont regroupés dans le tableau III. 1.

- 1-Les éléments dans le matériau et les positions des noeuds.
- 2-Le système cristallin du réseau de bravais (groupe d'espace).
- 3-La constante de la maille ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma$).
- 4-Les positions atomiques. (0, 0,0), (1/4,1/4,1/4).

Tableau III. 1. Constante de la maille, angles, groupe d'espace, nombre atomique et état de valence des composés CdS et CdTe.

Composé	Constante de la maille	Angles	Groupe d'espace	Nombre atomique	Etat de valence
CdS	$a= 5.851 \text{ \AA}$	$\alpha =\beta = \gamma = 90^\circ$	216 F-43M	Cd : 48 S : 16	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² [Ne]3s ² 3p ⁴
CdTe	$a= 6.50 \text{ \AA}$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	216 F-43M	Cd : 48 Te : 52	[kr]4d ¹⁰ 5s ² [kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴

III .2.3. Paramètre cristallin :

Les paramètres cristallins, aussi appelés paramètres de maille, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal, On distingue trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α , β , γ) qui déterminent entièrement le parallélépipède qu'est la maille, élémentaire ou multiple.

Les paramètres a , b et c appelons aussi paramètres structurales sont mesurés en Å ou en nm, et α , β et γ appelons les paramètres angulaires sont mesurés en degré ($^{\circ}$). [2]

On schématise sur la **Figure. III .1** la structure cristalline et les positions atomiques des éléments présents dans les composés binaires CdS et CdTe.[3]

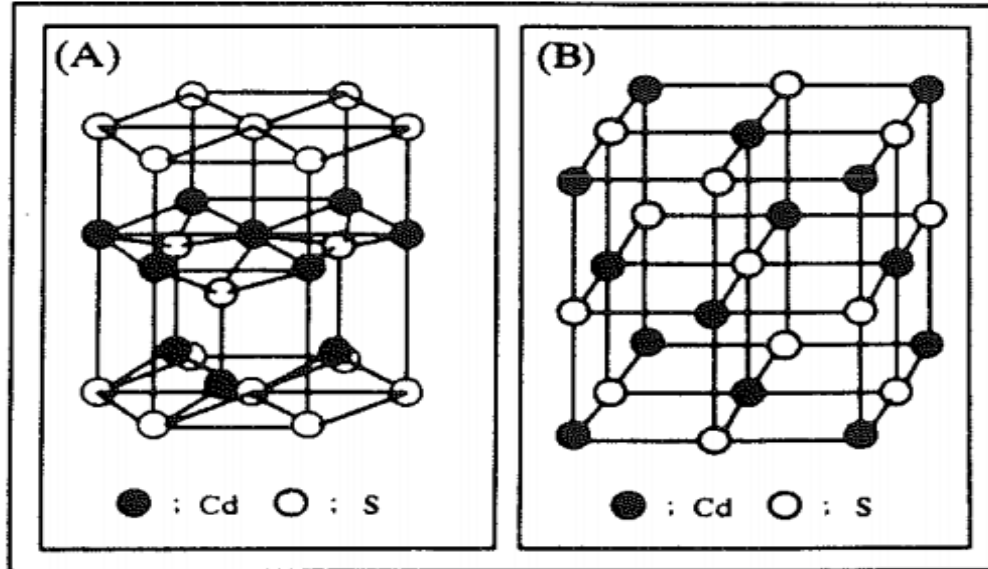


Figure. III.1. Structure cristalline et positions atomiques des éléments présents dans le composé binaire CdS.[3]

III .3. Description des structures :

III .3.1. Structure binaire :

Notre étude est basée sur la structure zinc blende du sulfure de cadmium (CdS) et le tellure de cadmium (CdTe), où l'atome de cadmium (Cd) est situé à la position $(0, 0, 0)$ justifié par les positions des sommets et des centres de six faces d'un cube de paramètre (a) forment l'unité cubique CFC qui contient huit sites tétraédriques que les anions S^{-2} et Te^{-2} ici doivent remplir que leurs moitiés et se localise aux positions $(0.25, 0.25, 0.25)$. Donc la maille comporte 4 cations (Cd^{+2}) calculés : $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$ et 4 anions (S^{-2} ou Te^{-2}).

III .3.2. Structure ternaire :

Nous rappelons que le CdS et le CdTe est un semi-conducteur de la famille II-VI cristallise dans une structure de zinc blende avec un groupe d'espace de $F43m (Td)$, On construit la super maille Cd_3CoS_4 de 8 atomes par substitution d'un cation de cadmium par le cobalt (Co^{+2}) à la position $(0,0,0)$. On obtient la super maille de $Cd_{0.75}Co_{0.25}Te$ de maille élémentaire de 8 atomes avec la concentration $x=0.25$, et de nombre de coordination 4-4. (Voir **Figure III.2**) [4.5]

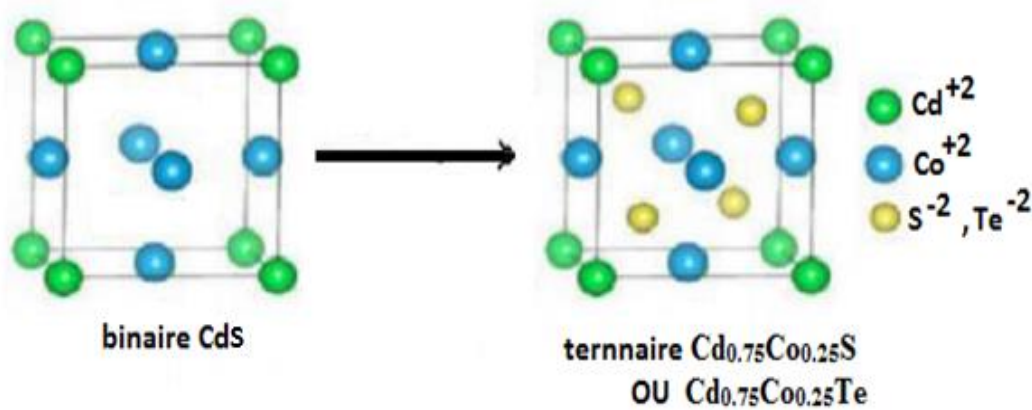


Figure. III.2: Préparation de la Structure ternaire Cd_{0.75}CO_{0.25}S et Cd_{0.75}CO_{0.25}Te.

