

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la matière
Laboratoire de domiciliation : Physique des Matériaux (L2PM)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : **Sciences de la matière** Filière : **Physique**
Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée par

Semassel Esma

Intitulée

Propriétés structurales, électroniques, optiques, magnétiques et thermoélectriques de MgS dopé par les métaux de transition (Cr, Cd, Zn, Co et Ni).

Soutenue le : 13/06/2024.

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
Mr MEDDOUR Athmane	Pr.	Univ. 8 mai 1945 - Guelma Rapporteur
Mme CHETTIBI Sabah	Pr.	Univ. 8 mai 1945 - Guelma Présidente
Mr BELFARHI Brahim	Pr.	Univ. 8 mai 1945 - Guelma Examineur
Mme YAHI Hakima	Pr.	Univ. 8 mai 1945 - Guelma Examinatrice
Mr BENHAMIDA Mohamed	Pr.	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila Examineur

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

Je dois exprimer ma grande gratitude à DIEU, qui m'a donné la force, la volonté, la patience et le courage nécessaires pour atteindre cet objectif.

Tout d'abord, j'exprime ma plus profonde gratitude à mon encadreur monsieur **MEDDOUR Athmane** professeur à l'université de Guelma, dont l'expertise et les commentaires réfléchis ont considérablement influencé l'orientation de ce travail. Votre soutien indéfectible et vos critiques constructives ont été déterminants pour affiner le contenu de cette thèse.

Je vous remercie, Monsieur pour votre gentillesse, ainsi de vos qualités humaines et de vos hautes compétences scientifiques.

Je suis également reconnaissante aux membres de mon jury de thèse, Madame **CHETTIBI Sabah**, professeur à l'université de Guelma et directrice du laboratoire L2PM, d'avoir accepté de présider le jury, Monsieur **BELFARHI Brahim** et Madame **YAHY Hakima**, professeurs à l'université de Guelma, Monsieur **BENHAMIDA Mohamed**, professeur à l'université de M'sila, grâce à leurs conseils et suggestions précieux, la qualité globale de cette recherche a pu être améliorée.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **BOUROUIS Chahrazed**, maître de conférences à l'université de Guelma, pour son précieux soutien tout au long de la préparation de ma thèse. Je souhaite également remercier Mr. **GOUS Mohammed** et Mme. **ABDELLI Zeyneb**, docteurs à l'université de Guelma, ainsi que Monsieur **OZDOGAN Kemal**, professeur à Yildiz Technical University, pour leur disponibilité, les échanges scientifiques que nous avons partagés, ainsi que pour leurs conseils et encouragements.

Je remercie tout particulièrement mes parents pour tout le soutien et l'amour qu'ils m'ont apporté, ma famille pour ses encouragements constants et sa compréhension dans les moments difficiles que j'ai traversés en préparant ma thèse. Votre confiance en moi a été ma plus grande motivation.

J'exprime ma gratitude à mes amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien, que ce soit par des discussions stimulantes ou une main tendue pendant le processus de rédaction.

Enfin, je remercie toute personne ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

Résumé :

Dans cette thèse, nous avons mené une étude théorique des propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués de composition $Mg_{1-x}X_xS$ ($X = Cr, Cd, Zn, Co$ et Ni) dans la structure rock salt. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet avec les orbitales locales FP LAPW + lo. Cette approche repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code WIEN2K.

L'approximation WC-GGA a été employée pour calculer les propriétés structurales et élastiques, tandis que l'approximation TB-mBJ (Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha) a été adoptée pour évaluer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques; quant aux propriétés thermoélectriques, elles ont été explorées en utilisant le code Boltztrap.

L'étude structurale des composés a montré que les résultats obtenus pour le composé binaire concordent bien avec les résultats expérimentaux. Les caractéristiques électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}X_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) indiquent qu'ils ont le caractère demi-métallique, avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi et un moment magnétique total de $4 \mu_B$. Tous les composés sont mécaniquement stables avec une forte anisotropie mécanique et leurs spectres optiques présentent une forte absorption dans la région du rayonnement ultraviolet.

Les semi-conducteurs non magnétiques $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) ont une large bande interdite et des propriétés optiques et thermoélectriques appréciables.

Les spectres optiques des semi-conducteurs antiferromagnétiques de compositions $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) sont dominés par des pics de fortes intensités dans la région ultraviolette et présentent également des pics dans la région visible.

Mots clés :

FPLAPW+ Lo, WEIN2K, Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), demi-métallicité, thermoélasticité, magnétisme, optique, TB-mBJ.

Abstract:

In this thesis, we conducted a theoretical study of the properties of diluted magnetic semiconductors with the composition $\text{Mg}_{1-x}\text{X}_x\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{and Ni}$) in the rock salt structure. This study employed the full-potential linearized augmented plane wave method with local orbitals (FP LAPW + lo), grounded in density functional theory (DFT) and implemented through the WIEN2K code.

The WC-GGA approximation was utilized to compute structural and elastic properties, while the TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson) approximation was adopted for evaluating electronic, magnetic, and optical characteristics. Additionally, thermoelectric properties were explored using Boltztrap.

The structural study of the compounds revealed that the results for the binary compound are in good agreement with experimental findings. The electronic and magnetic properties of the $\text{Mg}_{1-x}\text{X}_x\text{S}$ compounds ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) showed that they exhibit a half-metallic character with 100% spin polarization at the Fermi level and a total magnetic moment equal to $4 \mu_B$. All compounds are mechanically stable and exhibit strong mechanical anisotropy. The optical spectra of the different compounds show strong absorption in the ultraviolet radiation region.

The non-magnetic semiconductors $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) have a wide bandgap and suitable optical and thermoelectric properties.

The optical properties of antiferromagnetic semiconductors with compositions $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$) are dominated by peaks of high intensity in the ultraviolet region with additional peaks in the visible region.

Keywords:

FPLAPW+ Lo, WEIN2K, Diluted Magnetic Semiconductors (DMS), ferromagnetic half-metallicity, thermoelasticity, magnetism, optics, TB-mBJ.

ملخص:

في هذه المذكرة، قمنا بإجراء دراسة نظرية على أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة لمركبات $Mg_{1-x}X_xS$ ($X=Cr$) في بنية الملح الصخري باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية و الكمون الكامل مع المدارات المحلية FP LAPW + lo، استناداً إلى نظرية كثافة الدالة (DFT) و يتم تنفيذها في برنامج WIEN2K. استخدم التقريب WC-GGA لحساب الخصائص الهيكلية والمرونية والتقريب TB-mBJ المعدل من قبل Becke-Johnson Tran-Blaha لحساب الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والبصرية، تم دراسة الخواص الحرارية باستخدام Boltztrap وبناءً على ذلك، فإن النتائج الهيكلية المحصل عليها للمركب الثنائي تتفق بشكل جيد مع النتائج التجريبية.

أظهرت الخواص الإلكترونية والمغناطيسية لـ $Mg_{1-x}X_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) طابعاً نصف معدني مع استقطاب دوران بنسبة 100% عند مستوى فيرمي، تحتوي هذه المركبات على قيم عزم مغناطيسي إجمالي يساوي 4 μ_B . المركبات التالية ($Mg_{1-x}X_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) مستقرة ميكانيكياً مع تباين ميكانيكي عالي. ويظهر الطيف البصري لهذه المركبات امتصاصاً قوياً في منطقة الأشعة فوق البنفسجية.

تحتوي مركبات أشباه النواقل المخففة غير المغناطيسية ($Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) على فجوة نطاق واسعة مع خصائص بصرية وكهروحرارية مناسبة.

بالنسبة لمركبات أشباه النواقل المضادة للمغناطيسية ($Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$)، تُظهر الخصائص البصرية قمماً مرضية في المنطقة المرئية و قمماً أقوى في منطقة الأشعة فوق البنفسجية.

الكلمات المفتاحية :

WIEN2K، FPLAPW + Lo، الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) البصرية، المغناطيسية الحديدية شبه معدنية، المرونة الحرارية، المغناطيسية،

Tables des matières

Tables des matières	6
Introduction générale :	9
Références :	12
Introduction :	14
I. 1. Généralité sur les semi-conducteurs du groupe II-VI:	14
I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS:	16
I.3. Classification des matériaux magnétiques:	18
I.3.1. Le diamagnétisme:	19
I.3.2. Le paramagnétisme:	19
I.3.3. Le ferromagnétisme:	20
I.3.5. Le ferrimagnétisme:	22
I.4. Les métaux de transition:	23
I.5. Les interactions magnétiques:	24
I.5.1 Interaction d'échange entre porteurs localisés et délocalisés:	25
I.5.2 L'interaction d'ions magnétiques:	26
I.5.2.1 Super-échange:	26
I.5.2.2 Double échange:	26
I.5.2.3 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida):	27
I.6. Les DMS dans la spintronique:	28
I.6.3 Magnétorésistance tunnel (MRT):	31
I.6.4 Spin-FET:	32
I.6.5 Spin-LED:	33
I.7.2 Structure cristalline du MgS:	35
I.7. 3 Structure de bandes du MgS:	36
Références:	39
Chapitre II	42
Méthodes de calculs ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	42
Introduction:	43
II. 1. Résolution de l'équation du Schrödinger:	44
II. 2. Approximation de Born-Oppenheimer:	45
II. 3. Approximation d'Hartree et d'Hartree-Fock:	46
II. 5. Les approximations du potentiel d'échange-corrélation:	51
II. 5. 1. L'approximation de la densité locale (LDA):	51
II. 5. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA):	52
II. 6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) à potentiel plein:	54
II.7. Méthode des ondes planes augmentées APW:	54
II. 8. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW):	56
II. 9. La méthode APW + lo:	57
II.11. Code de calcul Wien2k:	59
II. 12. Conclusion:	60

Références:	62
Chapitre III	64
Etude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x= 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure rock salt ferromagnétique.	64
Introduction:	65
III. 3. Propriétés structurales :	67
III. 4. Propriétés électroniques :	70
III. 4. 1. Structures de bandes :	70
III. 4. 2. Densité des états électroniques:	76
III. 5. Propriétés élastiques :	83
III. 6. Propriétés optiques :	92
III. 6.1 Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:	95
III. 6. 2 Conductivité optique :	96
III. 6.3 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:	97
III. 7. Propriétés magnétiques :	98
Références :	100
Chapitre IV	102
Propriétés optoélectroniques et mécaniques des semi-conducteurs $MgXS$ ($X= Cd, Zn$) à large bande interdite dans la phase stable non magnétique.	102
Introduction :	103
IV. 2. Propriétés structurales :	104
IV. 4. Propriétés électroniques :	109
IV. 4. 1. Bandes d'énergie :	109
IV. 4. 2. La densité d'états :	112
IV. 5. Propriétés optiques :	114
IV. 5.1 Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique :	115
IV. 5.2. Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:	117
IV. 5.3. Conductivité optique et coefficient d'absorption :	118
IV. 6. Propriétés thermoélectriques :	119
Références :	127
Chapitre V	128
Etude des propriétés électroniques et optiques du semi-conducteur $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X =Co, Ni$) dans la phase antiferromagnétique.	128
V. 4. 2. Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:	141
V. 4. 3. Conductivité optique et coefficient d'absorption :	143
Références :	147
Conclusion générale :	149

Introduction générale

Introduction générale :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux intéressants car ils combinent à la fois des propriétés semi-conductrices et magnétiques. L'émergence des DMS a remarquablement impacté le monde de la spintronique. Dans les années 1980 à 1990, les chercheurs ont été orientés vers l'investigation de nouveaux matériaux par l'introduction d'ions magnétiques dans des matrices semi-conductrices afin d'obtenir les propriétés électroniques et magnétiques dans un même matériau.

