

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Etude de la structure électronique et du magnétisme des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)
--

Présenté par

M^{lle}. KABACHE Hanane

Soutenu le :

Devant le Jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BELACHE	Boukhalfa	Physique	Président
BOUFALA	Khaled	Physique	Examineur
HOUARI	Abdeslam	Physique	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Je remercie tout d'abord le dieu tout puissant « Allah » ; que nul ne peut se faire sans son désir ; de m'avoir guidé vers le droit chemin.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur le professeur **A. HOUARI**, d'avoir accepté d'être mon encadreur qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail de recherche.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury ; **M. Y. KASRI** ; pour avoir acceptée de présider ce jury. **M. K. BOUFALA** et **M. B. BELLACHE** ; pour avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.

Aussi, je remercie ma famille et tout particulièrement mes parents, mes frères et sœurs, qui m'ont toujours soutenu.

Finalement, je voudrais remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, en particulier mes amis.

MERCI A TOUS

Table des matières

Table des matières

Remerciements.

Table des matières.

Introduction générale.

Chapitre I : Propriétés de ZnS pur et dopé.

I.1	Introduction	2
I.2	Propriétés du semi-conducteur ZnS à l'état pur	2
I.2.1	Propriétés du sulfure de zinc (ZnS) :	2
I.2.2	Synthèse des couches minces de semi-conducteur (ZnS) :	3
I.3	Les propriétés de ZnS dopé avec des éléments de transition	5
I.3.1	Introduction	5
I.3.2	Type des semi-conducteurs extrinsèque :	5
I.3.3	Le gap des semi-conducteurs :	5
I.3.4	Le dopage d'un semi-conducteur avec les métaux de transition.....	6
I.3.5	Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :	6
I.3.6	La spintronique (l'électronique de spin) :	7

Chapitre II : Calcul ab-initio et DFT

II.1	Introduction :	10
II.2	La résolution de l'équation de Schrödinger :	10
II.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer :	11
II.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	12
II.2.3	Equations de Kohn et Sham :	13
II.2.4	Approximation de la densité locale (LDA) :	17
II.2.5	Méthode LSDA :	18

II.2.6	Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	18
II.3	La méthode PAW (Projector Augmented Wave) :	19
II.3.1	Principe de la méthode PAW :	20

Chapitre □ : Résultats et discussions

Table des matières

III.1	Introduction :	23
III.2	Calcul numérique sur ZnS pur :	23
III.2.1	Calcul du paramètre de maille du ZnS :	23
III.2.2	Calcul de la densité d'états électronique :	24
III.3	La substitution magnétique de ZnS :	25
III.3.1	Taux de substitution élevé (25%) : cas de $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S_1$:	25
III.3.2	Dopage intermédiaire (12.5%) : cas de $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$:	26
III.3.3	Dopage faible (<10%) : cas de $Zn_{0.916}Mn_{0.083}S_1$:	28
III.4	Conclusion :	29
Conclusion générale		31
Références bibliographiques.....		33
Résumé		

Introduction générale

Un développement technologique remarquable dans le domaine de stockage d'informations a révolutionné ces dernières années. Par exemple, une nouvelle architecture de tête du lecteur de disque dur dans des capacités pouvant atteindre des Téra octet, les transistors à effet de champs, les MRAM (Magnetic Random Acces Memory) qui utilise des jonctions magnétiques tunnels.

Dans toutes ces nouvelles technologies l'information n'est plus stockée sous forme de charge électrique mais sous forme de moment magnétique ou on remarque une utilité primordiale de spin des électrons grâce ou développement de domaine de la spintronique.

Les progrès réalisés dans le domaine de la spintronique dépendent principalement de deux familles de matériau. La première, est celle des terres rares en raison de la présence des orbitales partiellement remplis « 4f » qui sont responsables du magnétisme.

La deuxième famille est celle des semi-conducteurs magnétiques diluée (DMS) qui sont considérés comme des matériaux prometteurs pour les applications de spintronique en raison de leurs propriétés optiques remarquables et la combinaison unique de caractère magnétique et semi-conducteurs.

Le caractère magnétique des DMS est un résultat de l'insertion d'atomes qui portent un moment magnétique dans un réseau hôte semi-conducteur, les atomes insérés sont souvent des métaux de transition qui porte un moment magnétique due à la couche « 3d » partiellement remplie, et parmi les métaux de transition les plus utilisés on trouve le manganèse « Mn » qui est caractérisé par une polarisation de spin importante à l'échelle de l'atome.

Les semi-conducteurs utilisés comme DMS sont généralement de la famille II-VI ou bien V-III. Un membre intéressant de la famille des SC II-VI est le sulfure de zinc «ZnS», qui est utilisé souvent comme un composé optoélectronique grâce à ses caractéristiques optique intéressantes, notamment une large bande interdite directe.

Donc, ce travail consiste à déterminer les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques de sulfure de zinc. Pour cela on a suivie l'organisation suivante :

1. Le premier chapitre est consacré à présenter une revue générale sur les propriétés physique de sulfure de zinc ZnS pur et dopé.
2. Dans le deuxième chapitre nous rappelons les principes de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT), que nous utilisons pour étudier certaines propriétés structurales, magnétiques et électroniques de notre composé.
3. Les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux constituent l'objectif du troisième chapitre.

Finalement nous terminons par une conclusion générale qui résume les résultats de ce travail.

Chapitre I

Propriétés de ZnS pur et dopé

I.1 Introduction

Le sulfure de zinc a fait l'objet de plusieurs études en tant que semi-conducteur à large bande interdite, il s'agit de l'un des matériaux les plus anciens et probablement les plus importants de l'industrie électronique avec une large gamme d'applications. Dans ce premier chapitre nous allons citer quelques propriétés de sulfure de zinc (ZnS) qui est l'objectif de notre étude. Ce matériau est composé de zinc (élément de la colonne II) et de soufre (élément de la colonne VI), nous allons principalement décrire dans ce chapitre les propriétés structurales, mécaniques, électriques et magnétique de ce semi-conducteur à l'état pur, puis pour le cas dopé.

I.2 Propriétés du semi-conducteur ZnS à l'état pur

I.2.1 Propriétés du sulfure de zinc (ZnS) :

Le sulfure de zinc est un semi-conducteur II-VI, constitué par l'association d'un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI de tableau périodique, la liaison de Zn-S résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomique est une liaison **essentiellement** covalente. Le ZnS se cristallise soit dans la structure cubique appelée aussi Sphalérite ou bien hexagonale (wurtzite). Dans la première, ce composé est caractérisé par un gap direct de largeur ~ 3.65 eV [1], comme il est présenté dans la Figure (I.1).

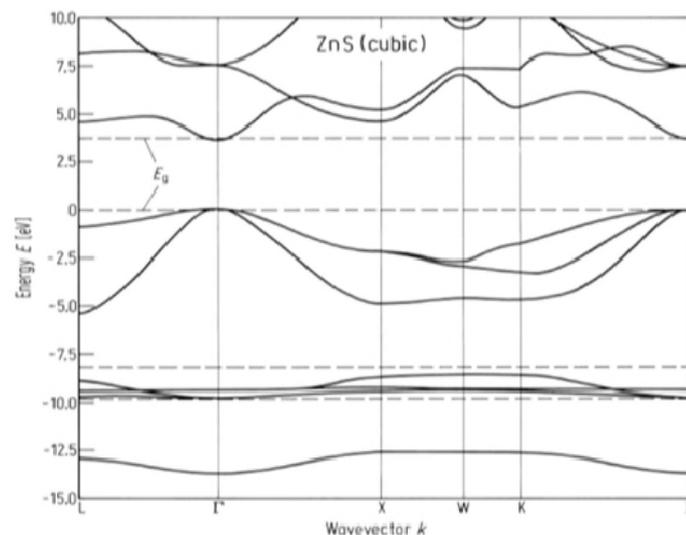


Figure I. 1 : la structure de bande de ZnS pur [2]. (E_g : désigne la bande interdite).

Il se compose de deux réseaux cubiques faces centrés de paramètre de maille ($a=5,40\text{\AA}$ [3]) formées des atomes Zn et S décalés, l'un de l'autre avec un quart de la diagonale, ayant un taux de remplissage de 0,34 %.

La maille conventionnelle cubique contiens quatre atomes de Zn dont les coordonnées (0 0 0) (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) et quatre atome de soufre dans 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).