III .4. Propriétés structurales de CdS et CdTe :

Nous essayons de calculer le paramètre de maille théorique (a) et le module de Compressibilité (B) et son premier dérivé (B'). Nous rappelons que le CdS est stable dans la structure Zinc-blende. Son paramètre de maille expérimentale est $a_{\text{exp}} = 5.851 \text{ \AA}$ [6].

Pour déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre, nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par:

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

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa première dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Ou} \quad B = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III.3})$$

$$B = -V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

Nous reportons aux **tableaux III.2** un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de son premier dérivé par rapport à la pression. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. En ajustant la variation des énergies totales et des volumes d'équilibre avec l'équation d'Etat empirique de Murnaghan [7], nous optimisons les paramètres structuraux pour la phase de zinc blende binaire CdS, CdTe et les alliages ternaires à la concentration 0.25 de l'impureté de cobalt dopé Cd_{0.75}Co_{0.25}(S, Te).

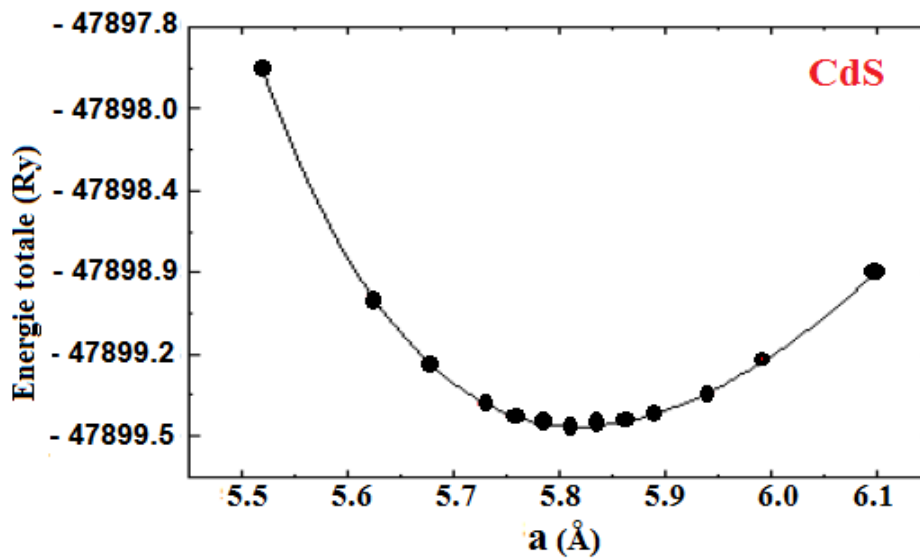


Figure. III .3 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdS dans l'approximation GGA-WC.

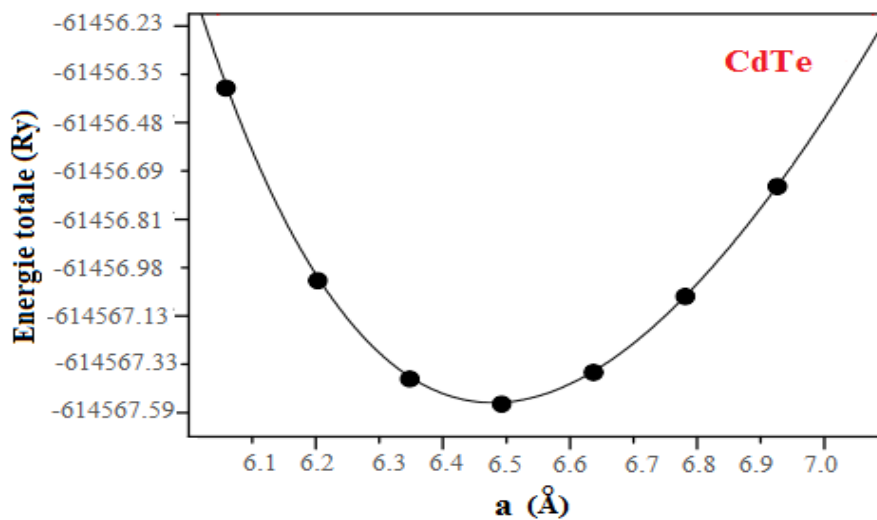


Figure. III .4 :La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CdTe dans l'approximation GGA-WC.

Tableau III. 2: Calcul de la constante de réseau (a), module de compressibilité(B) et sa dérivée(B').

Composé	Concentration (x)	a (Å) °	B(GPa)	B'	méthode
Ce travail					
CdS	0.00	5.851	59.92	4.89	WC-GGA
Cd _{1-x} Co _x S	0.25	5.756	67.111	4.821	WC-GGA
CdTe	0.00	6.50	47.88	4.38	WC-GGA
Cd _{1-x} Co _x Te	0.25	6.47	50.23	4.43	WC-GGA
Autre calcul					
CdS	0.00	5.836 (a)	65.71(a)64.3	4.49 (a)	WC-GGA
		5.833(b)	(b)		
CdTe	0.00	6.49 (a)	41.76(a)		
		6.42 (b)	46.18(b)	4.60	
		6.48 (c)	444.5 (c)	4.40(c)	Expérimentale
Cd _{1-x} Co _x S	0.25	5.63 (c)	73.111 (c)	4.494 (c)	WC-GGA

(a) Ref. [8].

(b) Ref [9].