Les DMS sont généralement composés d'un semi-conducteur hôte de type II-VI, IV-VI, III-V et d'un ou de plusieurs éléments parmi les métaux de transition ou de terres rares. Des travaux théoriques importants [1,2] ont débuté en 1945 avec l'avènement des semi-conducteurs dans l'industrie électronique. La découverte du transistor en 1947 par John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley a révolutionné la technologie [3]. Les semi-conducteurs de type II-VI constituent une classe importante de matériaux car ils ont été à l'origine du développement de divers dispositifs électroniques et optoélectroniques. Lorsqu'ils sont dopés avec des métaux de transition comme le manganèse (Mn), le chrome (Cr) ou le cobalt (Co), ils donnent des propriétés intéressantes incluant le transport et le magnétisme.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), obtenus par le dopage d'un semi-conducteur par des impuretés magnétiques tels que les métaux de transition [1,2] ou les terres rares [4], peuvent présenter une stabilité ferromagnétique ou antiferromagnétique, ils ont un double caractère (métallique et semi-conducteur) et possèdent une polarisation en spin complète au niveau de Fermi [2], ils sont aussi appelés matériaux demi-métalliques et leurs

propriétés magnétiques et de transport en font d'eux de bons candidats pour les applications dans le domaine de la spintronique.

La spintronique est une technologie fondée sur l'exploitation du spin des électrons et de leur charge électrique, les DMS trouvent de larges applications dans cette nouvelle branche de la physique. Les propriétés magnétiques découlant des DMS permettent de manipuler le spin, et permettent la réalisation de dispositifs plus performants et plus efficaces tels que les transistors spintroniques et les mémoires magnétiques [5]. La magnétorésistance géante (GMR) est la première application des DMS, après la magnétorésistance tunnel [6,7].

Les DMS sont envisagés pour être utilisés dans les capteurs magnétiques avancés [8] et possèdent des applications potentielles en optoélectronique [9], ils sont également étudiés pour leur potentiel dans les calculs quantiques [10].

A cause de l'intérêt fondamental des DMS, de nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été entreprises pour découvrir et développer de nouveaux matériaux appartenant à cette catégorie avec des caractéristiques plus performantes.

Les méthodes théoriques ab-initio [11], basées sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory - DFT) dans la physique du solide, permettent le calcul de la densité électronique et de l'énergie de l'état fondamental du système cristallin en résolvant l'équation de Schrödinger [12]. Ces méthodes sont devenues des outils incontournables dans l'étude des systèmes complexes et ont connu un essor considérable car elles fournissent des résultats proches des résultats obtenus par l'expérience.

Le travail dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude de DMS réalisés par le dopage d'un semi-conducteur binaire appartenant à la famille II-VI par un élément magnétique, il est organisé comme suit :

Le premier chapitre comprend des généralités sur les semi-conducteurs du groupe II-VI et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), ainsi que leurs applications dans la spintronique.

Le second chapitre est dédié à la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aux approximations adoptées dans le calcul des propriétés des matériaux étudiés.

Le troisième chapitre contient les résultats des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques des matériaux $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x= 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure rock salt ferromagnétique.

Dans le chapitre quatre sont présentés les résultats des calculs des propriétés optoélectroniques et mécaniques des semi-conducteurs $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X= Cd, Zn$) à large bande interdite dans la phase stable non magnétique.

Le cinquième chapitre est dédié aux propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X =Co, Ni$) antiferromagnétiques.

A la fin du manuscrit est présentée une conclusion générale résumant le contexte général dans lequel a été effectuée la recherche dans le cadre de cette thèse, les objectifs ciblés et les résultats réalisés ainsi que leur importance en termes d'applications.

Références :

- [1] Adli, W. *J. Supercond. Nov. Magnetism* (2020), 33(10), 3107–3112.
- [2] Bourouis, C., et all. *J. Magn. Magn Mater* (2012), 324, 1040–1045.
- [3] Hoddson, L. *Historical Studies in the Physical Sciences* (1981), 12(1), 41–76.
- [4] Zhong-Jun, C., et all. *Chin. Phys. B* (2010), 19(11), 117103.
- [5] Dietl, T., Ohno, et all. *Science* (2000), 287(5455), 1019-1022.
- [6] Baibich, M. N., Broto, J. M., et all. Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., ... Chazelas, J. (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472.
- [7] Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A* (1975), 54(3), 225-226.
- [8] Chiba, D., Yamanouchi, M., et all. *Nature* (2008) , 455(7211), 515-518.
- [9] Jungwirth, T., Sinova, J., et all. *Reviews. Modern. Phys* (2006) , 78(3), 809-864.
- [10] Awschalom, D. D., Bassett, L. C., et all. *Science* (2013) , 339(6124), 1174-1179.
- [11] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc London* (1929) 123, 714.
- [12] Schrödinger, E. *Ann. Physik* (1926) ,79, 361.

CHAPITRE I

***Les semi-conducteurs du groupe II-VI et les
semi-conducteurs magnétiques dilués DMS.***

Introduction :

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs du groupe II-VI du tableau périodique ont suscité un grand intérêt dans l'industrie moderne et ont été au centre de recherche des scientifiques [1,2,3,4] à cause de leurs importantes propriétés électroniques et optiques qui leur confèrent une large bande interdite et une large bandes d'absorption dans le domaine d'énergie couvrant la région du visible et de l'infrarouge. Le dopage de ces composés par un élément magnétique peut les transformer en matériaux dits semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) possédant un double caractère, métal et semi-conducteur. L'exploitation de la charge et du moment magnétique des porteurs de charges dans ces nouveaux matériaux conduit à un alignement parallèle ou opposé des moments de leurs porteurs spin- up \uparrow et spin-down \downarrow leur polarisation de spins au niveau de Fermi est maximale.

L'injection du spin dans les matériaux ferromagnétiques constitue la notion fondamentale de la spintronique qui est un domaine à larges applications entre autres, la magnétorésistance géante découverte en 1988, la magnétorésistance tunnel, spin-FET, etc.

Aujourd'hui, la recherche est orientée vers l'investigation d'une nouvelle classe de DMS avec des propriétés améliorées pour de larges utilisations surtout en spintronique.

I. 1. Généralité sur les semi-conducteurs du groupe II-VI:

Les semi-conducteurs du groupe II-VI du tableau périodique suscitent un grand intérêt dans l'industrie moderne [1,2,3,4], ils sont formés par un métal du groupe 2 (IIA) ou 12 (IIB) (II = Mg, Be, Cd, Hg ou Zn) du tableau périodique et un non-métal du groupe 16 (les chalcogènes,

VIB = O, S, Se ou Te). Les éléments du groupe II possèdent deux électrons de valence dans l'orbitale "s" la plus externe ainsi qu'une couche "d" qui peut être soit incomplète, soit complète, tandis que les éléments du groupe VI ont un total de six électrons de valence, répartis sur l'orbitale "s" (deux électrons) et sur l'orbitale "p" (quatre électrons). Les éléments du groupe II donnent les deux électrons (cations) B^{2+} ($B=Mg, Be, Sr, Zn, Cd...$) aux éléments du groupe VI (anion) A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) par l'hybridation sp^3 des orbitales moléculaires. L'interaction entre ces orbitales conduit à une structure cristalline périodique, pouvant cristalliser dans la structure zinc blende (ZB), rock salt, ou wurtzite (WZ). Ces structures cristallines peuvent se former dans des conditions normales ou sous l'effet de contraintes telle que la pression et la température. Les composés MgS et MgTe présentent une stabilité dans la structure Rock Salt (RS)[5], par contre, les composés MgSe, CdTe, ZnSe, et ZnTe sont stables dans la structure cristalline de type zinc blend (ZB) [5,6].

Les semi-conducteurs du groupe II-VI offrent des propriétés électroniques et optiques très importantes et ont une large bande interdite allant jusqu'à 4 eV, ils sont utilisés en optoélectroniques dans les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser, les cellules solaires et les détecteurs optiques sensibles aux rayonnements des régions visible et infrarouge. Grâce à leurs excellentes propriétés, ces matériaux ouvrent la voie à des avancées technologiques prometteuses. Par exemple, les LED bleues/vertes sont à base de MgS ou de BaSe [2,3], tandis que les photodétecteurs infrarouges sont à base de MgTe ou de SrTe [1,7]. Toutes ces importantes applications découlant de l'exploration des semi-conducteurs du groupe II-VI expliquent les nombreuses recherches théoriques et expérimentales réalisées jusqu'à ce jour.

Ce manuscrit est dédié au semi-conducteur binaire MgS appartenant à la famille des chalcogénures alcalino-terreux. Ce matériau a principalement été choisi pour ses propriétés

électroniques et optiques remarquables, qui seront présentées, étudiées et commentées le long du manuscrit.

I.2. Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS:

Les DMS sont connus avec le symbole $A_{1-x}M_xB$, ils sont composés d'un semi-conducteur hôte AB appartenant aux groupes II-VI, IV-VI, III-V, IV et II-IV-VI dopé avec des métaux de transition ou des terres rares qui sont injectés avec de faibles quantités [8]. L'introduction de l'élément M disposant d'une couche "d" incomplète (métaux de transition) ou d'une couche "4f" (terres rares) donne une variété de propriétés exceptionnelles au composé et ceci est principalement due aux interactions entre les moments magnétiques des porteurs localisés (élément M) et délocalisés (éléments de la matrice hôte) [9] (Figure. I. 1.). Le premier DMS étudié est le composé $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dans lequel des atomes de Mn^{2+} magnétiques occupent les sièges des atomes de Cd^{2+} non magnétiques en faible quantité, ce composé cristallise dans la structure zinc-blende (ZB) comme le composé binaire $CdTe$ [10] (Figure. I. 1.)

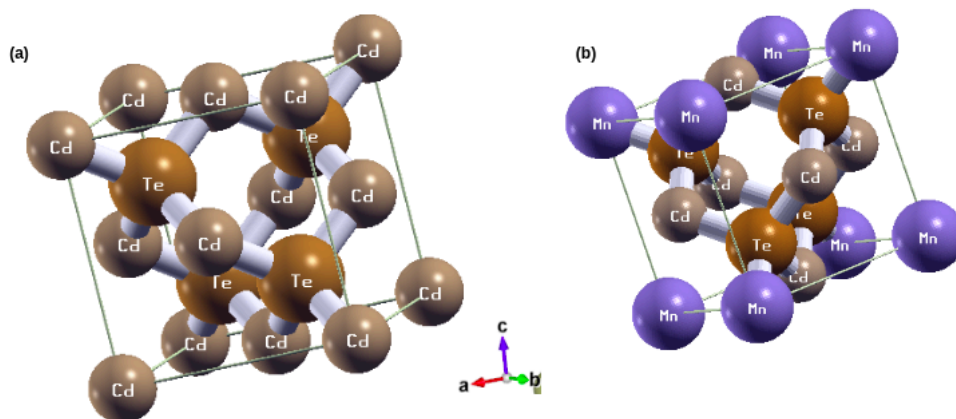


Figure I.1. (a) Structure cristalline du semi-conducteur CdTe dans la phase zinc blende, (b) la substitution cationique de Cd^{+2} par Mn^{+2} dans la maille de CdTe.