Or que la structure wurtsite est constitué d'un réseau hexagonale de paramètre $a=b=3,823\text{\AA}$ et $c=5,206\text{\AA}$ [2]. La maille élémentaire est constituée de deux atomes de zinc occupent les sites (0 0 0) ($\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$) et deux atomes de soufre occupent les sites (0 0 u) et ($\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}+u$) avec $u= \frac{3}{8}$.

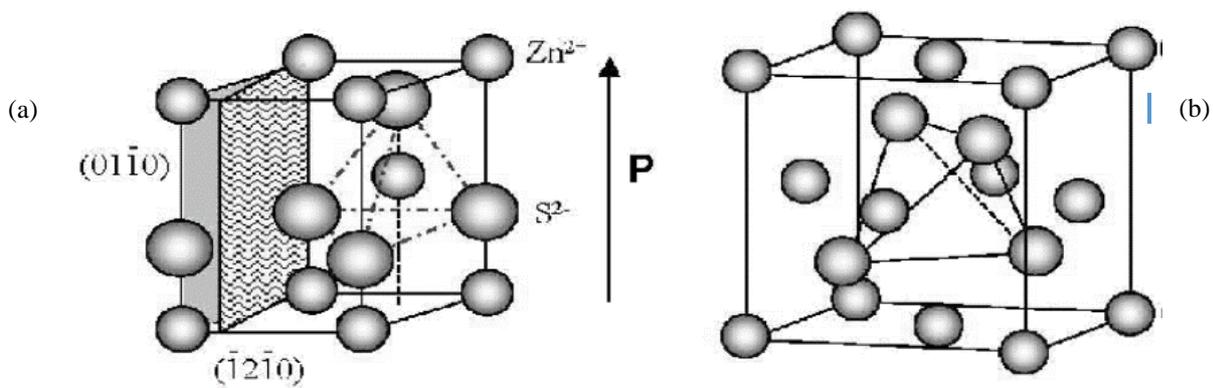


Figure I. 2 : les deux structures de ZnS. [4]

(a) la structure hexagonale (wurtzite) de ZnS. (b) la structure zinc blende (sphalerite) de ZnS

Donc, le ZnS peut cristalliser dans les deux structures : cubique sphalerite ou la structure hexagonale, mais la forme la plus stable du ZnS massif est la structure cubique sphalérite [5]. Le ZnS massif subie une transformation de phase, de la structure sphalérite vers la wurtzite a une température de $T=1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Cependant, pour le cas des nanoparticules, il est possible d'obtenir les deux structures.

I.2.2 Synthèse des couches minces de semi-conducteur (ZnS) :

Les méthodes d'élaboration des couches minces peuvent être classées en deux catégories. La première est la méthode physique qui inclue l'ablation laser(PLD) et la pulvérisation cathodique. La deuxième est la méthode chimique qui utilise la technique sol-gel, spray pyrolyse et CBD (permettant d'obtenir les meilleures performances électroniques).

D'autres propriétés de ZnS sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I. 1 : les propriétés de ZnS à l'état pur.

		Expérimentale	Théorique
Propriétés mécaniques	Résistance à la flexion (GPa)	$9.16 \cdot 10^{-2}$	0.1
	Module d'élasticité(GPa)	74.9	74
	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	7.4	7.4
	Dureté (Kg/mm^2)	202	230
	Module de cisaillement (indique la stabilité de cristal)	$\sim 45.5 \text{ GPa}$	-
Propriété Optiques	<ul style="list-style-type: none"> • Transparence optique dans le visible au proche IR [6]. • Le seul fondamental d'absorption de ZnS situant dans l'ultraviolet. <ul style="list-style-type: none"> • Indice de réfraction élevée ($n=2.35$). <ul style="list-style-type: none"> • $E_g = 3,65 \text{ eV}$. • ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm. • Possible de trouver quelques absorptions entre 400 et 440 nm. 		
Propriétés électriques et électroniques	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-conducteur de type n. • Le coefficient piézoélectrique moyen : $5 \cdot 10^{-5} \text{ ucb}/\text{cm}^2(77\text{K}-400\text{K})$. • Energie de liaison élevée (34 meV) [7]. <ul style="list-style-type: none"> • Rayon de Bohr (2,2 nm) [8]. • Constante diélectrique : $\epsilon_r=9.6$ [9]. <ul style="list-style-type: none"> • Mobilité : $230 \text{ cm}^2/\text{V s}$. • Conductivité : $1.38 \cdot 10^{-6}(1/\Omega \text{ cm})$. • Résistivité : $10^{13} \Omega \text{ cm}$ [10]. • Affinité électrique : 3.9 eV. 		

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la valeur de gap soit on suivant des techniques expérimentales ou des méthodes théoriques, tout ça pour se rapprocher de la valeur exacte de l'énergie de gap. Le **Tableau I. 2** résume quelques travaux avec des méthodes théoriques et des résultats expérimentaux.

Tableau I. 2 : les valeurs des bandes interdites obtenues par les méthodes LDA, GGA, GGA-EV Pour ZnS [11].

La méthode	LDA	GGA	GGA-PBE [13]	GGA-WC [13]	GGA-EV	Expérimentale
Eg (eV)	1.85 [11]	2.1 [11]	1.781	1.834	3.27 [11]	3.68
	2.37 [12]	-	3.144	3.326	-	3.82 [14]
	1.885 [13]	-	3.603	3.144	-	-

I.3 Les propriétés de ZnS dopé avec des éléments de transition

I.3.1 Introduction

Un semi-conducteur peut être soit pur (non dopé) auquel cas il est dit « intrinsèque » soit dopé par des impuretés auquel cas il est dit « extrinsèque ».

Le dopage est une technique qui permet d'augmenter la quantité de trous ou d'électrons d'un semi-conducteur en substituant une très faible quantité de ses atomes avec d'autres atomes d'une autre espèce.

Donc pour avoir un semi-conducteur extrinsèque on substitue des atomes possédant un ou plusieurs électrons de moins (un ou plusieurs trous de plus), pour donner lieu à un dopage de type P. Dans ce cas, on favorise la conduction du courant par les trous. Inversement, si on ajoute des atomes ayant un ou plusieurs électrons de plus, on parle de dopage de type n. Dans ce cas, la conduction électrique se fera principalement par les électrons. Il existe donc deux types de semi-conducteurs extrinsèques.

I.3.2 Type des semi-conducteurs extrinsèques :

I.3.2.1 Type n :

Les impuretés sont des atomes pentavalents pour avoir un électron faiblement lié qui peut participer à la conduction par effet de l'agitation thermique. L'atome d'impureté associé à un niveau donneur est situé juste en dessous de la bande de conduction.

I.3.2.2 Type p :

Dans ce cas le dopage se fait par des éléments trivalents ; cette atome ne peut former que trois liaisons, ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond à un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur.

I.3.3 Le gap des semi-conducteurs :

I.3.3.1 Semi-conducteurs à gap direct :

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à un vecteur d'onde \vec{k} sur le diagramme d'énergie $E(\vec{k})$, c'est le cas de ZnS telle que le maximum de la bande de valence et le

minimum de la bande conduction se situent au centre de la zone de Brillouin (Γ), avec une bande interdite étendue.

I.3.3.2 Semi-conducteurs à gap indirect.

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} sur la structure de bandes d'énergie.

I.3.4 Le dopage d'un semi-conducteur avec les métaux de transition

Les métaux de transition sont les éléments chimiques dont les atomes une sous-couche électronique d incomplète (selon la définition de l'IUPAC). On peut citer par exemple le manganèse qui possède la configuration suivante ; $[\text{Mn}] = [\text{Ar}] 3d^5 4s^2$.

Le dopage d'un semi-conducteur avec des ions de métaux de transition portant un moment magnétique, susceptible de lui conférer des propriétés magnétiques. En conservant le caractère semi-conducteur, la manipulation de l'état du spin des porteurs ainsi que leur densité, par l'intermédiaire de champ magnétiques ou/et électriques, peut donner lieu à un semi-conducteur magnétique.

I.3.5 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les DMS ont commencé à voir le jour dans les années 70. Ce sont des semi-conducteurs dans lesquels est réalisé un dopage substitutionnel très faible (au maximum $< 5\%$) et très souvent à base de chrome (Cr), de manganèse (Mn), de fer (Fe) ou de cobalt (Co) car ils possèdent un spin total élevé. Les porteurs de charges du semi-conducteur assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés [15]. C'est un mécanisme qui existe dans les métaux magnétiques ; mais les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à maintenant sont bien inférieures à la température ambiante.