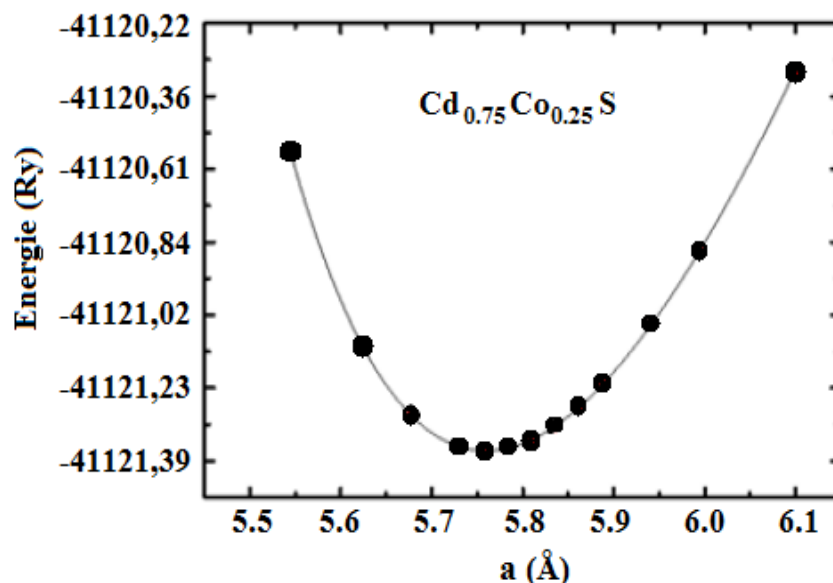
(c) Ref [10].Expérimentale

Nos résultats et d'autres données théoriques [8.9] sur ces matériaux avec la comparaison par les travaux expérimentaux [10].

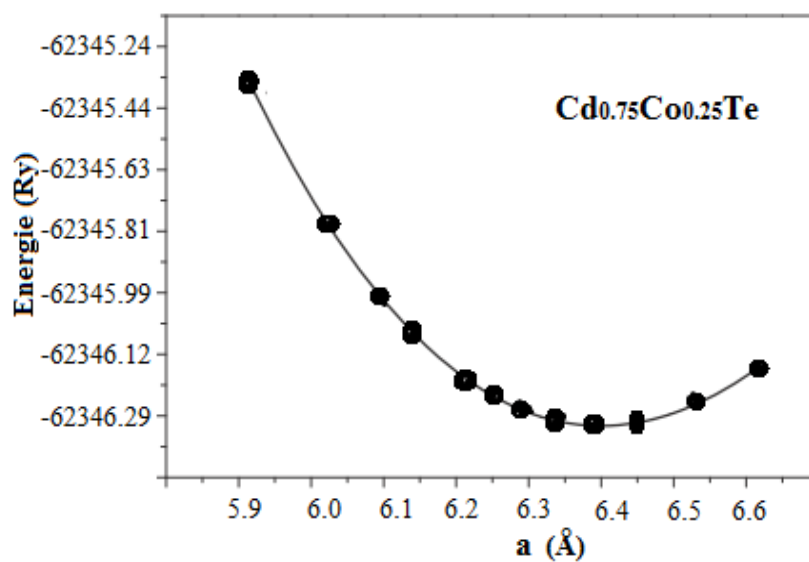
Les paramètres de maille (a) pour les structures Cd_{0.75}Co_{0.25}S et Cd_{0.75}Co_{0.25}Te sont inférieurs par rapport aux composés binaires du Cd et CdTe, ceci revient au fait que les rayons ioniques de l'atome de cobalt est inférieur à celui de l'atome de cadmium, toutefois le module de compressibilité (B) des composés Cd_{0.75}Co_{0.25}S et Cd_{0.75}Co_{0.25}Te sont supérieurs et augmentent à celui du CdS et CdTe, qui indique que ces composés dans leurs structures binaires sont facilement compressibles par rapport aux composés ternaires.

Globalement, nous pouvons dire que l'approximation GGA-WC choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

*



La figure III-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ dans l'approximation GGA-WC.



La figure III-6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ dans l'approximation GGA-WC.

III.5 Propriétés électroniques

III.5.1 Remplissage de l'orbital 3d :

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique qui prend en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les électrons des ligands. Au départ, les ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales d du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des ligands. Mais elles ne le sont pas toutes de la même manière : alors que dans l'ion libre (symétrie sphérique) les 5 orbitales d sont dégénérées, il n'en est donc plus de même dans un complexe. [11]

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (même énergie) sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement tétraédrique, les 4 ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des 4 ligands : il y a levée de dégénérescence. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} sont stabilisées elles pointent entre les ligands un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée, Elles sont appelées **e**. [12]

Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands car l'angle de tétraèdre ($109,4^\circ$) est proportionnel avec l'orientation des trois orbitales (XY), (YZ) et (XZ) qui sont situées entre les axes d'un repère perpendiculaire. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée, Elles sont appelées **t2**. [13]