Dans les DMS, les porteurs de charge (électrons ou trous) du semi-conducteur interagissent via l'interaction d'échange de Coulomb avec les spins localisés des ions magnétiques introduits [11]. Cette interaction d'échange induit un couplage entre les moments magnétiques localisés et les spins des porteurs itinérants. Elle conduit à un alignement parallèle ou opposé (antiparallèle) des spins des porteurs et des ions magnétiques selon que l'interaction d'échange d-d est respectivement ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Sous certaines conditions, notamment une concentration suffisante en porteurs de charge injectés optiquement ou électriquement, cette interaction d'échange peut donner lieu à des propriétés ferromagnétiques à température ambiante et à des températures supérieures à cette dernière, comme représenté sur la Figure I. 2. [12]. C'est l'impureté (dopant) qui est à l'origine du caractère "magnétique" des DMS.

Le dopage de la matrice hôte (semi-conducteur binaire) par l'élément de transition **M** vise à produire des matériaux ferromagnétiques semi-métalliques (HM). Ces matériaux présentent un caractère métallique dans un canal de spin (up ou down) et un caractère semi-conducteur dans l'autre canal de spin. Les semi-métalliques sont caractérisés par un ordre ferromagnétique et par une polarisation de spin égale à 100% au niveau de Fermi [13]. Les différentes propriétés de ces matériaux en font d'eux de bons candidats pour des applications dans le domaine de la spintronique.

L'ordre ferromagnétique dans les matériaux semi-métalliques est d'une importance capitale dans les applications technologiques, c'est pourquoi les recherches sont menées dans ce sens pour investiguer de nouvelles classes de ces matériaux et maîtriser leurs diverses applications [14, 15, 16, 17, 18].

La découverte des semi-métaux a été faite par Groot dans les composés semi-Heusler

NiMnSb, PtMnSb [19] et dans les composés Heusler [20, 21, 22], elle a également été observée dans les matériaux à base de graphène [23], dans les matériaux pérovskite [13, 24], [25, 26, 27], dans les semi-conducteurs III-V [28,29] et II-VI [30,31] ayant subi un dopage avec des éléments magnétiques ou avec des terres rares, dans les oxydes alcalino-terreux [32] et dans les chalcogénures alcalino-terreux [18, 30, 33, 34, 35].

Le domaine des DMS a connu un intérêt croissant lors des dernières décennies en raison du potentiel applicatif de ces matériaux pour l'électronique de spin. Cependant, les mécanismes microscopiques à l'origine du ferromagnétisme dans les DMS font encore l'objet de recherches actives [11]

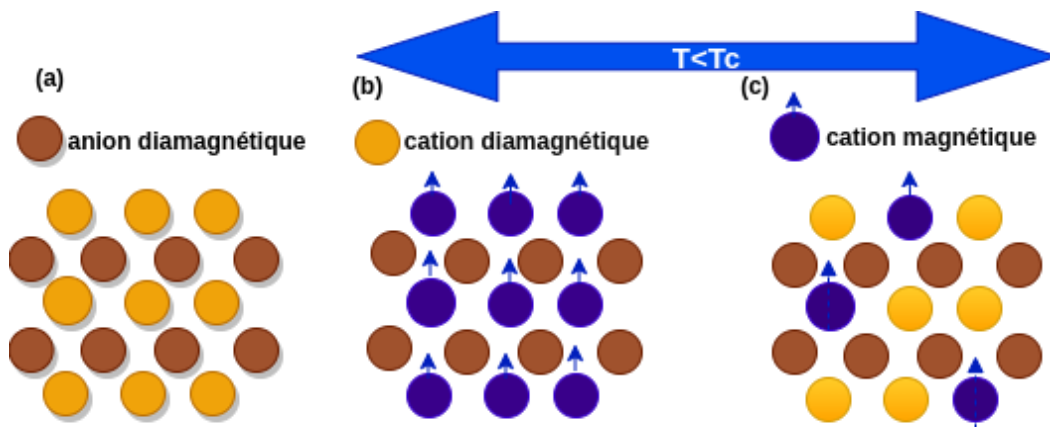


Figure I. 2. Schéma de trois types de semi-conducteurs : (a) les semi-conducteurs non magnétiques, (b) les semi-conducteurs magnétiques, (c) les DMS (ou semi-conducteurs de réseau hôte).

I.3. Classification des matériaux magnétiques:

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux groupes distincts en fonction de leurs propriétés. D'une part, il y a les semi-conducteurs dans lesquels les éléments magnétiques s'organisent de manière ordonnée, comme les chalcogénures CdCr_2Se_4 [36 ,37], et certaines manganites; d'autre part, il y a les semi-conducteurs dans lesquels l'impureté

magnétique est aléatoirement distribuée. Les matériaux présentant le magnétisme peuvent être classés en différentes familles selon leurs caractéristiques d'aimantation du champ magnétique H et de la susceptibilité magnétique χ_m , on distingue alors les cinq types suivants :

I.3.1. Le diamagnétisme:

Le diamagnétisme est un phénomène magnétique fondamental observé dans la plupart des matériaux, bien que souvent très faible. Lorsqu'un matériau diamagnétique est exposé à un champ magnétique externe H , il développe une aimantation M opposée à la direction du champ magnétique, (Figure. I. 3) créant ainsi une réponse magnétique négative. Cette propriété est le résultat d'une faible susceptibilité magnétique induite par le mouvement orbital des électrons dans les atomes constitutifs. En conséquence, le diamagnétisme induit un affaiblissement du champ magnétique dans le matériau, on note quelques matériaux diamagnétiques tel que le cuivre (Cu) et les non-métaux.

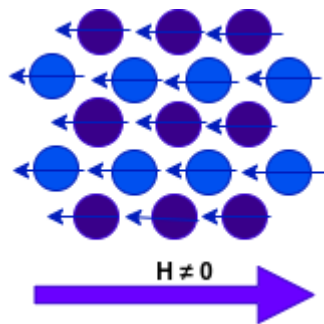


Figure I.3. Arrangement diamagnétique des spins atomiques dans un cristal. Le moment magnétique de chaque atome (bleu) s'oppose au champ magnétique extérieur (violet).

I.3.2. Le paramagnétisme:

Le paramagnétisme se manifeste lorsque les matériaux possèdent des moments magnétiques

atomiques non nuls. Sous l'effet d'une induction magnétique externe H , ces moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ, provoquant une aimantation nette. Cependant, contrairement au ferromagnétisme, le paramagnétisme est une réponse temporaire qui disparaît lorsque le champ magnétique externe est retiré. Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive, ils sont fréquemment associés à des ions de transition non appariés tels que l'oxygène moléculaire et l'aluminium.

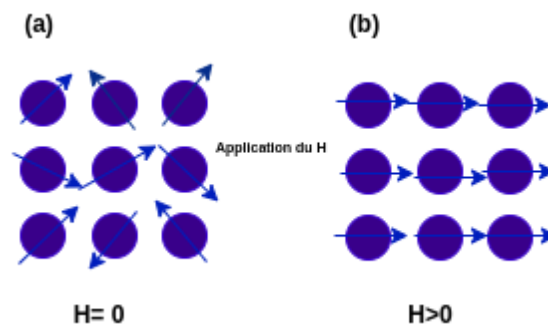


Figure I. 4. (a) Paramagnétisme des atomes libres, (b) arrangement paramagnétique des spins atomiques après application du champ magnétique.

I.3.3. Le ferromagnétisme:

Le ferromagnétisme est un phénomène au cours duquel une substance a la capacité d'acquérir une magnétisation permanente ou de répondre fortement à un champ magnétique appliqué H . Le terme "ferromagnétisme" est lié au magnétisme, introduit par les éléments M contenant une "d" ou "f" partiellement remplies. Le fer (Fe , Fe^{+2}) est le premier élément où cette propriété a été identifiée, les nombres des spins-up et de spins-down sont différents[38]. Contrairement aux composés non magnétiques, les matériaux présentant le ferromagnétisme montrent un alignement parallèle spontané de dipôles permanents, résultant du mouvement des électrons autour des orbitales atomiques (Figure I. 5 (a)). C'est Pierre-Ernest Weiss qui a découvert les alignements structuraux de ces dipôles [39], bien que ces alignements entraînent

des magnétisations élevées même sans champ magnétique externe H , en dessous de température de Curie T_c . À mesure que l'on dépasse T_c , les fluctuations thermiques conduisent à l'annulation de la magnétisation, car elles dépassent l'interaction entre les moments magnétiques résultant en un état paramagnétique comme c'est présenté dans la Figure I. 5. (b)

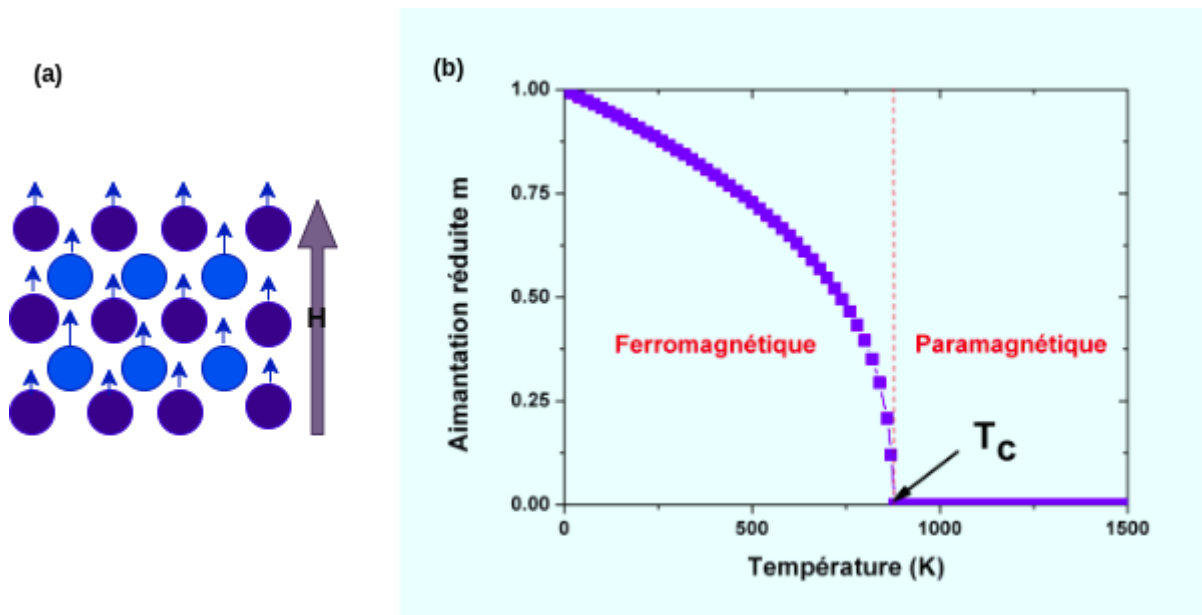


Figure I. 5. (a) Matériaux ferromagnétiques avec des moments magnétiques identiques et parallèles.

(b) Transition de l'ordre ferromagnétique à l'ordre paramagnétique à la température de Curie T_c .

Le matériau ferromagnétique peut se présenter sous deux formes selon la répartition électronique dans les bandes d'énergies tel qu'indiqué dans la Figure I. 6. Les matériaux ferromagnétiques et demi-métalliques ont respectivement une polarisation en spin inférieure ou égale à 50 % et inférieure ou égale à 100 %.