Les recherches actuelles portent sur deux axes : d'une part, augmenter la température de Curie en améliorant la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant des matériaux plus favorables ; d'autre part, apprendre à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

I.3.6 La spintronique (l'électronique de spin) :

La première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique (c'est-à-dire le transport de charge) était en 1988 où l'équipe d'Albert Fert en France [16] et de Peter Grunberg en Allemagne [17] ont découvert la magnétorésistance géante pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence d'abord, suggérée par Mott en 1936 a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60.

Donc elle est définie par l'utilisation et la manipulation du moment magnétique des électrons, en plus de leurs charges pour traiter les données et coder l'information ou le spin d'électrons est utilisé comme facteur discriminant porteurs électrique.

I.3.6.1 Les quatre principes de base de la spintronique

I.3.6.1.1 Le premier principe (L'asymétrie de spin des porteurs du courant) :

Dans un matériau non magnétique, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même. Par contre dans un matériau magnétique, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent, et c'est justement cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul [18].

I.3.6.1.2 Le deuxième principe (l'approximation de Mott) :

Dans un métal, le mouvement des électrons est freiné par la diffusion due aux impuretés du réseau, aux défauts (dislocations, joints de grain, ...) et aux excitations collectives (phonons, magnons) : c'est l'origine de la résistance électrique. En première approximation, lors des collisions et autres diffusions subies par les électrons, la probabilité de diffusion avec retournement du spin est négligeable. En d'autres termes, le spin des électrons est, en première approximation, conservé. On peut donc considérer que les deux populations électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle [18].

I.3.6.1.3 Le troisième principe (la diffusion dépendant du spin) :

Tout phénomène de diffusion nécessitant un état final dans lequel la particule peut être diffusée, on comprend tout de suite que dans un métal magnétique, puisque le nombre d'électrons (et donc la densité d'états vides) est différent pour les électrons de spin up et de

spin down, la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down) [18].

I.3.6.1.4 Le quatrième principe (l'effet d'accumulation de spin) :

Lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, un désaccord apparaît à l'interface puisque le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent dans le métal magnétique alors qu'il est identique dans le métal non magnétique. Le système doit donc passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. La faible probabilité des diffusions avec renversement du spin, conduit à une longueur de transition, appelée longueur de diffusion de spin [18].

Tableau I. 3 : les propriétés de ZnS dopé par différents éléments de transition.

L'élément	Les propriétés
Zn S : Fe	<ul style="list-style-type: none"> • à température ambiante ZnS : Fe est stable à l'état Ferromagnétique [19] • il présente une semi- métallicité [19] • la constante de réseau (a) augmente lors de l'augmentation de la concentration en Fe. • $T_c = 270$ K [20]
Zn S : Cr	<ul style="list-style-type: none"> • semi-métal à température ambiante • formation d'une bande intermédiaire partiellement remplie pour l'alignement de spin FM et AFM
Zn S : Ni	<ul style="list-style-type: none"> • la constante de réseau du ZnS dopé au Ni les nanoparticules diminuent avec l'augmentation de la teneur en Ni⁺². • semi-métal à température ambiante • la bande interdite augmente légèrement avec la concentration de dopage
Zn S : Mn	<ul style="list-style-type: none"> • émission de lumière avec différentes couleurs [21][22] • l'un des meilleurs matériaux électroluminescent utilisé et sa synthèse et ses propriétés ont été largement étudiés [21],[22], [23] • il garde le caractère semi-conducteur après dopage [24] • ferromagnétiques et polarisés à 100% • maximum intensité pour $\lambda = 590$ nm
Zn S : Co	<ul style="list-style-type: none"> • il garde le caractère semi-conducteur après dopage [25] • Le bord d'absorption à 315 nm affecté au bord de la bande d'absorption caractéristique des nanoparticules de Zn S, est décalé en bleu par rapport à Zn S • les échantillons Zn S:Co ont un écart de bande d'énergie directe et la bande l'écart est passé de 3,95 à 4,05 eV avec l'augmentation de la concentration de Co.

Chapitre II

Calcul ab-initio et DFT

II.1 Introduction :

L'étude d'un système quantique (matériau) formé de N particule pour prédire ces propriétés requiert la résolution de l'équation de Schrödinger (indépendante de temps) du système ; c'est à dire déterminer l'énergie totale (E) et la fonction d'onde totale Ψ de ce système. Cette résolution n'est pas facile avec les méthodes analytique ou semi-empirique, ce qui nécessite l'utilisation d'un calcul s'appuyant sur des méthodes numériques.

Le calcul ab-initio inclut différentes méthodes telle que ; la méthode de Hartree-Fok ou l'énergie de système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , et la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT que nous allons décrire dans cette section.

On utilise les unités atomiques pour les équations de la mécanique quantique, c'est à dire : $\hbar = e = m_e = 1$, ce qui donne des énergies en Hartree. Avec : $1\text{Ha} = 27.2116 \text{ eV}$

D'une manière générale, un calcul ab-initio pour un matériau peut comporter plusieurs étapes :

- Optimisation de la géométrie de la structure.
- Détermination de la densité d'états total et partiel.
- Calcul de la structure de bande.

II.2 La résolution de l'équation de Schrödinger :

L'information complète sur les propriétés physique et le comportement du système est contenue dans la fonction d'onde Ψ des ($M_{\text{noy}} + N_{\text{elec}}$) particules, qui est la solution de l'équation de Schrödinger multiélectroniques indépendante de temps.

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = \hat{E}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (2.1)$$

Avec l'opérateur Hamiltonien \hat{H} donné par :

$$\hat{H} = T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{elec-elec}} + V_{\text{noy-elec}} + T_{\text{elec}} \quad (2.2)$$

T_{noy} est l'énergie cinétique des N_{noy} noyaux avec :

$$T_{\text{noy}} = - \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{2m_I}$$

$V_{noy-noy}$ est l'interaction coulombienne répulsive entre les noyaux telle que :

$$V_{noy-noy} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

$V_{noy-elec}$ Interaction coulombienne attractive entre les noyaux et les électrons donnée par :

$$V_{noy-elec} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$$

$V_{elec-elec}$ Interaction coulombienne répulsive entre les électrons avec :

$$V_{elec-elec} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

T_{elec} Energie cinétique de N_{elec} donnée par :

$$T_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2}$$

Avec : $\{r_{i,j}\}$ et $\{R_{I,J}\}$: Les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux respectivement.

D'une manière générale, on cherche à résoudre un système quantique formé de ($M_{noy} + N_{elec}$) particules en interaction coulombienne. Généralement, il y a plusieurs fonctions propres acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-dire le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (2.1) reste impossible analytiquement comme il a déclaré Dirac.

Donc, dans le but de déterminer l'état fondamental de ce système quantique plusieurs approximations ont été introduites.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Le premier niveau d'approximation pour résoudre l'équation (2.1) est proposé par de Born et Oppenheimer (1926) [26] basé sur la différence de masse entre les électrons et les noyaux ; qui implique que le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé (les noyaux sont considérés comme figés). Alors, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [27]. Cette approche

conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [28].

Dans ce cas on peut écrire la fonction de système sous forme de produit de deux fonctions

$$\Psi[R_i, r_i] = \Psi_e[R_i, r_i] \times \Phi_N[R_i] \quad (2.3)$$

L'équation de Schrödinger est donc reformulée de la manière suivante :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.4)$$

Avec :

$$\hat{H}_e = T_{elec} + V_{elec-elec} + V_{ext} \quad (2.5)$$

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i)$$

v_{ext} : est le potentiel externe agissant sur chacun des électrons ($i = 1 \dots N$), avec :

$$v_{ext} = \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.4). Les premières sont celles de Hartree-Fock, ces méthodes sont très utilisées pour traiter des atomes et des molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et plus puissante.

II.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être déterminée en utilisant une observable physique qui est la densité électronique $\rho(r)$.

Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité sont : L.H. Thomas(1927), E. Fermi(1927,1928) et P. A .Dirac(1930). Sur la base du modèle du gaz d'électrons de Fermi. Mais, le début de la DFT était en 1964 avec les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn ou ils ont démontrés que l'énergie d'un système, dans son état fondamental, est complètement et uniquement déterminée par sa densité électronique au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.2.1 Le premier théorème de Hohenberget-Kohn :

Dans le cas d'un système d'électrons en interaction avec un potentiel externe V_{ext} ce même potentiel est déterminé (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental ρ .

$$E = E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T_{elec} + v_{elec-elec} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

La densité électronique de l'état fondamental ρ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système en interaction avec un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{H,K}[\rho]$, avec $F_{H,K}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

Dans ce cas l'énergie électronique est :

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(r) \rho(r) dr^3 \quad (2.8)$$

II.2.2 Deuxième théorème de Hohenberert-Kohn :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons pour un V_{ext} donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $\rho(r)$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte [29].