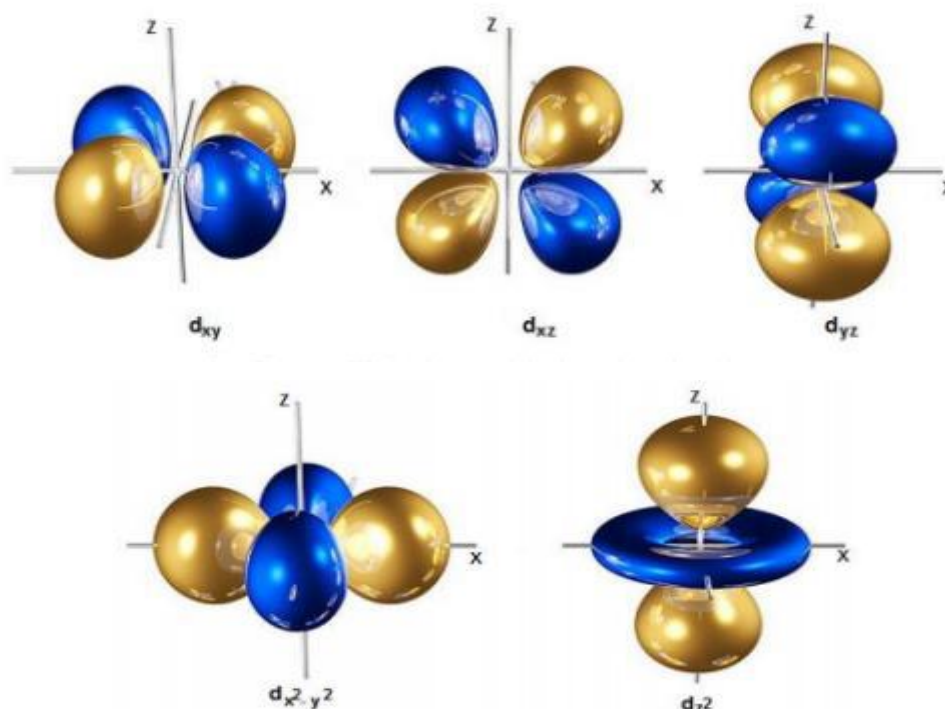


Figure III.7 : Représentation de l'orbital 3d.

III.5.2 Propriétés électroniques :

La répartition des électrons de l'impureté magnétique dans le cas de l'atome de cobalt Co qui possédant 27 électrons $\text{Co} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^2 3\text{d}^7$ en respectant la règle de Hund, dans la liaison chimique ils appaèrent comme cation $\text{Co}^{+2} \equiv_{18} [\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^7$. Les éléments de transitions présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localises. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bande séparée à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leur hybridation avec les états p de la bande de valence.

Sous l'effet du champ cristallin tétraédrique [14-15] formé par l'encerclement des quatre ions (S^{2-}) et (Te^{2-}), les orbitales 3d (Co) subissent une levée de dégénérescences des niveaux électroniques, et répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin tétraédrique ; un triplé des états de haute énergie **t_{2g}** (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie **e_g** (d_{z^2} ; et $d_{x^2-y^2}$) symétrique selon la (Figure III.3) :

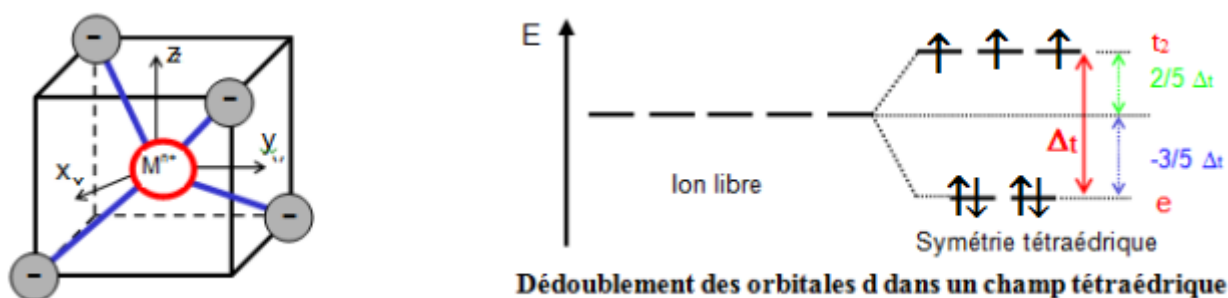


Figure III.8 : Eclatement des orbitales 3d de Co^{+2} dans la symétrie tétraédrique.

La première partie de notre travail (optimisation) nous a permis de calculer avec précision les paramètres structuraux de notre matériau. Nous allons donc utiliser ces paramètres pour en explorer les propriétés électroniques. Ces propriétés conduisent à une connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau, telle que la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments en question d'une part et d'autre part maîtriser les mécanismes présents dans le transport électronique ainsi que le transfert de charge. Cette étude va être divisée en deux parties, la première est consacrée à l'étude de la structure de bande. Quant à la deuxième, elle est dédiée à la densité d'états électronique.

III.6. Structures de bande :

Les courbes de structure de bande représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Par conséquent, ces courbes sont une représentation dans l'espace réciproque. Généralement, on peut distinguer sur le spectre de ces courbes trois régions différentes, appelée bande de valence, bande de conduction ainsi que la bande qui les sépare et qu'on la nomme bande interdite ou gap. Du moment que notre composé est plus stable dans la phase ferromagnétique, nous allons présenter des courbes pour les spin-up et d'autre pour les spin-down. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [16-17].

Les structures sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec le formalisme du GGA-WC) au moyen de la méthode FP-LAPW pour CdS et CdTe, $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ respectivement. Nos composés ont été calculés avec les paramètres de maille théoriques. Les figures III-7 et III-8 représentent les structures de

bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende.

Pour les composés binaires CdS et CdTe nous avons introduit les constantes de paramètre de maille théorique optimisées par l'approximation GGA-WC donnés dans le **tableau III-3**, les résultats de calcul ont montré un comportement semi-conducteur dans les deux directions spin up et spin down et que la structure de bande est la même pour les deux directions de spins parce que il y a zéro électron échangé et les deux électrons sont engagés dans la liaison ionique entre le cation cadmium qui les perd et les anions soufre S^{2-} et les anions tellures Te^{2-} qui captent ces deux électrons. Les courbes de structure de bande ont marqué un gap direct dans la direction de haute symétrie Γ respectivement pour les deux composés binaire CdS et CdTe avec les valeurs de 1.24 et 0.92 eV. Nos résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques de J.Heyd et J.E. Peralta. [18]