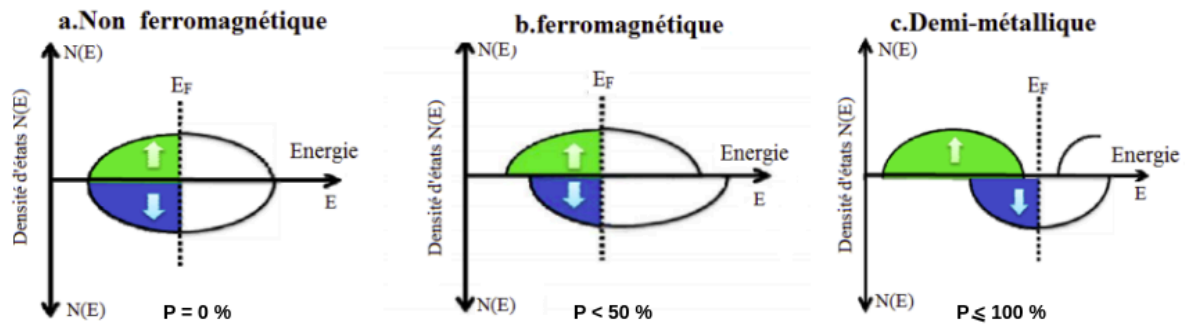


Figure I. 6 Types des matériaux ferromagnétiques.

I.3.4. L'antiferromagnétisme:

L'antiferromagnétisme est une propriété qui se caractérise par un alignement opposé des moments magnétiques atomiques dans un matériau, ce qui donne une magnétisation globale nulle (voir la Figure I.7). Cette interaction antiferromagnétique est principalement due au super-échange (J), un processus virtuel où un électron localisé fait "un saut" dans la bande de conduction, mais il est immédiatement remplacé par un électron de spin opposé provenant de la bande de valence. De plus, cette interaction dépend de la température et se manifeste en dessous de la température de Néel (T_N) [40].

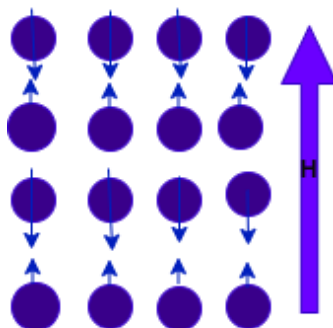


Figure I. 7. Arrangement antiferromagnétique des spins atomiques dans un cristal.

I.3.5. Le ferrimagnétisme:

Le ferrimagnétisme partage des similitudes avec l'antiferromagnétisme, sauf qu'il est représenté par deux sous-réseaux magnétiques ayant des moments magnétiques adjacents d'amplitudes différents. Cependant, au lieu de s'annuler mutuellement, ces moments magnétiques se combinent pour former un seul et puissant moment magnétique, parfaitement aligné sur le champ magnétique en environnant. Le ferrimagnétisme est fréquemment observé dans des composés présentant des structures cristallines complexes, tels que les oxydes métalliques.

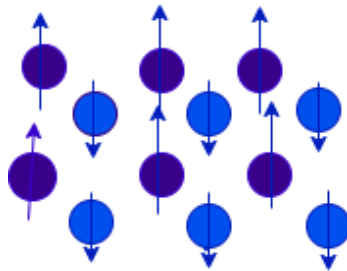


Figure I. 8. Arrangement ferrimagnétique des spins atomiques dans un cristal.

I.4. Les métaux de transition:

Les métaux de transition forment une catégorie essentielle d'éléments chimiques et occupent la partie centrale du tableau périodique, ils sont caractérisés par une couche « d » incomplète. Les métaux de transition appartiennent aux groupes IIIB, IVB, VB, VIIB, VIIIB... jusqu'à IIB dans le tableau périodique (voir la Figure I. 9.), le remplissage progressif des couches “d” donne une grande stabilité chimique.

La fait que ces orbitales sont partiellement remplies, on obtient des propriétés magnétiques caractéristiques. Les éléments Cr, Mn, Co, ... constituent une large famille de matériaux de

transition très étudiés, telles que les DMS. Les phénomènes les plus remarquables observés dans les DMS découlent de l'interaction sp-d entre les sous-systèmes magnétique et électronique.

En raison de cette interaction, toute perturbation appliquée au sous-système magnétique, telle qu'un champ magnétique H où une variation de la température T, influe sur le sous-système électronique. Cela engendre une série de phénomènes magnéto-optiques et de magnéto-transport captivants, notamment une rotation de Faraday exceptionnelle, des polarons magnétiques liés, et des anomalies de magnétorésistance [41,42].

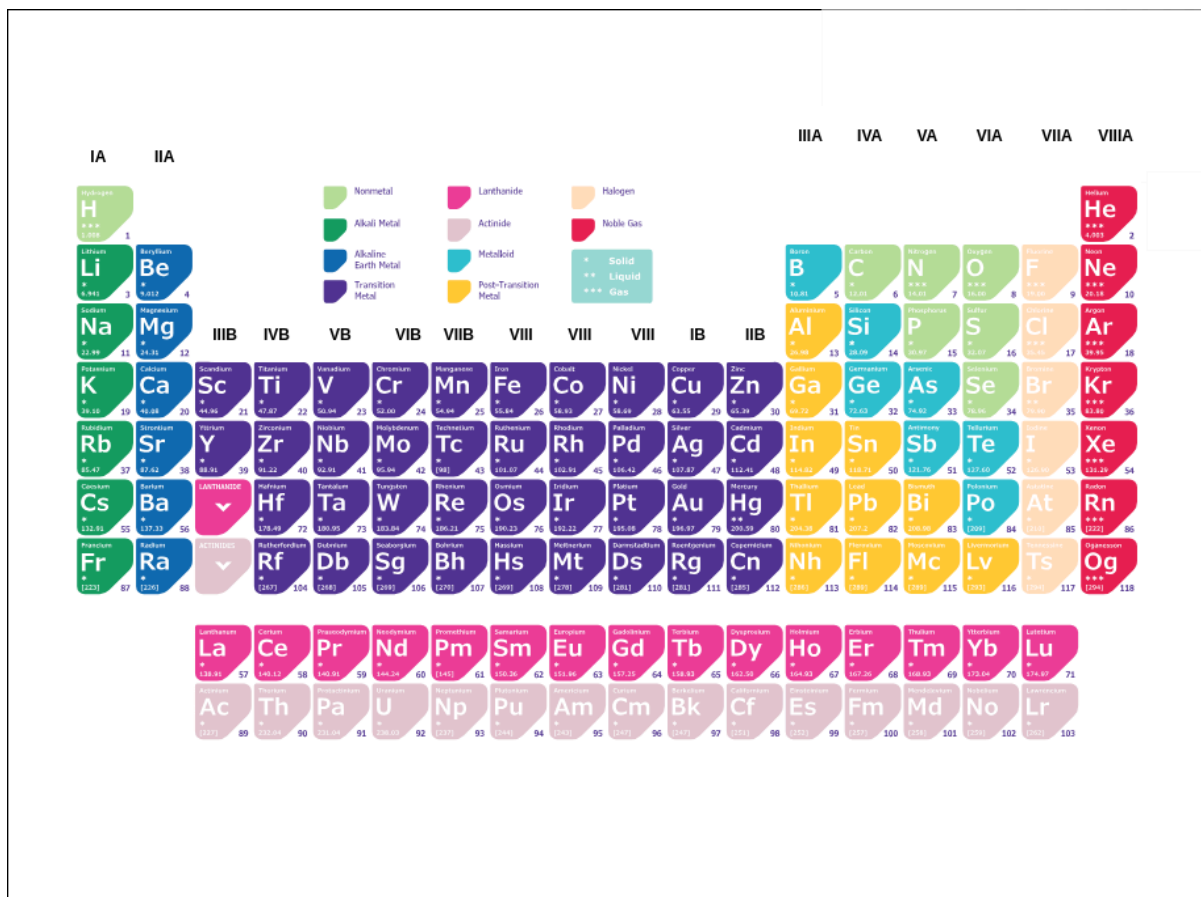


Figure I. 9. Tableau périodique des éléments présentant les métaux de transition (en violet).

I.5. Les interactions magnétiques:

Les interactions magnétiques représentent le fondement des phénomènes magnétiques observés dans les matériaux. À l'échelle microscopique, elles émergent de l'interaction entre les moments magnétiques associés aux électrons au sein des atomes ; on distingue deux types d'interactions : les interactions d'échange de type sp-d et les interaction d'échanges de type d-d se produisant entre des ions magnétiques voisins, appelée aussi l'interaction d'échange d'Heisenberg et peut-être ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.5.1 Interaction d'échange entre porteurs localisés et délocalisés:

Les porteurs délocalisés sont soit l'orbital "s" du cation dans la bande de conduction, soit l'orbitale "p" de l'anion dans la bande de valence. Les porteurs localisés sont les orbitales "d" dans le cas des métaux de transition. L'interaction sp-d entre ces deux types de porteurs est défini par l'hamiltonien d'échange d'Heisenberg suivant (éq. I.1) :

$$H^{sp-d} = \sum_i j^{sp-d} (r - R_i) S_i s, \quad (I. 1.)$$

Où :

j^{sp-d} : l'interaction d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés.

S_i : est le spin des métaux magnétiques en position R_i .

s : est le spin des porteurs délocalisés en position r .

Selon l'interaction entre les porteurs des bandes de valence et de conduction et tenant compte de l'approximation du cristal virtuel et de l'approximation du champ moyen, l'hamiltonien d'échange peut prendre les deux formes suivantes :

$$H^{p-d} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s$$

$$H^{s-d} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle_s$$

Où :

x : la concentration de l'ion magnétique.

$N_0\beta$ et $N_0\alpha$: sont les constantes d'échange correspondant aux interactions d'échanges p-d et s-d respectivement, si $N_0\beta$ et $N_0\alpha$ sont positifs l'interaction est ferromagnétique et si les signes sont opposés l'interaction est alors antiferromagnétique. En général, la valeur absolue de β est supérieure à celle de α .

$\langle S \rangle$ et s : sont les composantes parallèles du champ magnétique de spins des porteurs localisés et délocalisés respectivement.

I.5.2 L'interaction d'ions magnétiques:

Les interactions magnétiques fondamentales identifiées dans les DMS sont : le super-échange, le double échange de Zener et l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY).

I.5.2.1 Super-échange:

Dans le cas de l'interaction du super-échange, la configuration électronique des ions non magnétiques est utilisée comme médiateur entre deux ions magnétiques voisins. Cela implique que les spins des porteurs localisés "3d" ne subissent pas d'interactions mutuelles directes, mais ces interactions sont assurées via un atome non magnétique à travers les porteurs "p" (O^{2-} , F^- , S^{2-} , ...).

Ce mécanisme a été proposé par Kramer [43] et développé par Anderson [44]. Il décrit l'interaction de super-échange formalisée dans des matériaux ioniques tels que les fluorures [45]. Ces matériaux sont composés de deux ions magnétiques séparés par un ion non

magnétique.

L'interaction super-échange peut conduire à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique selon le mode de distribution des états e_g et t_{2g} des métaux de transition.