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} \right]_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.9)$$

La fonctionnelle $F_{H,K}[\rho(r)]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{H,K}[\rho(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$.

II.2.3 Equations de Kohn et Sham :

Les théorèmes de Hohnberg et Kohn ne donnent pas une forme analytique connue permettent de relier l'énergie à la densité électronique. C'est pour cette raison que Kohn et Sham ont transformé le système décrivant N_{elec} électrons interagissant entre eux en un système de N_{elec} fermions non interagissant de même densité électronique, ce qui revient à passer d'un problème contenant une fonction d'onde de N_{elec} électrons à N_{elec} fonctions d'onde mono-électronique. C-à-dire, l'idée de base de cette approximation consiste à

considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est non-corrélé. Donc la relation (2.1) et réécrite sous la forme suivante :

$$H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (2.10)$$

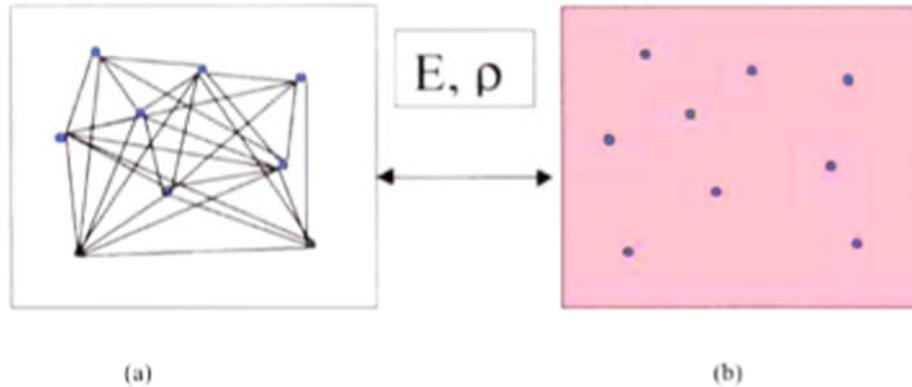


Figure II. 1 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

On va donc traiter le problème comme si les particules étaient indépendantes en utilisant à la place du potentiel réel à N_{elec} électrons, un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ pour chaque corps, qui inclut les effets dus à l'interaction des ($N_{\text{elec}}-1$) autres électrons avec (ρ) du système effectif est la même que (ρ) de système réel. Dans cet état dit « état de Kohn-Sham », l'expression de F_{HK} est inconnue, et pour résoudre ce problème Kohn et sham ont proposé le modèle de séparation suivant :

- D'une part on a :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \quad (2.11)$$

Avec T_s : énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \Phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(r) dr \quad (2.12)$$

f_i : nombre d'occupation des orbitales

- D'autre part :

$$V_{\text{elec-elec}}[\rho(r)] = V_{\text{Har}}[\rho(r)] + V_{\text{elec-elec}}[\rho(r)] - V_{\text{Har}}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

Avec $V_{\text{Har}}[\rho(r)]$: Un potentiel d'interaction coulombienne classique d'une distribution de charge (appelé : potentiel de Hartree).

$$V_{Har}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.14)$$

Donc :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_{Har}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]. \quad (2.15)$$

Avec

L'énergie d'échange-corrélation donnée par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{elec-elec}[\rho(r)] - V_{har}[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (2.16)$$

En remplaçant dans l'équation (2.8) la formule de l'énergie est donnée par :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_{Har}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int v_{ext} \rho(r) dr^3 \quad (2.17)$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation qui exprime toute l'information (l'énergie) manquante du système réel, en dehors de l'interaction coulombienne classique et l'énergie cinétique dans un système non-interactif.

II.2.3.1 Le calcul du potentiel effectif de Kohn- Sham :

Un potentiel effectif V_{eff} peut être déduit à partir d'une minimisation de l'énergie totale, par rapport à la densité de charge :

$$\frac{dE[\rho(r)]}{d\rho(r)} = 0$$

Donc :

$$\frac{d}{d\rho} (T_s[\rho]) + v_{Har}(r) + v_{ext}(r) + v_{xc}(r) = 0 \quad (2.18)$$

Avec :

$$v_{eff} = v_{Har}(r) + v_{ext}(r) + v_{xc}(r) \quad (2.19)$$

v_{xc} : Le potentiel d'échange-corrélation.

$$v_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}(\rho)}{d\rho(r)}$$

v_{ext} : Le potentiel externe généré par les noyaux agissant sur chaque électron.

v_{ind} : Le terme de potentiel classique qui est le terme de Hartree.

$$v_{Har} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.20)$$

Donc l'équation de Schrödinger mono-électronique déduite d'une minimisation par rapport à ϕ_i^{KS} écrit sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(r)\right] \phi_i^{KS}(r) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (2.21)$$

Avec :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{elec}} |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.22)$$

Les trois équations (2.19) (2.21) et (2.22) dite de Kohn et Sham se résolvent de manière auto cohérente, telle que ; on choisit une densité électronique $\rho(r)$ avec laquelle on calcule le potentiel qui lui permet de trouver les états de Kohn- Sham ϕ_i^{KS} et ses énergie propre ϵ_i qui donnent finalement une nouvelle densité électronique qui est de nouveau injectée dans le potentiel, jusqu'à ce que la densité de charge (ou l'énergie) converge. C-à-dire ; il n'ya plus de variation supérieure à un certaine critère de convergence fixe.

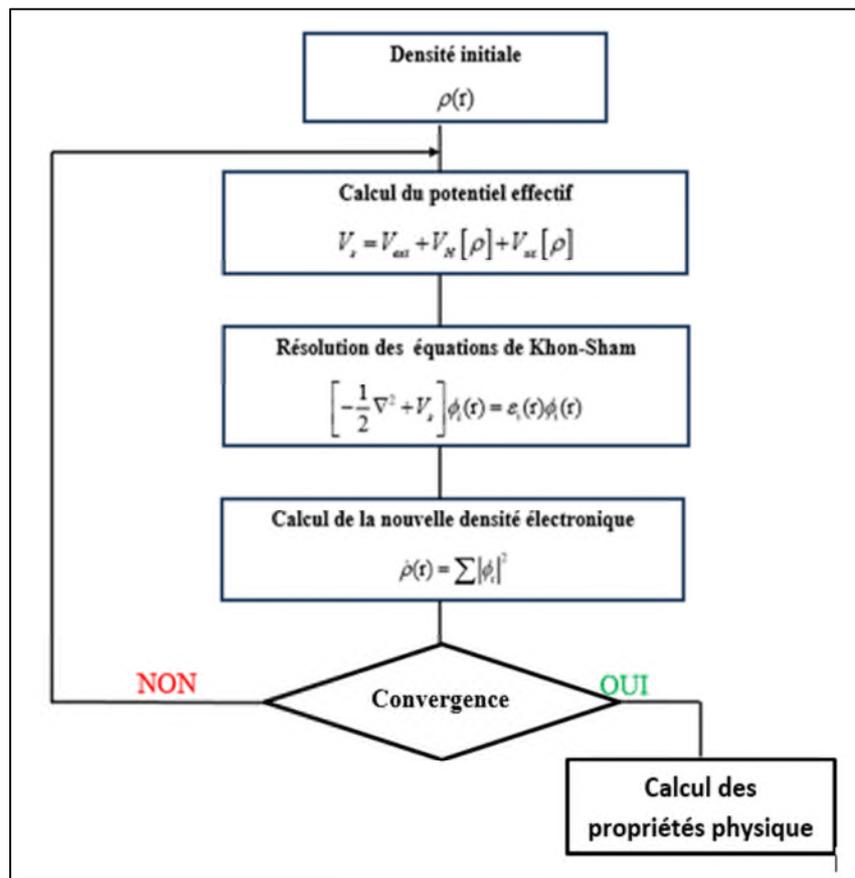


Figure II. 2 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le système de Kohn-Sham serait exact si le terme d'échange-corrélation était connu. Le calcul de l'é

II.2.4 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [30].