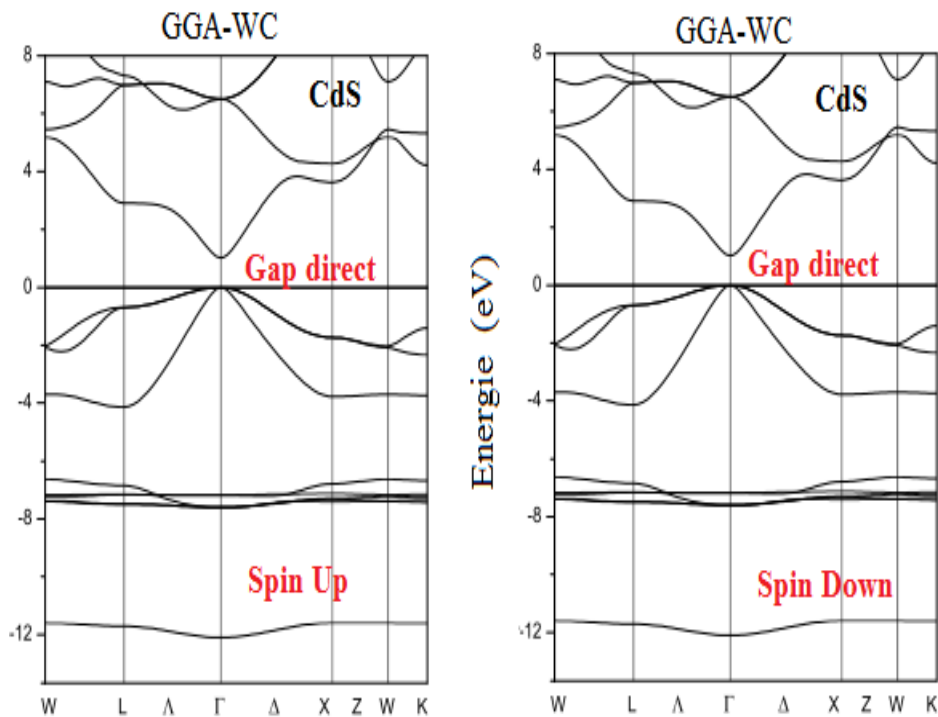


Figure III.9 : Structure de bandes de CdS pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K

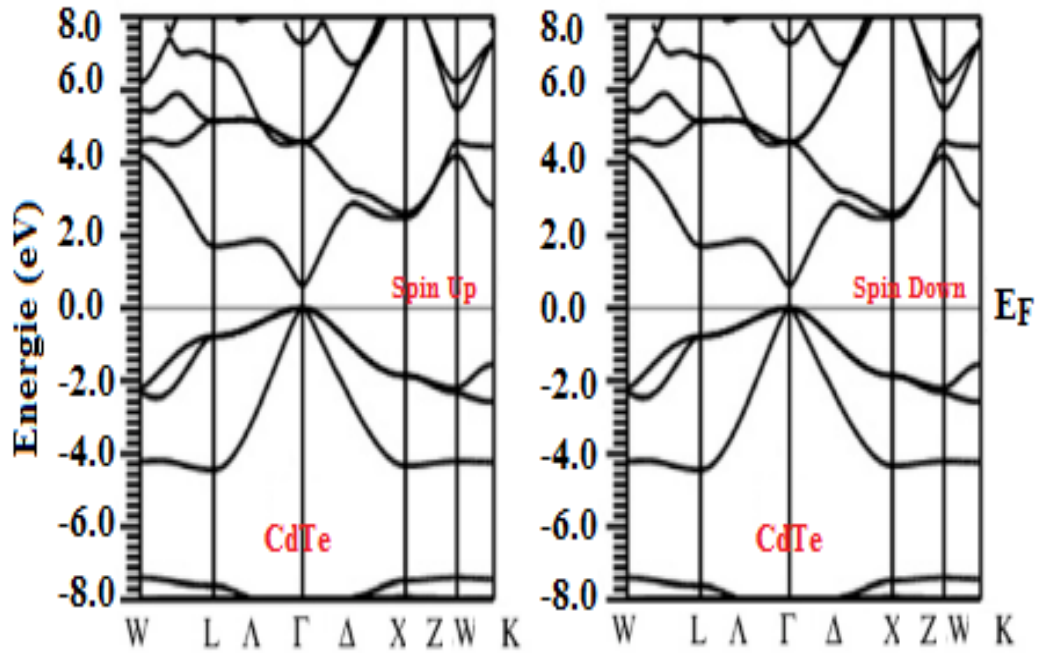
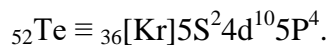


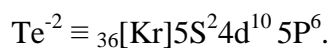
Figure III.10 : Structure de bandes de CdTe pour les points de haute symétrie W, L, Γ , X, K.

Dans les composés ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ résultant par la substitution d'un atome de Co sur le site cationique de Cd^{+2} , sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par les quatre anions S^{-2} ou Te^{-2} selon le cas, les orbitales 3d (Co) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin tétraédrique; un triplet des états de haute énergie **t_{2g}** (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie **e_g** (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) symétriques [19].

On appliquant la règle de Hund pour les atomes formant les composés semi-conducteurs, on trouve les structures électroniques suivantes :



Leurs comportements dans la liaison chimique deviennent comme suit :



Le cobalt comporte trois électrons célibataires qui ont une grande importance sur les interactions entre les états 3d de cobalt et les états 3s, 3p et 5s, 5p respectivement pour les atome S et Te dans l'environnement tétraédrique créé par l'hybridation SP³.