I.5.2.2 Double échange:

L'interaction de double échange implique deux cations magnétiques, souvent des cations de métaux de transition, et un atome non magnétique. Les deux cations de valence participent à la formation de liaisons covalentes avec l'anion non magnétique. Cette interaction a été initialement proposée par Zener [46] pour expliquer le ferromagnétisme dans les composés $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, et LaMnO_3 . La figure I. 10 (c) présentent un exemple du couplage double ou l'électron de l'orbitale "p" de O^{2-} partage l'orbital "d" de Mn^{4+} créant une liaison covalente, et un électron de l'orbitale "d" de Mn^{3+} partage l'orbital "p" de l'oxygène O^- , selon la règle de Hund. Lorsque le spin d'un électron de l'ion Mn^{3+} est aligné sur le spin de l'électron de l'ion Mn^{4+} voisin, cela favorise le ferromagnétisme.

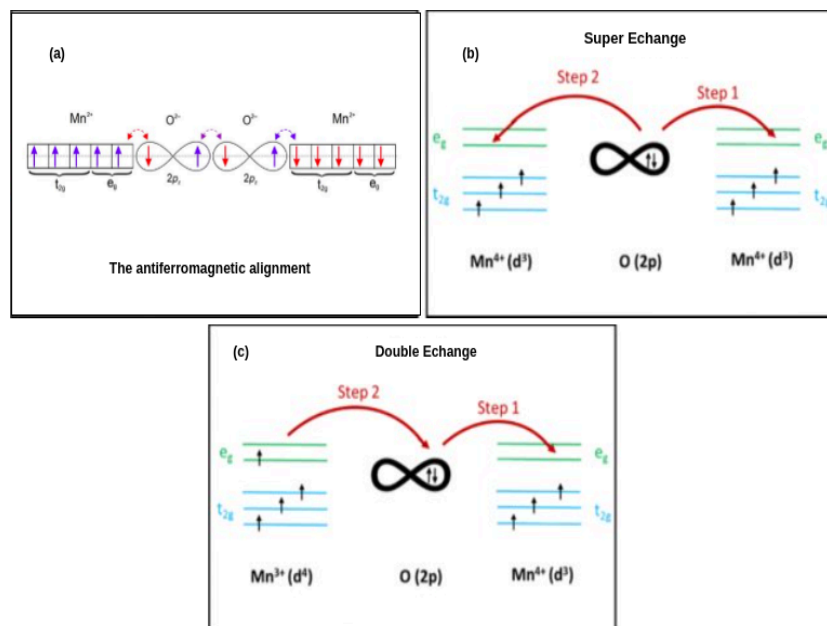


Figure I.10. (a) Interaction Super-échange, (b) Recouvrement entre M-O-O-M, (c) Interaction double

échange : cas de deux ions Mn^{+3} , Mn^{+4} [47,48]

I.5.2.3 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida):

L'interaction de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) introduite pour expliquer le phénomène du ferromagnétisme des terres rares [49] décrit les interactions magnétiques indirectes entre les moments magnétiques localisés de l'orbital 4f de la terre rare et les électrons de conduction à travers un milieu non magnétique. Cette interaction, d'abord proposée par Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida dans les années 1950 [49], s'applique généralement à la magnétorésistance géante.

La théorie du couplage RKKY induit des oscillations dans la force d'interaction magnétique en fonction de la distance entre les couches. Ces oscillations peuvent conduire à des alignements magnétiques alternés, favorisant soit des états ferromagnétiques ou antiferromagnétiques en fonction de la configuration géométrique.

Concernant les semi-conducteurs appartenant au groupe III-V [50], le ferromagnétisme est expliqué par l'interaction RKKY. Lorsque la matrice semi-conductrice d'un semi-conducteur du groupe III-V est dopée par le manganèse, elle donne naissance à un semi-conducteur de type p. Cela induit un couplage d'échange entre les porteurs délocalisés (trous) présents dans la bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés.

I.6. Les DMS dans la spintronique:

La présence du ferromagnétisme ou de l'antiferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués leur confère des applications significatives dans plusieurs domaines, notamment les aimants temporaires à usage étendu en électronique, le développement de dispositifs avancés tels que les imprimantes tridimensionnelles et les ordinateurs haute

performance, les robots souples et les dispositifs électroniques souples et flexibles [51].

Ces matériaux ont également été efficacement utilisés dans le traitement du cancer par thérapie génique [52], dans les dispositifs d'intelligence artificielle [53] et dans le domaine de spintronique.

I.6.1 La spintronique:

La spintronique, également appelée "transport électronique par le spin", exploite simultanément la charge et le spin de l'électron dans le but d'améliorer le traitement de l'information et la transmission des données.

L'électronique est basée sur les propriétés essentielles des électrons [54] mais cet élément est aussi caractérisé par un spin dont la découverte a été faite en 1921 à travers l'expérience de Stern et Gerlach, permettant ainsi de quantification du moment magnétique d'un atome.

La spintronique vise à tirer parti de la charge de l'électron et de son spin dans l'orientation des électrons et dans la production des courants. Nevill Mott [55] a prédit le rôle du spin dans le transport électronique. Cette notion a été reprise par Albert Fert et Peter Grünberg [56,57] qui ont découvert en 1988 la magnétorésistance géante (GMR) dans les systèmes Fe/Cr.

Aujourd'hui, le spin est exploité intensivement pour donner de l'essor au développement de la spintronique dans beaucoup de directions, notamment dans le domaine de la magnétorésistance tunnel, la spintronique moléculaire, etc.

I.6.2 Magnétorésistance géante (GMR):

La (GMR) décrit la variation significative de la résistance électrique observée dans une structure multicouche de matériaux magnétiques et non magnétiques sous l'effet d'un champ magnétique externe. La découverte de la GMR à la fin des années 1980 par Albert Fert et Peter Grünberg [56,57] a conduit à une percée révolutionnaire dans le domaine des capteurs magnétiques et des technologies de stockage de données.

L'effet GMR se produit dans des matériaux se présentant sous forme de couches alternées de métaux ferromagnétiques séparées par des couches de métaux non magnétiques. Les couches ferromagnétiques ont des moments magnétiques qui peuvent être orientés parallèlement ou anti parallèlement l'un par rapport à l'autre. L'application d'un champ magnétique externe influence l'alignement des moments magnétiques dans les couches ferromagnétiques dans la configuration parallèle, ces moments s'alignent, par conséquent, parallèlement et les électrons peuvent circuler plus librement entre les couches ferromagnétiques, ce qui se traduit par une résistance électrique plus faible. À l'inverse, dans la configuration antiparallèle, où les moments sont antiparallèles, le flux d'électrons est entravé, ce qui se traduit par une résistance électrique plus élevée, comme illustrée dans la figure I.11.

La sensibilité de la GMR à de faibles variations du champ magnétique en fait une technologie cruciale pour diverses applications, telles que les têtes de lecture magnétiques des disques durs et les capteurs de champ magnétique.

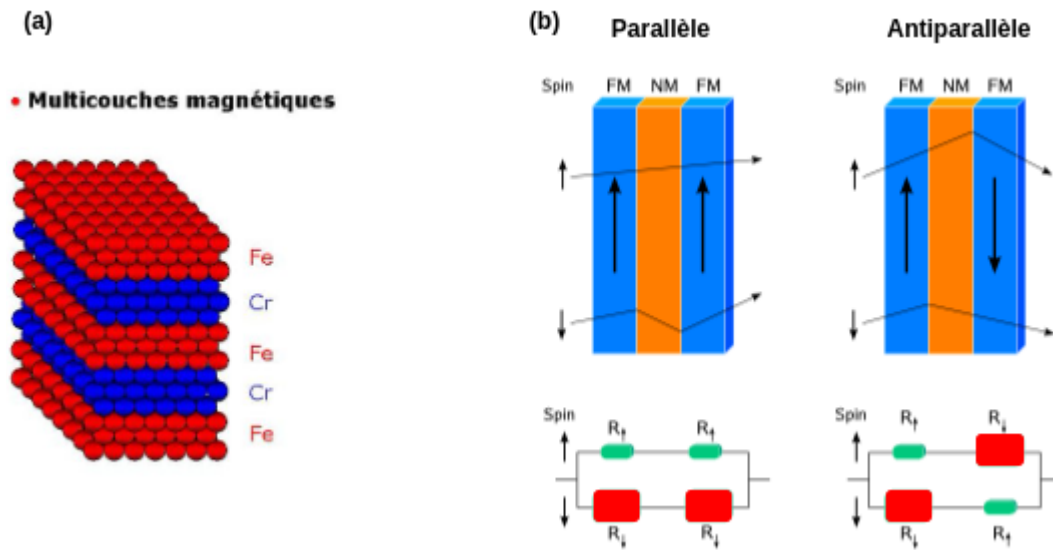


Figure I. 11. Schéma illustrant le modèle électrique de la magnétorésistance géante (GMR). (a) Multicouches magnétiques Fe/Cr/Fe (b) Orientation parallèle et antiparallèle des couches.[56]

I.6.3 Magnétorésistance tunnel (MRT):

La magnétorésistance tunnel (TMR) est constatée au sein des jonctions tunnel magnétiques (MTJ), des structures en couches composées de deux couches ferromagnétiques séparées par une fine barrière tunnel isolante. C'est dans ce type de matériau que l'effet Tunnel entre deux couches ferromagnétiques a été observé [58].

La principale caractéristique de la TMR est le changement significatif de la résistance électrique lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont orientés différemment. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de couches ferromagnétiques, les électrons peuvent traverser la barrière isolante par effet mécanique quantique (l'effet Tunnel), de la couche libre à la couche de référence, et vice versa. La probabilité de l'effet tunnel dépend des états énergétiques des électrons dans les deux couches ferromagnétiques et dans la barrière isolante. Quand les moments magnétiques sont parallèles (configuration parallèle), la probabilité de l'effet tunnel est plus élevée, ce qui se traduit par une résistance électrique plus

faible. En revanche, quand les moments magnétiques sont antiparallèles (configuration antiparallèle), la probabilité de l'effet tunnel est plus faible, ce qui se traduit par une résistance électrique plus élevée. Ce changement de résistance est dû à l'orientation relative des moments magnétiques.

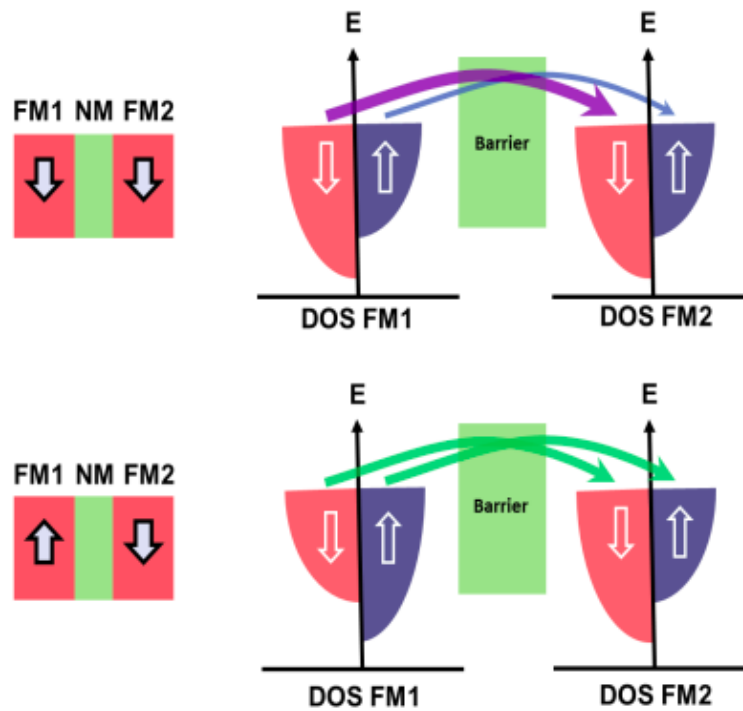


Figure I. 12. Schéma de la magnétorésistance à effet tunnel en configuration parallèle (haut) et antiparallèle (bas).[59]

I.6.4 Spin-FET:

Le spin-FET, également connu sous le nom de transistor à effet de champ spin (Spin Field Effect Transistor), a été proposé par Datta et Das en 1990 [60]. Il s'agit d'un dispositif de spintronique où le contrôle du flux de courant électrique est réalisé non seulement par la charge des électrons (comme dans les transistors à effet de champ traditionnels) mais aussi par leur spin intrinsèque. Le spin-FET est constitué d'un canal semi-conducteur, d'une source, d'un drain et d'une grille. Cependant, dans les spin-FET, l'orientation des spins électroniques

joue un rôle crucial dans la connaissance de la conductivité du canal. Le fonctionnement des spin-FET implique la manipulation de porteurs de charges polarisés en spin dans le canal semi-conducteur. Les porteurs polarisés en spin sont des électrons ayant une orientation préférentielle du spin. La tension de la grille est utilisée pour contrôler l'orientation du spin des porteurs dans le canal (la précession des spins d'une source ferromagnétique vers un drain ferromagnétique), influençant ainsi le courant électrique circulant entre la source et le drain, comme le montre la figure I. 13.