L'approximation de la densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène (réel) comme localement homogène ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur locale de $\rho(r)$. Donc, l'hypothèse est que les solides peuvent être traités localement comme un gaz d'électrons homogène sur des petits volumes, d'une manière où la densité est une fonction variant très lentement. Ensuite, On intègre les énergies d'échange-corrélation de tous ces volumes sur le volume total, et on obtient alors une approximation de E_{xc} totale. Cela se traduit mathématiquement de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (2.23)$$

Avec E_{xc} peut être décrite comme une somme des deux termes suivants :

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Et ε_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $[\rho(r)]$.

E_x est Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac, [44] est connu exactement [Dans le cas de gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal [31]).]. Donc, le terme échange est connue analytiquement [32] et calculer par P.A.M.Dirac [33]. Or que la partie corrélation a été évaluée par simulation Monte-Carlo [34], il existe plusieurs modèles de paramétrisation, pour l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} d'un gaz homogène d'électrons, qui mène à des résultats très similaires, comme par exemple celles de Ceperley-Alder [35], Perdew-Wang [36]... etc. la partie d'échange est donnée par :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

II.2.4.1 Succès et limites de la LDA :

La LDA est une bonne approximation :

- Elle permet de décrire avec précision les différentes propriétés, mécaniques comme la constante de compressibilité et les constantes élastiques, et encore d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable et aussi l'énergie de liaison.

- La LDA sous-estime en général les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion.
- Le principal désavantage de la LDA est le traitement des Systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.
- Les principales limites de LDA a une mauvaise description des liaisons hydrogènes, et les bandes interdites dans les semi-conducteurs sont toujours largement sous évaluées.
- L'approximation locale de la densité donne des résultats équivalents à un calcul Hartree-Fock, pour un temps de calcul beaucoup moins grand. C'est l'un des grands succès de la DFT de ces vingt dernières années.
- L'approximation LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

II.2.5 Méthode LSDA :

Dans un cas plus général, où les densités ne sont pas équivalente par rapport au spin, la méthode LDA a été étendue à la LSDA (Local Spin Density Approximation) dans laquelle les densités de spin sont prises en compte.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d(r) \quad (2.25)$$

Khon et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin up et down, et $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up et down.

II.2.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le système réel n'étant pas homogène, la LDA a tout de même des limites importantes, c'est une approximation locale. Il faut donc essayer de trouver un moyen d'avoir une approximation pour prendre en compte au moins localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

Cependant l'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance, la LDA présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de fonctions oscillantes

sans justifications physiques. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel se révèle être la base de l'approximation GGA.

L'approximation GGA apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, l'énergie d'échange- corrélation ne dépend que de la densité $[\rho(r)]$ alors que dans l'approximation GGA, l'énergie s'exprime en fonction de la densité électronique et de son gradient.

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r) \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (2.26)$$

$f_{xc}[\rho(r) \nabla \rho(r)]$: La fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe de nombreuses para-métrisations de la fonction f_{xc} en GGA. La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), ce qui justifie l'utilisation de cette approximation durant nos études (dans le chapitre □).

II.2.6.1 Les avantages de la GGA :

- Favorise les inhomogénéités.
- Améliore la description des systèmes faiblement liés.
- Améliore la stabilité relative entre phase.
- Paramètre de mailles surestimés (jusqu'à 3%), longueurs de la liaison 1% plus grande.
- Permis d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion et les modules de compressibilité.
- Améliore l'énergie de gap par rapport à la LDA.

II.3 La méthode PAW (Projector Augmented Wave) :

Le développement des fonctions d'onde en ondes planes rend difficile le traitement des fortes oscillations de la fonction d'onde près du noyau atomique. Différentes approches ont été développées dans le but de résoudre ce problème.

D'une part, les méthodes dites : d'onde augmentée consistent à séparer la fonction d'onde en deux parties. Dans une sphère située autour du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement et est développée sur une base de fonctions localisées. En dehors de la sphère, la

fonction d'onde est plus lisse et est développée sur une base d'ondes planes. Ou d'ondes sphériques.

D'autre part, les méthodes pseudo potentiels consistent à remplacer le potentiel coulombien des noyaux, ainsi que les électrons de cœur par un potentiel fictif ionique (un pseudo potentiel) agissant sur les électrons de valence. La fonction d'onde exacte devient alors une pseudo fonction d'onde sans oscillation qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes.

La méthode du projecteur de l'onde augmentée (Projector Augmented Wave, PAW) est une méthode qui combine la simplicité du formalisme des méthodes pseudo potentiels avec la précision des méthodes de l'onde augmentée. C'est cette méthode qui a été utilisée dans ce travail et nous la présentons donc en détails.

II.3.1 Principe de la méthode PAW :

Introduite par Peter Blochl en 1994 [3], consiste à séparer la fonction d'onde exacte en deux parties :

- La première partie est dans une sphère Ω_R située autour du noyau, appelée sphère PAW.
- En dehors de la sphère, la fonction d'onde est développée sur une base d'ondes planes.

Cependant, les fortes oscillations de la fonction d'onde réelle près du noyau atomique rendent compliqué le traitement numérique. L'idée est alors d'utiliser une transformation linéaire qui relie la fonction d'onde réelle à une pseudo fonction d'onde, qui rend le traitement numérique plus simple. On relie la fonction d'onde de Kohn-Sham mono-électronique réelle à une pseudo fonction d'onde grâce à une transformation linéaire telle que :

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\bar{\psi}\rangle, \quad (2.27)$$

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R. \quad (2.28)$$

Dans l'équation (2.28), les $\hat{\mathcal{T}}_R$ sont des contributions locales, appelées corrections PAW, centrées sur un atome à la position R et qui n'ont d'action qu'à l'intérieur de la sphère PAW.

En dehors de la sphère PAW, l'équation (2.28) implique que la fonction d'onde réelle coïncide avec la pseudo fonction d'onde.

En combinant les équations (1.27) et (1.28), on obtient :

$$|\psi\rangle = (1 + \sum_R \hat{T}_R) |\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.29)$$

A l'intérieur des sphères PAW, les corrections sont ajoutées au pseudo fonction d'onde. $|\psi\rangle_{\Omega_R}$ et $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}$. Sont respectivement les expressions de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde à l'intérieur des sphères PAW. La fonction d'onde réelle est donc exprimée de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + |\psi\rangle_{\Omega_R} - |\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}. \quad (2.30)$$

Dans la sphère PAW :

$$|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad |\psi\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\phi_i\rangle c_i$$

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle c_i - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i. \quad (2.31)$$

L'équation (2.31) est l'équation maîtresse de la méthode PAW.

A l'extérieur des sphères PAW, les contributions locales (2^{em} et 3^{em} termes) s'annulent et la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde. A l'intérieur des sphères PAW, la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde à laquelle on ajoute une correction PAW locale. La fonction d'onde réelle est relativement lisse dans la région interatomique alors qu'elle oscille rapidement dans la région près du noyau. Elle est alors décomposée en la somme de la pseudo fonction d'onde, qui est lisse dans toutes les régions de l'espace, et des ondes partielles à l'intérieur des sphères PAW. Cependant, comme les contributions dans les sphères PAW ont déjà été prises en compte dans la pseudo fonction d'onde, il est nécessaire de les retrancher de la somme. Le dernier terme est donc un terme de double-comptage.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats issus de nos calculs. La première partie du chapitre consiste à étudier les propriétés structurale et électronique de ZnS pur. La seconde, consiste à étudier l'effet de la substitution de l'élément Mn sur les propriétés structurale, électronique et magnétique de Zn(Mn)S pour différentes concentrations de substitutions.

III.2 Calcul numérique sur ZnS pur :

Dans cette partie de travail, les propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur ZnS ont été étudiées, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, par la méthode PAW. Dans le cadre de la GGA.

Les calculs se feront en deux étapes :

Premièrement, nous allons déterminer à l'aide de GGA le paramètre de maille correspond au minimum de l'énergie dans la structure sphalérite de ZnS.

En deuxième lieu nous intéressons à la détermination de la densité d'états Électronique de ZnS pur.