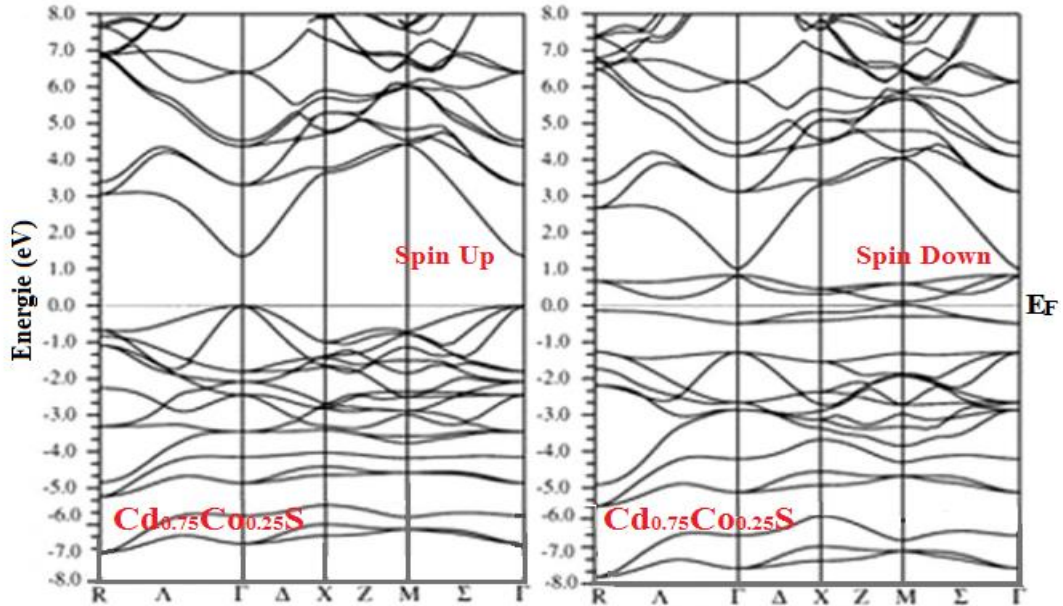


Figure III.11: Structures de bandes polarisées pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (down) pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro.

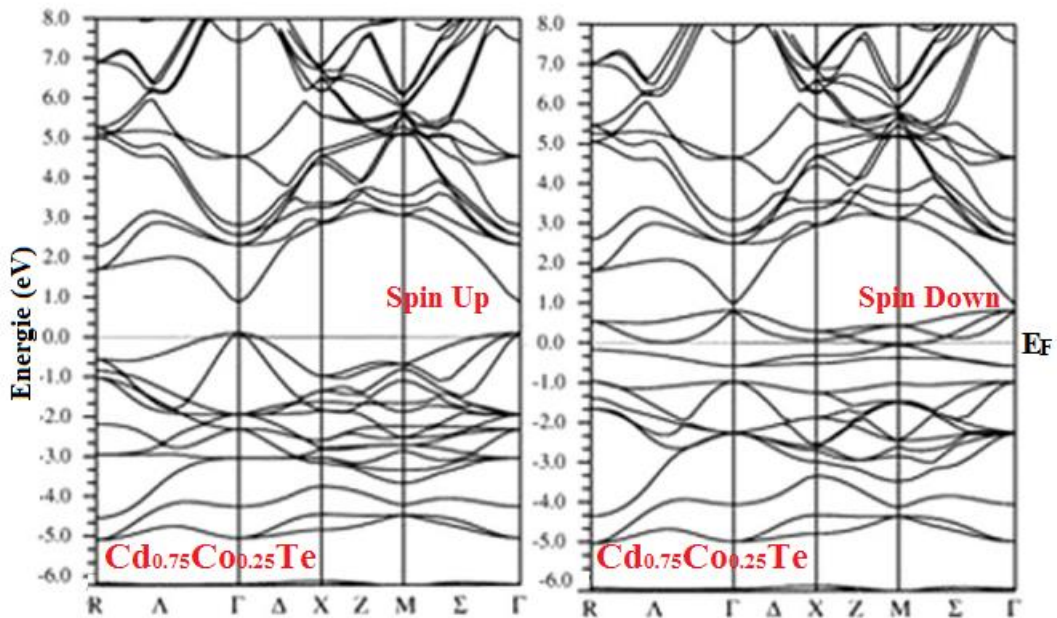


Figure III.12 Structures de bandes polarisées pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (down) pour $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$. Le niveau de Fermi est mis à zéro.

Dans les composés ternaires, les spins majoritaires décrit un comportement semi-conducteur et les spins minoritaires révèlent un caractère purement métallique ou les bandes de valence croise le niveau de Fermi parce que le cobalt possède sept électrons dans l'orbital d parmi eux trois sont célibataires. Alors, les composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ possèdent des caractères ferromagnétique demi-métallique avec des polarisations en spin magnétique de 100%, et semble d'être des bons candidats pour les applications au l'industrie dans la Spintronique.

Les densités de charges totales et partielles PDOS de ces produits sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (Co) et les états 3p (S) et les états 5p (Te) pour les spins majoritaire et minoritaires.

III.7. Densités d'états électroniques (D.O.S)

La densité d'état est une grandeur physique important pour comprendre la nature de la structure de bande électronique. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de ces états électroniques.

Les densités des états électroniques totales et partielles PDOS de ces produits, sont basées sur l'hybridation entre les états 3d (Co) et les états 3p, 5p (S,Te) pour les spins majoritaires. L'étude par l'approximation (GGA-WC) des composés CdS et CdTe, $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ a montré clairement la création d'une forte hybridation entre les orbitales p des atomes de sulfure (S) ou de tellure (Te) et l'orbitale 3d de l'atome de métal de transition (Co) dans la région anti-liante des spins majoritaires, qui domine le niveau de Fermi E_F .

Dans $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ l'atome Co est substitué sur le site cationique de Cd^{+2} , sous l'effet du champ cristallin tétraédrique formé par les quatre anion S^{-2} ; Te^{-2} , les orbitales 3d (Co) subissent une levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et se répartissent en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin; un triplet des états de haute énergie $t2g$ (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de basse énergie eg ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) symétriques [20].

Le PDOS de **figure (III-11)** montre que les états $t2g$ se situent au-dessus des états eg , ce qui indique que l'atome (Co) est situé dans un environnement tétraédrique, où l'énergie des états eg est inférieure à l'énergie des états $t2g$ à cause de la réduction d'interaction de Coulomb [21].