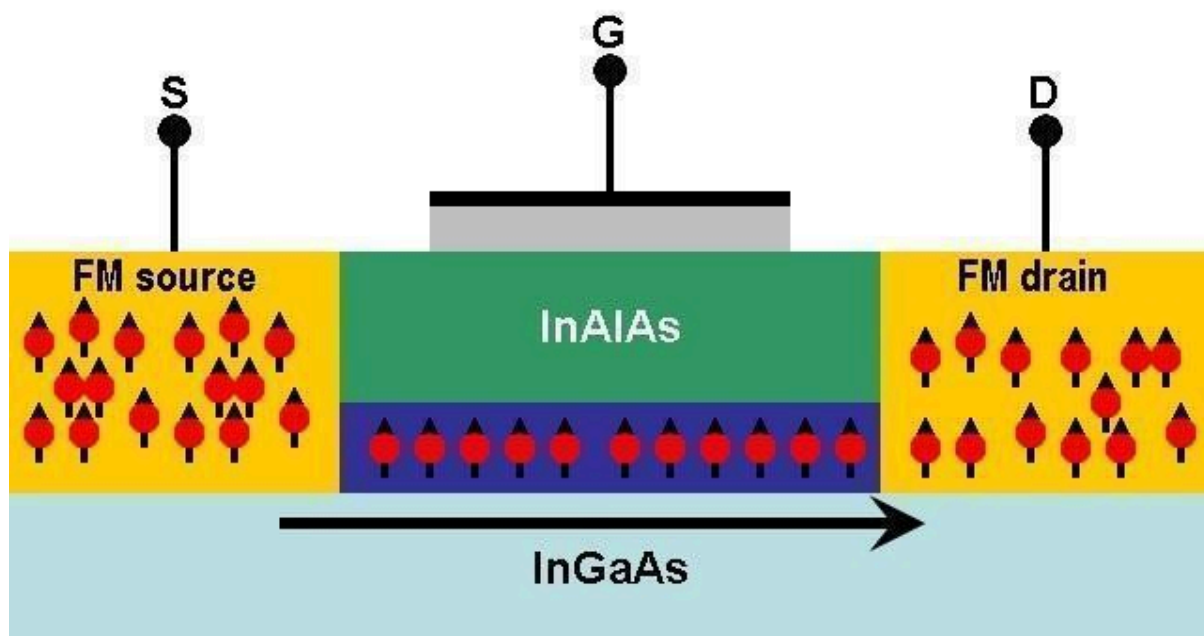


Figure I. 13 Schéma d'un transistor à effet de champ de spin.[60]

I.6.5 Spin-LED:

Une diode électroluminescente de spin (spin-LED) exploite le spin des électrons pour contrôler et manipuler l'émission de lumière. Les diodes électroluminescentes (DEL) traditionnelles reposent sur la recombinaison des paires électron-trou pour émettre des photons. Dans les LED de spin, l'orientation des spins d'électrons est considérée comme un facteur supplémentaire influençant le processus d'émission.

Le principe de spin-LED est illustré par le schéma de la figure I. 14. Il est formé par une couche ferromagnétique (bleu pâle) pour injecter les électrons polarisés en spin dans la couche d'un semi-conducteur (orange) où se produit la recombinaison électron-trou dans la région active (jaune) pour produire de la lumière polarisée (rose, où la rangée indique la direction de la polarisation).

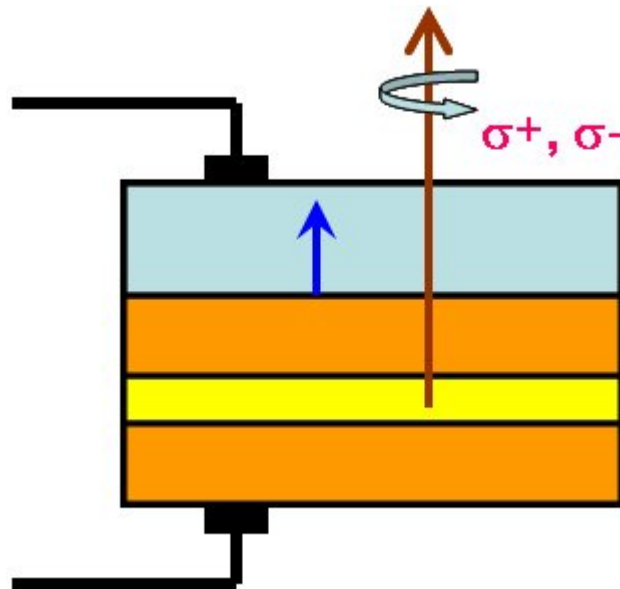


Figure I. 14. Schéma de la SLED (jonction p-n) [61]

I.7. Sulfure de magnésium MgS:

I.7.1 Aperçu sur le MgS:

Le sulfure de magnésium MgS est un chalcogénure alcalino-terreux [62] appartenant à la famille des semi-conducteurs du groupe II-VI [63], il existe en abondance dans la nature [64] et possède une large bande interdite, ce qui le rend intéressant d'un point de vue technologique. [65]. Dans des conditions normales de pression et de température, la structure la plus stable de MgS est la structure rock salt (RS) [66,67] et sa bande interdite est indirecte [67]. Le MgS peut également cristalliser dans la structure d'arséniure de nickel (NiAs) avec

une bande interdite indirecte, dans la structure de zinc blende (ZB) et dans la structure wurtzite (WZ) avec une bande interdite directe [68]. Le MgS est utilisé dans les dispositifs électroluminescents et optoélectroniques, en microélectronique, en catalyse, en médecine et en spintronique [69,62]. Le MgS présente de faibles constantes diélectriques et des bandes interdites appropriées situées dans la région ultraviolette (UV) du spectre lumineux, ces caractéristiques sont recherchées dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques [70]. Drief et all. [5] ont étudié la structure la plus stable des composés MgS, MgSe et MgTe.

Lorsque le MgS est dopé avec des impuretés magnétiques, ses propriétés électroniques, élastiques, optiques et magnétiques sont modifiées [31,18,71]. Le dopage du MgS par Cu^{+2} et Ce a démontré une bonne transition optique [72,73]. Des travaux sur le MgS dopé avec des métaux de transition (Cd, Zn, Cr, Ti, V, Ce...) [74,75,76,77,18,78] ont été réalisés pour l'investigation de nouveaux matériaux DMS [71,31], d'autres études théoriques portées sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de MgS dopées avec Mn^{+2} et Ag^+ [79,80] et l'étude du composé quaternaire $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ [81] ont également été réalisées.

I.7.2 Structure cristalline du MgS:

Le sulfure de magnésium peut cristalliser dans cinq phases cristallines selon les conditions de pression et de température : Rock-Salt (B_1), Chlorure de césium (B_2) [82,83], Zinc blende (ZB) (B_3), Wurtzite (WZ) (B_4), et l'arséniure de nickel (NiAs)(B_{81}) [68]. Les études théoriques [5] et expérimentales [66] menées sur les composés MgTe, MgSe, MgS à la température ambiante et sous pression atmosphérique indiquent leur stabilité dans la phase rock salt FCC de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ N°225 avec une valeur du paramètre de maille égale à 5.198 Å pour le MgS [84]. Dans cette structure, les cations (Mg^{+2}) occupent les positions (0,0,0) et l'anion (S^{-2}) occupe les positions octaédriques ($1/2, 1/2, 1/2$) dans la maille primitive (Figure. I. 15 (c)); la maille conventionnelle possède 8 atomes : 4 atomes de Mg et 4 atomes de S,

comme le montre la Figure. I. 15 (a).

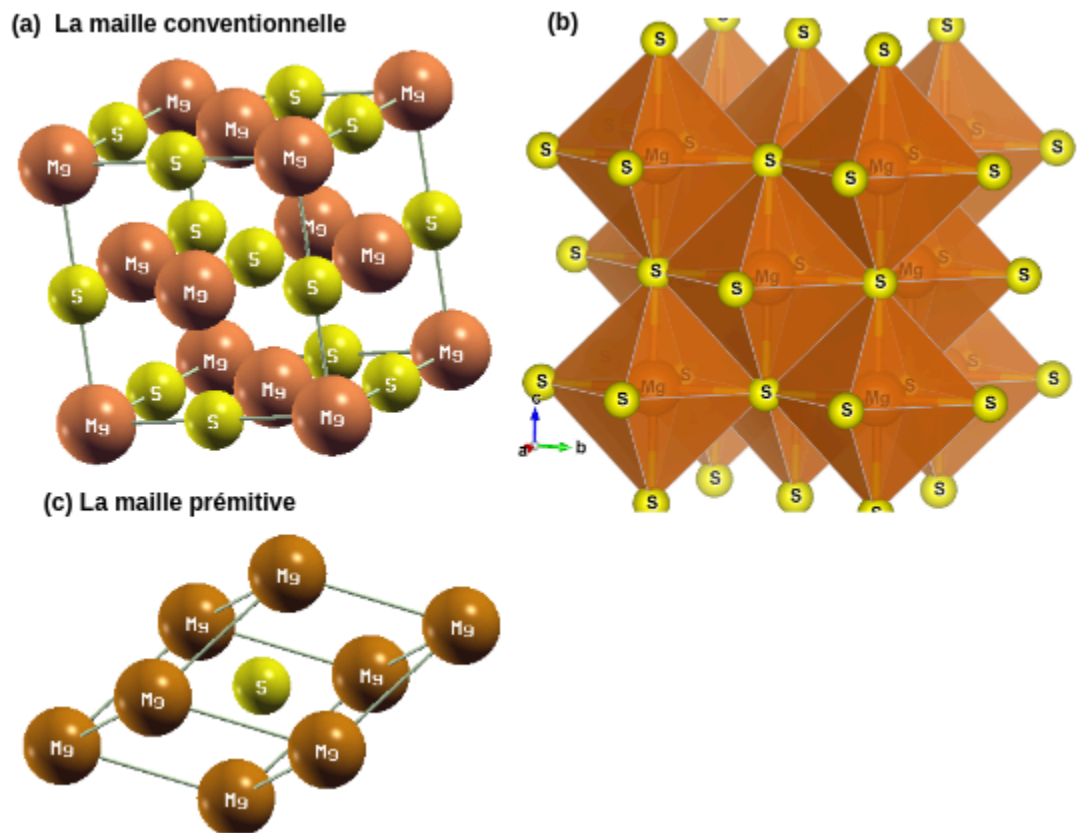
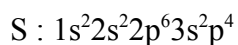
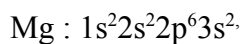


Figure I. 15. Structures cristallines de MgS dans la phase rock salt en format bille (a) (c), et en format polyédrique (b), obtenues par le logiciel VESTA.