III.2.1 Calcul du paramètre de maille du ZnS :

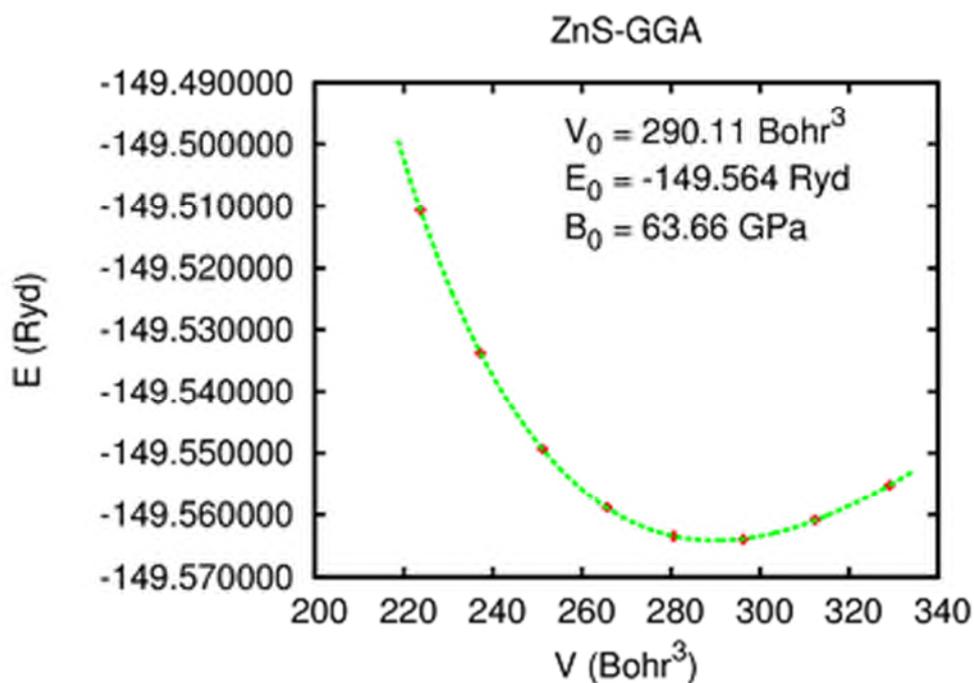


Figure III. 1 : La variation de l'énergie en fonction du volume de ZnS par GGA.

Dans cette partie nous allons déterminer le paramètre de maille du ZnS qui correspond au minimum de l'énergie (équilibre théorique). Les résultats sont présentés sur la **figure (III.1)**.

Les calculs montrent que le minimum de l'énergie correspond à ($a_0=5.55 \text{ \AA}$), ce qui est proche du paramètre de maille expérimentale ($a=5.40 \text{ \AA}$) [3]. Ceci est en bon accord avec les résultats de B. N. Brahmi *et al* [13] basé sur les méthodes : GGA-PBE et GGA-WC qui sont 5.5336 \AA et 5.4463 \AA respectivement.

Pour le coefficient de compressibilité obtenu, il est égale à $B_0 = 63.66 \text{ GPa}$, qui est proche de la valeur expérimentale (81.80 GPa) (cité par [13]), et (74.85 GPa) par la méthode GGA-PBE [13], et (76.90 GPa) [12].

On remarque que la GGA surestime légèrement le paramètre de réseau et le module de compressibilité.

III.2.2 Calcul de la densité d'états électronique :

Un calcul non magnétique nous a permis de déterminer les densités d'états en fonction de l'énergie. Les propriétés de la structure de bande de la **figure (I.1)** sont confirmées par le calcul de la densité d'état (DOS).

La **figure (III.2)** représente les densités d'états totale et partielle (PDOS) avec l'origine de l'énergie est fixé au niveau de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$).

La nature semi-conductrice de ZnS pur est obtenue avec une bande interdite directe de 1.72 eV , cette valeur est inférieure à la valeur expérimentale en raison de la sous-estimation de la DFT des énergies de gap. Cependant, il y a quelques méthodes et fonctionnelles qui peuvent aider à améliorer le calcul de la bande interdite, mais, la sous-estimation est toujours là.

La partie supérieure de la bande de valence est dominée par les états ($3p$) des atomes S, ce qui est expliqué par l'énergie faible de ses états tandis que la partie inférieure attribuée aux états ($3d$) de Zn qui sont plus liés dans le niveau d'énergie ($E \sim -7 \text{ eV}$). Avec une petite contribution des états ($4s$) pour Zn a environ -5 eV .

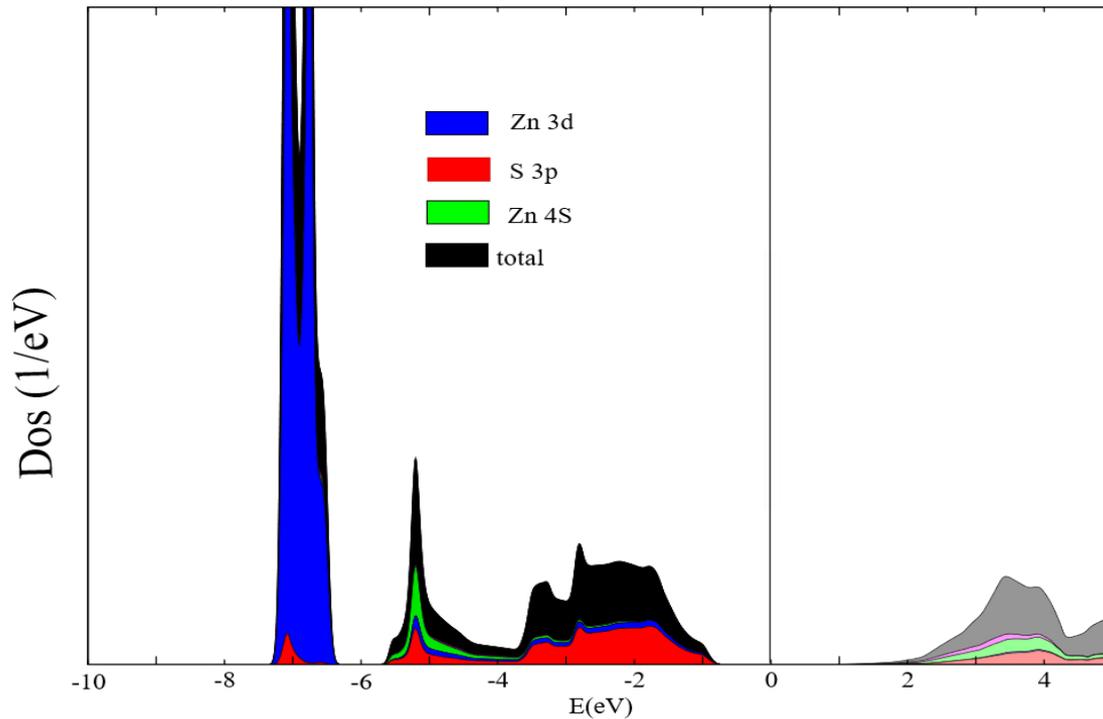


Figure III. 2 : Les densités d'états totale et partielle (PDOS) en fonction de l'énergie pour ZnS pur dans l'approximation GGA.

III.3 La substitution magnétique de ZnS :

Nous allons dans cette partie s'intéresser à l'évolution des propriétés structurales, électronique et magnétiques de ZnS après substitution de Mn (avec différents pourcentage).

III.3.1 Taux de substitution élevé (25%) : cas de $\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}_1$:

La variation de l'énergie en fonction du volume nous permet d'obtenir le paramètre de maille à l'équilibre ($a=5.60\text{\AA}$) correspond au minimum d'énergie. Cette valeur est légèrement supérieure à celle de ZnS pur.

Le calcul magnétique nous a permis de déterminer les densités d'états de spin up et de spin down en fonction de l'énergie. La **figure (III.3)** représente les densités d'états totale et partielle (PDOS) avec l'origine de l'énergie est fixé sur le niveau de Fermi ($E_F=0$ eV).

Le comportement semi-conducteur est conservé pour le canal de spin up et celui de spin down après substitution de Mn dans la matrice sulfure de zinc. La valeur de la bande interdite est aussi modifiée.

Une valeur de 1.42eV, pour cette dernière est observée pour le spin up et elle est de l'ordre de 2.37 eV pour le spin down. La figure (III.3) montre que les états 3d de Zn occupent les états profond de la bande de valence (dans la position entre -7 et -8 eV) avec une symétrie des densités d'états de spin up et down. Par contre, la partie supérieure de la bande de valence est dominée par les états 3p des atomes S et on remarque une asymétrie des densités partiel de S et Mn pour le spin up et down.

Les états 3d de Mn subissent une levée de dégénérescence due au champ cristallin de symétrie tétraédrique. Les états 3d de spin up sont pleinement occupés, mais les états de spin down sont nullement occupés. Cela se traduit par le moment magnétique porté par les atomes de Mn qui est égale à (4.460 μ B) avec un moment de 4.325 μ B pour les états 3d.