Les PDOS des composés montrent qu'il existe une forte hybridation entre les états 3d (Co) et 3p (S), 5p (Te) qui forme la bande de valence des semi-conducteurs hôtes. D'autre

part, les états *eg*, étendent à la région interstitielle, d'où on remarque qu'un faible l'hybridation résulte entre ces

états et la bande de valence, cela crée les états non-liants (non-bonding states) (e) dans la bande interdite [22]. Les DOS totales montrent que la partie supérieure de la bande de valence des spins majoritaires et la partie inférieure de la bande de conduction des spins minoritaires est dominé par les états 3d de métal de transition (Mn) et présente une forte interaction entre les états 3d de métal de transition cobalt et les états 3p (S), 5p (Te) qui s'étend dans la région antilienne.

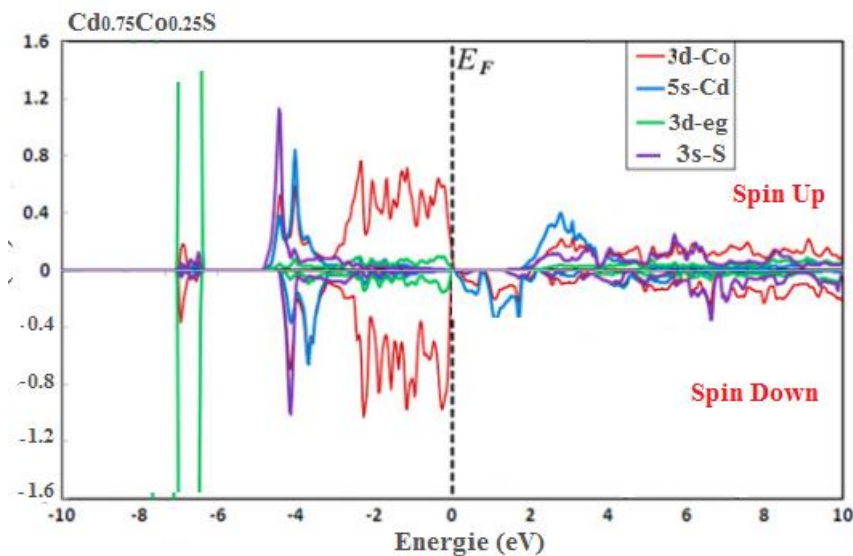


Figure III-13: Les états DOS calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC pour les spins de (3p) de S et (3d, 3deg, 3dt2g) de Co dans la super-maille de $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$.

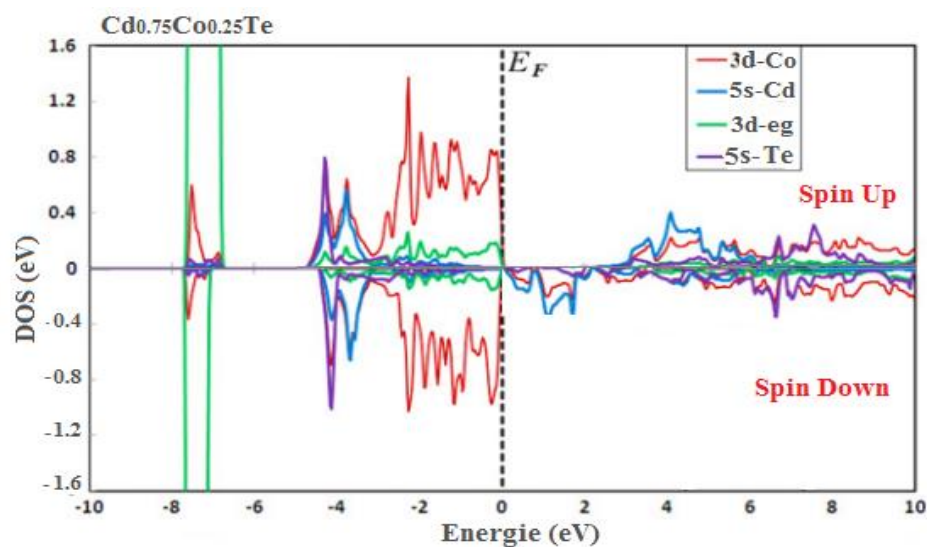


Figure III-14: Les états DOS calculée par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC pour les spins de (3p) de S et (3d, 3deg, 3dt2g) de Co dans la super-maille de $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$.

III.8 Définition d'un matériau demi-métallique ferromagnétique :

Dans les années 1980 de Groot et al [23] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'état pour une orientation de spin mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie qu'une polarisation entre les deux spins se produit au niveau de Fermi. Cette polarisation (p) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{N_{\downarrow}(EF) - N_{\uparrow}(EF)}{N_{\downarrow}(EF) + N_{\uparrow}(EF)} \dots \dots \dots (III-3)$$

Depuis son introduction par Groot et ses cols, la notion de demi-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Le demi-métallique ferromagnétique idéal n'ont qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande à spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égal à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que $N_{\downarrow}(EF) = 0$, mais dans l'autre direction des spins minoritaire $N_{\uparrow}(EF) = 1$. Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.

Les courbes de structure de bande nous ont permis de calculer les gaps demi-métallique ferromagnétique de nos composés. Les calculs des gaps demi-métallique sont unifiés dans le tableau suivant :

Tableau III. 3: Les calculs des gaps demi-métallique ferromagnétique de nos composés. [18]

Composé	Gap (eV)		Nature électronique	Gap demi-métal
CdS	1.24	1.11 ^g	Semi-conducteur	/
CdTe	0.92	0.62 ^g	Semi-conducteur	/
Cd _{0.75} Co _{0.25} S	1.21		Demi-métal spins up	1.21
Cd _{0.75} Co _{0.25} Te	0.82		Demi-métal spins up	0.82

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons appliqué le code de calcul wien2k, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) pour étudier les propriétés structurales et les propriétés électroniques des composés binaires CdS, CdTe et ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$. Le calcul nous a permis de déterminer :

Les paramètres structuraux présentés dans la constante du réseau \mathbf{a}_0 , le module de compressibilité \mathbf{B}_0 et leur dérivée première \mathbf{B}' . Les résultats obtenus montrent que notre matériau dans sa forme binaire est un composé hybridé SP3 et que leurs alliages participent au même système de liaison créé par l'encerclement des anions dans un environnement tétraédrique. Nos résultats parus en bon concordance avec ceux de littérature et spécialement au données expérimentales.