I.7. 3 Structure de bandes du MgS:

La configuration électronique des atomes Mg et S sont les suivantes :



La configuration des bandes électroniques de MgS illustre la distribution des niveaux d'énergie au sein d'une bande. La bande de valence de ce composé est principalement constituée des orbitales 3s et 3p du soufre (S), ainsi que de l'orbital 3s du magnésium (Mg). En ce qui concerne la bande de conduction, elle englobe les états électroniques d'énergie plus élevée de type 3p-S et 3p-Mg.

L'écart énergétique séparant le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est appelé bande interdite. Le MgS est un semiconducteur à gap indirect, car le minimum de sa bande de conduction (point Γ) et le maximum de sa bande de valence (point X) ne sont pas situés au même point (Figure I. 16). La valeur du gap énergétique du MgS dans la phase RS a été calculée par Drief et all. [5] et par Zeyneb et all. [18], les valeurs respectives rencontrées par ces auteurs sont égales à 2.208 eV et 4.010 eV.

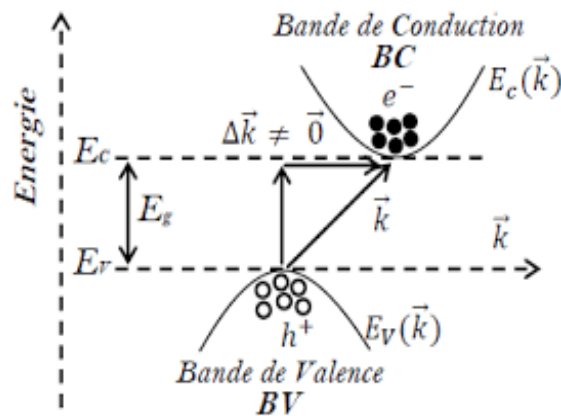


Figure I. 16. Structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur à gap indirect.

La structure des bandes est souvent représentée dans la première zone de Brillouin qui représente la maille élémentaire du réseau réciproque du cristal et qui est l'unité répétitive dans l'espace réciproque et dans laquelle sont contenues toutes les informations sur le réseau cristallin, les propriétés électroniques des matériaux sont généralement analysées dans cette zone.

La limite de la zone de Brillouin est définie par des plans où les vecteurs d'onde ont des magnitudes spécifiques. La première zone de Brillouin de la structure rock salt est représentée dans la Figure I. 17. Les points de haute symétrie sont Γ (0, 0, 0), X (1/2, 0, 1/2), W (1/4, 1/4, 1/2), K (3/8, 3/8, 3/4) et L (0, 0, 1/2). Les lignes de haute symétrie sont Λ , Δ , et Z.

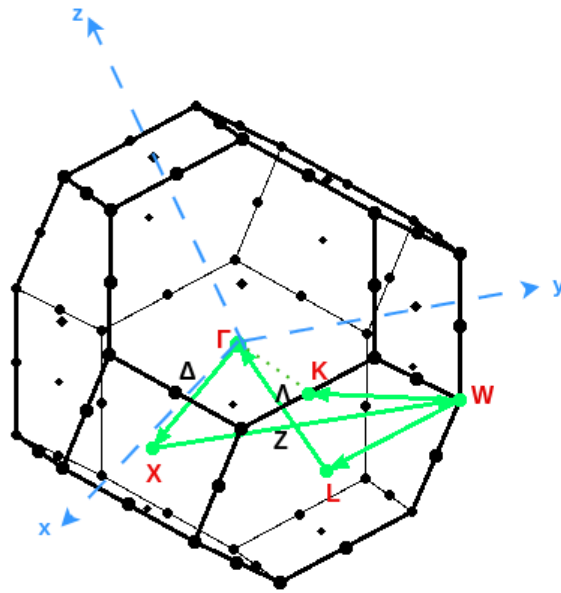


Figure I. 17. Première zone de Brillouin de MgS dans la structure rock salt.

Références:

- [1] Nejatipour, H., Dadsetani, M. *Physica Scripta* (2015), 90(8), 085802.
- [2] Gupta, Y., Sinha, M. M. semiconductors, *J. Magn. Magn Mater* (2018), 374(2015) 164–172.
- [3] Ghebouli, M. A., Ghebouli, B., et all. *Physica B: Cond. Matter* (2021), 610, 412858.
- [4] Luo, H., Ghandehari, K., et all. *Physical .Rev B* (1995), 52(10), 705.
- [5] Drief, F., Tadjer, A., et all. *Catalysis Today* (2004), 89(3), 343-355.
- [6] Hung, L. X., Thang, P. N., et all . Synthesis, *J. Electronic .Mater* (2016), 45, 4425-4431.
- [7] Banu, I. S., Rajagopalan, M., et all. *J. low temperature physics* (1998), 112, 211-226.
- [8] Dagognet, F. *Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation*. Champ Vallon (2002), 210 p.
- [9] Averous, M., Balkanski, M. (Eds.) . Springer Science . Business Media (2012), Vol. 55.
- [10] Furdyna, J. K. *J. Applied .Phys* (1988) , 64(4), R29-R64.
- [11] Jungwirth, T., Sinova, J., et all. *Rev. Modern .Phys* (2006), 78(3), 809.
- [12] Ohno, H. *Science* (1998), 281(5379), 951-956.
- [13] Adli, W. *J. Superconductivity.Novel Magm* (2020), 33(10), 3107–3112.
- [14] Bourouis, C., Meddour, A., et all. *J. Electronic. Materials* (2019), 48(6), 3794–3804.
- [15] Marius, G. Berlin Heidelberg, Springer (2010), pp. 775–776.
- [16] Saini, H. S., Singh, M., et all. *J. Magnetism .Magnetic. Mater* (2013), 331(1), 1–6.
- [17] Sajjad, M., Zhang, H. X., et all. *J. Magnetism .Magnetic Mater* (2013), 343(177–183).
- [18] Abdelli, Z., Meddour, A., et all. *J. Electronic .Mater* (2019), 48(6), 3794–3804.
- [19] Groot, R. A., Mueller, F. M., et all. *Rev. Let.* 50 (1983) 2024.
- [20] Galanakis, I. *Physical Review B* (2005) , 71(1), 012413.
- [21] Behbahani, M. A., Moradi, M., et all. *Physics and Chemistry of Solids* (2016), 92, 85–93.
- [22] Hu, Y., Zhang, J. M. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* (2017), 192, 253–259.
- [23] Qiu, H., Wang, Z., Sheng, X. *J. Phys. Letters A* (2013) , 377(3–4), 347–350.
- [24] Soulen, R. J., Byers, J. M., et all. Coey, J. M. D. *Science* (1998) , 282, 5386, 85–88.
- [25] Kobayashi, K. I., Kimura, T., et all. *Nature* (1998), 395(6703), 677–680.
- [26] Yousif, S. E. A., Yassin, O. A. *J. Alloys and Compounds* (2010) , 506(1), 456–460.
- [27] Aharbil, Y., Labrim, H., Benmokhtar, et all. *Materials Chemistry and Physics* (2016) , 183, 588–594.
- [28] Zhao, Q., Xiong, Z., Luo, et all. *Applied Surface Science* (2017) , 396, 480–483.
- [29] Rani, A., Kumar, R. *J. Superconductivity . Novel Magnetism* (2017), 30(6), 1483–149
- [30] Alay-e-Abbas, S. M., Wong, K. M., et all. *Solid State Sciences* (2012), 14(10), 1525–1535.
- [31] Gous, M. H., Meddour, A., Bourouis, C. *J. Superconductivity. Novel Magnetism* (2016), 29(11), 2849–2857.
- [32] Berber, M., Doumi, B., et all. *J. Electronic Materials* (2018) , 47(1), 449–456.
- [33] Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., et all. *J. Magnetism .Magnetic .Mater* (2015), 374, 164–172.
- [34] Doumi, B., Mokaddem, A., et all. *The European Physical Journal B* (2015) , 88(4), 1–9.

- [35] Doumi, B., Mokaddem, A., et al. *RSC Advances* (2015), 5(112), 92328–92334.
- [36] Park, Y. D., Hanbicki, A. T., et al. *Applied Phys. Letters* (2002), 81, 1471.
- [37] Goswami, R., Kioseoglou, G., et al. *Acta Materialia* (2007), 55, 4625.
- [38] Chikazumi, S., Graham, C. D. Oxford University Press: Oxford, UK. (2009)
- [39] Cullity, B. D., Graham, C. D. *2nd ed.* Wiley: New York (2008), NY, USA.
- [40] Néel, L. *Annales de Physique* (1948), 137--198.
- [41] Furdyna, J.K., Kossut, J. (Eds.). *Vol. 25 of Semiconductors and Semimetals*. Academic (1988), New York.
- [42] Furdyna, J.K. *J. Appl. Phys* (1988) . 64, R29.
- [43] Kramer, H.A. *Physica* (1934), 1, 182.
- [44] Anderson, P.W. . *Magnetism* (1962), *Vol. IIB* (G. T. Rado and H. Suhl Ed., Wiley, New York).
- [45] Rogl, G., Grytsiv, A., et al. *Acta Materialia* (2016), 107, 178-195.
- [46] Zener, C. *Phys. Rev* (1951). 81(3), 440.
- [47] Christian, A. B. Montana State University (2017)
- [48] Ahmed, N., and all. *J. Superconductivity . Novel Magnetism* (2018), 31, 4079-4089.
- [49] Ruderman, M. A., Kittel, C. *Phys. Rev* (1954) . 96, 99.
- [50] Dielt, T., Ohno, H., et al. *Science* (2000), 287, 1019.
- [51] Kim, D.W., Lee, K.W., et al. *J. Magn. Magn. Mater* (2018), 460, 397–400.
- [52] Mulens, V., del Puerto Morales, M., et al. *ISRN Nanomater* (2013), 646284.
- [53] Borders, W.A., et al. *Appl. Phys. Express* (2016), 10, 013007.
- [54] Thomson, J. J. *Philosophical Magazine* (1897), 44, 93.
- [55] Mott, N. *A Life in Science* (1995) . CRC Press.
- [56] Baibich, M. N. et al. *Phys. Rev. Lett* (1988). 61, 2472.
- [57] Binasch, G., et al. *Phys. Rev. B* (1989) 39, 4828(R).
- [58] Julliere, M. *Physics Letters A* (1975), 54(3), 225-226.
- [59] Reza, R. Tohoku University (2015)
- [60] Datta, S., Das, B. . *Appl. Phys. Lett* (1990) 56, 665.
- [61] The Spintronics Challenge. *Physics World* (2008)
- [62] Wang, M. W., Phillips, M. C., et al. *J. Applied Physics* (1993), 73(9), 4660–4668.
- [63] Davidson, I. A., Moug, R. T., et al. *Physica Status Solidi* (2010), 247(6), 1396–1398.
- [64] Wang, M., Li, X., et al. *Alloys. Compounds* (2014), 603, 158–166.
- [65] Cardona, M., Harbeke, G. *Physical Review* (1965), 137(5), 1467.
- [66] Gökoglu, G., Durandurdu, M., et al. *J. Comput. Mater. Science* (2009), 47(2), 593–598.
- [67] Peiris, S. M., Campbell, A. J., et al. *J. Phys. Chemistry .Solids* (1994), 55(5), 413–419.
- [68] Duman, S., Bağcı, S., et al. *Physical Review B* (2006), 73(20), 205201.
- [69] Pandey, R., Sivaraman, S. *J. Phys. Chemistry . Solids* (1991), 52(1), 211–225.
- [70] Tien, L. C., Ho, C. H. In *Gallium oxide* (2019) (pp. 67-90).
- [71] Tanveer, W., Mahmood, Q., et al. *J. Superconductivity. Novel Magnetism* (2017), 30(12), 3481–3491.
- [72] O’Brien, T. A., Rack, P. D., et al. *J. Luminescence* (1998), 78, 245.
- [73] Sakthivel, P., Gokila, V., et al. *J. Physics: Conference Series* (2021), 1964.
- [74] Noor, N. A., Shaukat, A. *International J. Modern Physics B* (2012), 26(30), 1250168.
- [75] Sarkar, U., Chattopadhyaya, S. *Materials Today: Proceedings* (2021), 46, 6207-6212.