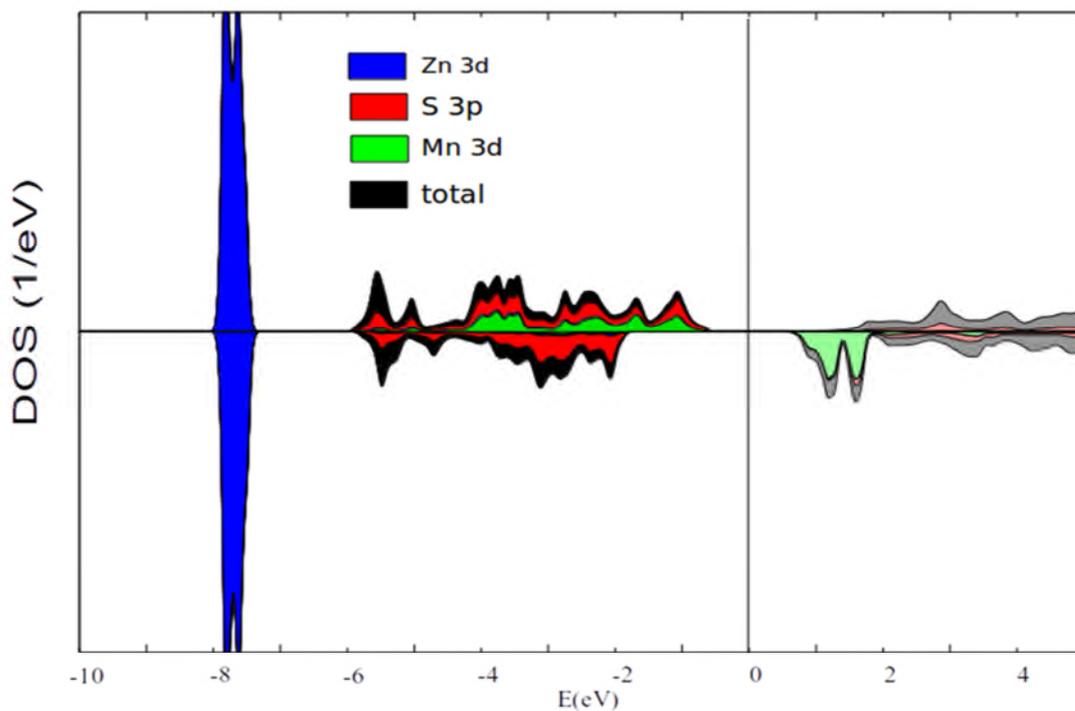


Figure III. 3 : la densité total (Dos) et partiel (PDos) de $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S_1$ en fonction de l'énergie.

III.3.2 Dopage intermédiaire (12.5%) : cas de $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$

La Figure (□.4) représente les densités d'états totale (Dos) et partielle (PDOS) pour $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$ avec l'origine des énergies est fixé sur le niveau de Fermi. Un calcul

magnétique nous a permis de déterminer les densités d'états de spin up et de spin down en fonction de l'énergie.

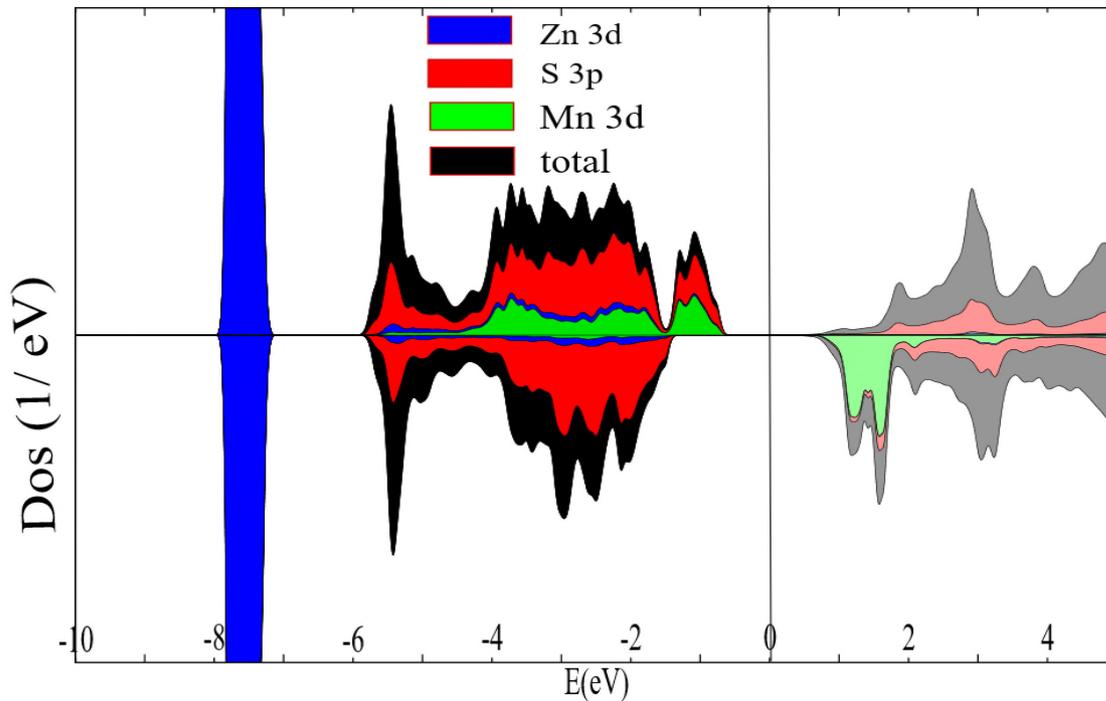


Figure III. 4 : la densité total (*Dos*) et partiel (*PDos*) de $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$ en fonction de l'énergie.

Une bande interdite de 0.88 eV est observée pour le spin up et elle est de l'ordre de 1.62 eV pour le spin down. Donc le caractère semi-conducteur de $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$ est confirmé.

En bas de la bande de valence nous remarquons une symétrie des densités d'état de spin up et de spin down. Nous remarquons également dans la répartition des densités d'état partielles une prédominance des orbitales 3d de Zn (entre -8 et -7 eV). En haut de la bande de valence entre -6 et -1 eV, nous remarquons une prédominance des orbitales 3p de S et une asymétrie des états 3d de Mn.

Ici aussi on remarque que les états 3d de spin up sont pleinement occupés, mais les états de spin down sont quasiment vides. Ce qui confirme la valeur du moment magnétique porté par les atomes de Mn qui est égale à (4.453 μ_B) avec un moment de 4.320 μ_B pour les états 3d.

III.3.3 Dopage faible (<10%) : cas de $\text{Zn}_{0.916}\text{Mn}_{0.083}\text{S}_1$:

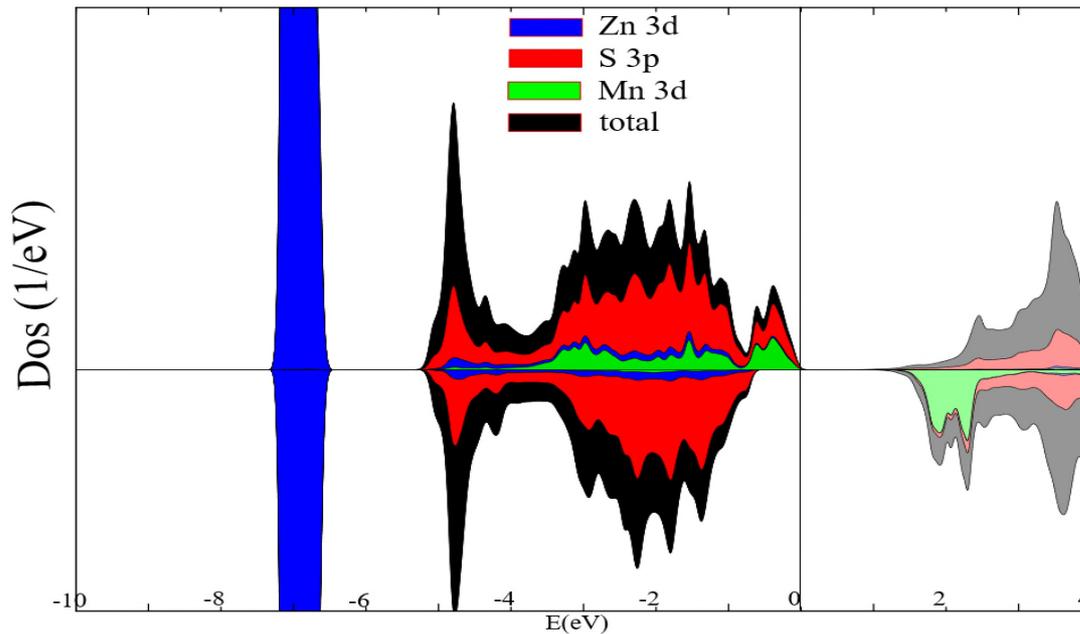


Figure III. 5 : la densité totale (*Dos*) et partiel (*PDos*) de $\text{Zn}_{0.916}\text{Mn}_{0.083}\text{S}_1$ en fonction de l'énergie.