Le comportement électronique des composé CdS et CdTe présente le caractère semi-conducteur avec un gap direct. Alors que les alliages ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$, présente la nature demi-métallique ferromagnétique.

Les courbes des structures de bandes et de densités des états de charges électronique montre une forte hybridation entre les états 3d de chrome et les états S et P des anions.

Références bibliographiques :

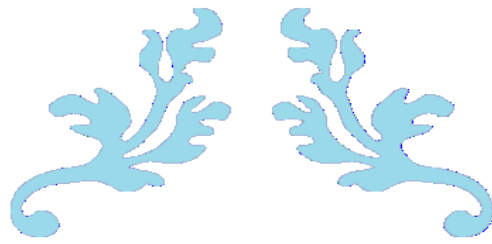
- [1] :S. Oktyabrsky, Peide, D. Ye. : Principes de base des MOSFET à semi-conducteurs III-V. Springer (2010)
- [2] : Meija, Juris; et al. (2016). "Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*. 88 (3): 265–91. doi:10.1515/pac-2015-0305.
- [3] : Lide, D. R., ed. (2005). "Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds". *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (PDF)
- [4] :S. Wang, Q., Ye, H. Q.: *Phys. Rev. B* 66, 235111 (2002)
- [5] :V. Gorodynskyy, Zdansky, K., Pekarek, L., Malina, V., Vackova, S. :*Nucl. Instr. Meth. A* 555, 288 (2005)
- [6] : J., Heyd, Peralta, J. E., Scuseria, G. E., Martin, R. L.: *J. Chem. Phys.* 123, 74101 (2005).
- [7] :F. DMurnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30; 5390 (1944).
- [8] : K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu, L. Zhu, Y. L. Li, *Physica B* 366 (2005) 62–66.
- [9] :A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 333.
- [10] :Expérimentale= O. Madelung (Ed.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17, Parts a and b, 1982; vol. 22.
- [11] : S. Kervan, N. Kervan, *J. Magn. Magn. Mater.* 382 (2015) 63–70.
- [12] :S. J. Blundell :*Magnetism in condensed matter, oxford master series in condensed matter physics* (2001).
- [13]:(en)J. H. Van Vleck, «Theory of the variation in paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group» *physical Review*, Vol. 41, n02, 1932, P. 208-215 (DOI 10.1103/physRev.41.204).
- [14] : J. Szczytko, A. Twardowski, K. Swiatek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayash, K. Ando, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8304.
- [15] : Y. Sasaki, X. Liu, J. K. Furdyna, M. Palczewska, J. Szczytko, A. Twardowski, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7484.
- [16] :W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 354 (1966).
- [17] :E. O. Kane, *Phys. Rev.* 146, 558 (1966).
- [18] :J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [19] : K., Sato, Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485 (2001).

[20] : J., Szczytko, Twardowski, A., Swiatek, K., Palczewska, M., Tanaka, M., Hayash, T., Ando, K.:Phys. Rev. B 60, 8304(1999).

[21] : Y., Sasaki, Liu, X., Furdyna, J.K., Palczewska, M., Szczytko, J., Twardowski, A.: J. Appl. Phys. 91, 7484(2002).

[22] : K., Sato, Katayama-Yoshida, H.:Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485 (2001).

[23] : R. A de goot and F.M.mueller, phy. Rev. Lett., 20, 2024(1983).



CONCLUSION GENERALE



« L'imagination est plus importante que le savoir »

Albert Einstein

Le travail présenté dans ce mémoire a visé à établir une image plus claire de nos composés à base de cadmium (Cd) à leurs étapes binaires CdS, CdTe et ses DMS(s) comme composés ternaires dopés par les éléments 3d soit (Co) de la famille des semi-conducteur II-VI dans la phase de zinc blende à la concentration $x = 0.25$. À partir de ce contexte, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales et les propriétés électroniques, en appliquant pour cela la méthode ab initio FP-LAPW (basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT). Le calcul a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC) intégré dans le code Wien2k pour le potentiel d'échange-corrélation.

D'après ces calculs nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité (B), la première dérivée de module de compressibilité par rapport à la pression (B') des deux matériaux binaire CdS, CdTe et des matériaux ternaires $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$. Nous avons également étudié les propriétés électroniques de ces composés binaires en déterminant la structure de bande et la densité d'états dans la phase de zinc blende. Par la suite nous avons étudié les mêmes propriétés des composés DMS(s) à base de cadmium, qui sont hybridés sp^3 et participent dans un système de liaison tétraédrique. Ceci est bien justifié par l'encerclement dans 4 anions S^{-2} et Te^{-2} et qui par conséquent les états 3d de Cobalt présentent une forte hybridation avec les états P des anions soufre et tellure et qui soient délocalisés après une levée de dégénérescence tel sort que le niveau **eg** possède l'énergie la plus basse que le niveau **t2g**.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques de nos composés en déterminant les structures de bande et les densités des états électroniques. Ceci nous a permis de dire que nos composés $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Te}$ possèdent des caractères ferromagnétiques demi-métalliques avec des polarisations en spin magnétique de 100%, et semble d'être des bons candidats pour les applications au l'industrie de la Spintronique (où la chaîne de spin-down est métallique tandis que la chaîne de spin-up est semi-conductrice).