La figure (□.5) représente la densité d'états totale (*Dos*) et partielle (*PDOS*) pour $\text{Zn}_{0.916}\text{Mn}_{0.083}\text{S}_1$ avec l'origine des énergies est fixé sur le niveau de Fermi.

La courbe nous révèle un aspect semi-métallique ; en remarque l'absence de gap pour les états de de spin up, et la présence d'un gap de 1.56 eV pour le spin down.

En bas de la bande de valence nous remarquons une symétrie des densités d'état de spin up et de spin down. Nous remarquons également dans la répartition des densités d'état partielles une prédominance des orbitales *3d* de Zn (entre -8 et -7 eV). En haut de la bande de valence entre -5 et 0 eV, nous remarquons une prédominance des orbitales *3p* de S et une asymétrie des états *3d* de Mn.

Comme les deux cas précédents, on remarque que les états *3d* de spin up sont pleinement occupés, mais les états de spin down sont nullement occupés. Ceci est en accord avec le moment magnétique porté par les atomes de Mn qui est égale à (4.441 μB) avec un moment de 4.307 μB pour les états *3d*.

III.4 Conclusion :

L'étude des propriétés magnétique et structurale de Zn(Mn)S nous a permis de déterminer le moment magnétique des états $3d$ de manganèse (correspond au caractère magnétique) caractérisé par une configuration haute-spin, telle que on remarque une décroissance de moment magnétique des états $3d$ qui égale à 4.325, 4.320 et 4.307 μB pour 0.25, 0.125 et 0.083 de Mn respectivement. Un caractère semi-conducteur a été remarqué pour le cas des substitutions à 25% et 12.5%, par contre le caractère semi métallique est un résultat de la substitution pour un taux <10%

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de $Zn_{(1-x)}Mn_xS$. La prédiction des comportements de ce matériau a été faite à l'aide du code CP-PAW, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de l'approximation GGA des effets d'échange-corrélation.

Nous avons d'abord porté notre attention sur le composé binaire ZnS pur de structure sphalérite pour caractériser les propriétés structurales et électroniques. Nous avons déterminé le paramètre de maille correspondant au minimum d'énergie et le module de compressibilité. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

Ensuite, nous avons présenté une étude de composé $Zn_{0.75}Mn_{0.25}S_1$ et de $Zn_{0.875}Mn_{0.125}S_1$. L'analyse des courbes des densités d'états obtenue nous indique la présence d'un gap pour les deux concentrations de substitution ce qui implique le caractère semi-conducteur magnétique de matériau dans les deux cas.

Enfin, ce travail est terminé par la substitution de Mn avec une faible concentration qui a révélé des nouvelles propriétés. L'analyse des courbes des densités d'états obtenue pour le composé $Zn_{0.916}Mn_{0.083}S_1$ indique un aspect semi-métallique et une présence d'un moment magnétique porté par les états de Mn.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films*, **43** 468 (2004).
- [2] P. Baranski, V.Klotchkov, I.Potykeritch, « *Electronique des semi-conducteurs* », Ed. Mira Moscow, (1978).
- [3] Y. Jiang, X. Meng, W. Yiu, J. Liu, J. Ding, C. Lee, and S. Lee. "Zinc Selenide-nanoribbons and nanowires", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2784 (2004).
- [4] Fang X, Zhai T, Gautam UK, Li L, Wu L, Bando Y, Golberg D, *Progr Mater Sci.*, 2011, **56**, 175 (2011).
- [5] Acharya SA, Maheshwari N, Tatikondewar L, Anjali K, Kulkarni SK, *Cryst Growth Des.*, **13**, 1369 (2013).
- [6] S.M. Scholz, R. Vacassy, J. Dutta, H. Hofmann, M. Akinc, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998).
- [7] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **42**, 173 (1993).
- [8] V. Albe, Thèse de doctorat d'état, Université Montpellier II, (1997).
- [9] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Song, Z. Wang, D. Yu, *Physica*, **28** (2005).
- [10] FoK (M.V), *Czech. J. Phys.*,13, 99 (1963).
- [11] S. Ferahtia., « Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes », *Physique des Matériaux*, Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [12] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, *Phys.*,52 (1995).
- [13] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah., «propriétés électronique du ZnX (X=S, Se, Te) via des approximations quantiques : étude par la fonctionnelle de la densité », Béjaia, (2008).
- [14] W.H.Strehlow, E.L.Cook, *J. Phys.*, Data 2, 163 (1973).
- [15] Y. Jiang, X. Meng, W. Yiu, J. Liu, J. Ding, C. Lee, and S. Lee. «Zinc selenide nanoribbons and nanowires». *J. Phys.* 108, 2784 (2004).
- [16] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G.Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, «Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices», *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2475 (1988).
- [17] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange», *Phys. Rev. B*, 39, 483 (1989).
- [18] N. BRAHIMI., « Construction et exploitation d'une base de données sur les semi-conducteurs Magnétiques Dilués», 73, (2011).
- [20] F. Zhu, S. Dong, G.D. Yang, *Optoelectron. Adv. Mater.*4, 2072 (2010).
- [21] W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, and Z. G. Wang, « Concentration effect of Mn²⁺ on the photoluminescence of ZnS: Mn nanocrystals » *J. Crystal Growth*, vol. 279, 460, (2005).
- [22] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song, S. Liu, and X. Cheng, « Luminescence characteristics of ZnS nanoparticles co-doped with Ni²⁺ and Mn²⁺, » *Optical materials*», vol. 24, 502, (2003).
- [23] N. Karar, S. Raj, and F. Singh, «Properties of nanocrystalline ZnS: Mn» *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, 589, (2004).

- [24] R.A. Stern, T.M. Schuler, J.M. MacLaren, D.L. Ederer, V. Perez-Dieste, F. J. Himpsel, J. Appl. Phys.95, 7468, (2004).
- [25] R.D. McNorton, T.A. Schuler, J.M. MacLaren, R.A. Stern, Phys. Rev. B. 78, (2008).
- [26] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann. Phys., **87**, 457 (1927).
- [29] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., **140**, 1133 (1965).
- [30] A. Zunger and A.J.Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977)
- [27] Frank Jensen, «Introduction to Computatinal Chemistry» 2nd ed, Wiley (2007).
- [28]J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [37] J.A.White and D.M.Bird «Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations», Phys.Rev.B.50, 4957. (1994).
- [38] P.Perdew, Kiern Burke, and Matthias Ernzerhof «Generalized gradient approximation» Phys.Rev .Lett., **77**, 3865 (1996).
- [39] A. D .Becke, Phys.Rev. A, **38**, 3008 (1988).
- [34] A.Allard,« Étude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats métalliques». PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, (2011).
- [31] P. Chaquin.« Méthodes des fonctionnelles»
<http://www.Ict.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/DFT.pdf>. De la densité (dft).
- [32] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. PhD thesis, L'université Joseph Fourier,(2008).
- [36] J. P. Perdew and Y. Wang., Phys. Rev, B, **45**, 23 (1992).
- [33] Hiebel Fanny.« Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio». PhD thesis, l'université de grenoble,(2011).
- [35] D. M. Ceperly and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., **23**, 5048 (1980).

Résumé :

Un semi-conducteur ZnS massif dans la phase cubique sphalérite a été étudié dans l'état pur, et puis lorsqu'il est dopé par le manganèse (Mn). La substitution de Mn dans le réseau ZnS a comme effet de modifier les paramètres du réseau qui sont obtenus par un calcul non magnétique à l'état pur. Les propriétés magnétiques de ZnS en fonction de la concentration de substitution ont été déterminées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation GGA pour le terme d'échange-corrélation. Un caractère magnétique et semi-conducteur au même temps constitue le résultat remarquable obtenu à partir des courbes de densités d'états (DOS). Les propriétés magnétiques de ZnS dopé avec Mn ont des applications potentielles dans les dispositifs spintroniques.