- [76] Semassel, E., et all. *Physica B: Condensed Matter* (2023), 657, 414778.
- [77] Mahmood, Q., et all. *J. Superconductivity . Novel Magnetism* (2016), 29, 1387-1397.
- [78] Chen, Z. J., et all. *J. Applied Physics* (2009) , 105(6).
- [79] Rasu, K. K., Sakthivel, P., et all. *Optik* (2021), 225, 165774.
- [80] Sakthivel, P., Rasu, K. K., et all. *Optik* (2021) , 236, 166544.
- [81] Ghosh, D., Chanda, S., et all. *J. Pramana* (2020) , 94, 1-20.
- [82] Varshney, D., Kaurav, N., et all. *J. Phys. Chemistry. Solids* (2008), 69(1), 60-69.
- [83] Chen, Z. J., Xiao, H. Y. . Density functional theory investigation on structural properties of MgS crystal, (2005): 5301-5307.
- [84] Wyckoff, R.W.G., Wyckoff, R.W. . *Crystal Structures, vol. 1*, Interscience publishers (1963) , New York

Chapitre II

Méthodes de calculs ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Introduction:

Ce chapitre traite en détails les diverses techniques fondamentales utilisées dans le domaine de la modélisation moléculaire, il contient des aperçus approfondis de certaines méthodes et approximations utilisées dans la modélisation des systèmes quantiques complexes dont le traitement par les méthodes classiques de calculs s'avère très lourd et parfois impossible.

Au début de ce chapitre est présentée l'équation de Schrödinger (II.1), équation fondamentale en mécanique quantique et dont la résolution passe inévitablement par des approximations adéquates et spécifiques aux systèmes traités pour l'obtention de solutions physiques. Ensuite est présentée l'approximation de Born-Oppenheimer (II.2), qui repose sur le principe qui consiste à séparer les mouvements nucléaires et électroniques pour rendre possible le traitement des systèmes moléculaires complexes.

La deuxième approximation est celle d'Hartree et d'Hartree-Fock (II.3), fournissant un cadre conceptuel décrivant le mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique moyen. Par la suite, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) (II.4), accompagnée des théorèmes fondamentaux d'Hohenberg et Kohn (II.4.1) et des équations de Kohn et Sham (II.4.2), toutes ces approximations ont été développées pour venir en aide à l'approche d'Hartree-Fock.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, le seul problème qui entravait la solution de l'équation de Schrodinger était le terme lié à l'énergie d'échange-corrélation qui ne possédait pas une forme analytique pour la calculer. Dans ce contexte, un nombre assez important d'applications a vu le jour pour permettre d'arriver à une valeur de cette énergie et qui est tellement nécessaire pour résoudre cette équation, on peut citer, entre autres, les approximations de la Densité Locale (LDA) (II.5.1), du Gradient Généralisé (GGA) (II.5.2), et le Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mbj) (II.5.5), offrant des compromis entre la précision et le coût du calcul.

La fonction d'onde nécessaire pour la résolution de l'équation de Schrodinger est définie à travers des méthodes telles que la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) (II.6) ainsi que les méthodes APW (II.7), APW+lo (II.8), LAPW (II.9) et LAPW+LO (II.10), chacune avec ses avantages spécifiques et ses limites d'application.

Enfin, ce chapitre est clôturé par une présentation du code de calcul wien2k (II.12), un outil de calcul fondamental pour exécuter les méthodes de calculs qui offrent la possibilité d'une

compréhension plus large et plus approfondie des phénomènes quantiques complexes susceptibles de se produire dans les systèmes étudiés.

II. 1. Résolution de l'équation du Schrödinger:

L'équation de Schrödinger, développée en 1927 par Erwin Schrödinger, constitue le principe fondamental de la mécanique quantique, elle permet de décrire avec précision l'évolution de la fonction d'onde d'un système physique constitué de n électrons et de N noyaux à l'état fondamental. Cette équation, indépendante du temps, a la forme suivante [1] :

$$H\psi(r_i, R_j) = E\psi(r_i, R_j), \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien exprimant l'énergie totale du système, $\psi(r_i, R_j)$ est la fonction d'onde électronique dépendant de la position r_i de l'électron et de la position R_j du noyau et E est l'énergie du système quantique.

La résolution exacte de l'équation (II.1) n'est envisageable que pour un système simple (mono-électronique), comme celui de l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes poly électroniques (n électrons + N noyaux), il est impossible de résoudre analytiquement l'équation (II.1).

L'hamiltonien H est composé de l'énergie cinétique des électrons T_e de masse m_e et des noyaux T_n de masse M_N , ainsi que de l'énergie potentielle due aux interactions coulombiennes répulsives entre électrons V_{e-e} et aux interactions entre noyaux V_{n-n} et attractives entre noyaux et électrons V_{n-e} , H s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i^{\rightarrow}}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 R_i^{\rightarrow}}{M_N} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_j}{|r_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} e^2 |r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}| + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} \\ \equiv & \quad \quad \quad \equiv \quad \quad \quad \equiv \quad \quad \quad \equiv \quad \quad \quad \equiv \\ & \{T_e\} \quad \quad \quad \{T_n\} \quad \quad \quad \{V_{n-e}\} \quad \quad \quad \{V_{e-e}\} \quad \quad \quad \{V_{n-n}\} \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Les méthodes basées sur des approximations dérivées de l'approche ab initio permettent de résoudre, de manière extrêmement précise, l'équation de Schrödinger (II.1) et obtenir des solutions physiques plausibles. Suite à cela, il est possible de remonter aux structures des bandes électroniques des matériaux et, par conséquent, on obtient des résultats proches des ceux réalisés par des expérimentations.

Dans la suite, nous allons présenter succinctement les approximations adoptées dans la résolution de l'équation de Schrodinger en commençant par l'approximation de Born-Oppenheimer jusqu'à arriver à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

II. 2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Dans les matériaux solides, les noyaux possèdent une masse très grande comparée à celles des électrons ; par conséquent, leur déplacement est beaucoup plus lent que celui des électrons dans le système. L'utilisation de l'approximation de Born-Oppenheimer (1927), simplifie efficacement la résolution de l'équation de Schrödinger, elle repose sur l'hypothèse qui suppose que la position des noyaux atomiques est fixe par rapport à celle des électrons car ces derniers se déplacent avec une vitesse considérablement plus élevée. Dans de telles conditions, seule l'énergie cinétique des électrons T_e est considérée, celle des noyaux T_n est par conséquent négligée et le potentiel répulsif entre les noyaux V_{n-n} est considéré comme constant [2].

Partant du fait que les mouvements des noyaux et des électrons dans une molécule sont séparés, la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ peut être exprimée sous la forme [3].

$$|\Psi\rangle = |Y(R)\rangle |\psi R(r)\rangle \quad (\text{II.3})$$

Où $|Y(R)\rangle$ et $|\psi R(r)\rangle$ représentent respectivement les fonctions d'ondes nucléaire et électronique.

L'Hamiltonien de l'équation (II.1), compte tenu de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique ayant comme expression :

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i^{\rightarrow}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|r_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} \right) \quad (\text{II. 4})$$

≈
Cst

L'équation de Shrodinger s'écrit alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad , \quad (II.5)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i^{\rightarrow}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_j}{|r_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i^{\rightarrow} - r_j^{\rightarrow}|} \right] |\Psi_e(r)| = E_e |\Psi_e(r)| \quad (II.6)$$

L'approximation proposée par Born-Oppenheimer est restée insuffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger en raison de l'existence des interactions électron-électron, qui entravent la résolution totale du problème. Pour cela, il faut faire appel à d'autres approximations, telles que celles de Hartree et d'Hartree-Fock [4,5].

II. 3. Approximation d'Hartree et d'Hartree-Fock:

L'approximation d'Hartree (1928) [4] est essentielle dans la résolution de l'équation de Schrödinger poly électronique en adoptant l'approche du champ moyen. Le mouvement de chaque électron est régi par le potentiel moyen engendré par les autres électrons et le noyau atomique. Ce phénomène est dû au fait que dans un système constitué de n électrons et de N noyaux, ils se comportent de manière indépendante, évoluant dans un champ électrostatique moyen sans être influencés par les spins ou les corrélations.

Ensuite, la méthode d'approximation de Hartree-Fock (1930) est arrivée, [5,6]. Cette méthode améliore l'approximation de Hartree en prenant également en compte la symétrie des fonctions d'onde, ce qui permet d'introduire l'interaction d'échange. L'échange est causé par le principe d'exclusion de Pauli qui découle du principe d'Heisenberg. Celui-ci établit que toute fonction d'onde d'un système donné doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules. En 1930, Fock [5] suggère que la fonction d'onde d'un système composé de n électrons peut être définie par combinaison linéaire des fonctions d'onde des électrons individuels, tout en prenant la forme d'un déterminant de Slater qui respecte la règle d'exclusion de Pauli.

$$\Psi^{HF}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_1) \Psi_N(r_1) \} \quad (II.7)$$

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

et ψ_i : les fonctions d'ondes mono-électroniques.

Les équations couplées du modèle de Hartree-Fock à résoudre deviennent :

$$\hat{F}_i \psi_i(r_i) = \varepsilon_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

L'opérateur Fock \hat{F}_i englobe l'opérateur cinétique, l'interaction avec le potentiel effectif, ainsi que le terme d'échange.

Ces approches d'interaction de configuration ont été développées à partir de cette fondation. Le but est d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Toutefois, l'utilisation des calculs sur des échelles réduites est entravée par l'augmentation rapide du nombre de configurations lorsque le nombre d'électrons impliqués est important. Pour pallier ce problème, DFT a été développée. Elle facilite la résolution de l'équation de Schrödinger en se servant de la densité électronique comme variable essentielle pour décrire l'état d'un système, à la place des fonctions d'onde. La simplification du système présente beaucoup d'avantages, car on arrive à réduire le nombre de degrés de liberté de $3N$ à ceux d'une fonction scalaire simple dans un espace tridimensionnel. Cela transforme efficacement un système à N corps en un système à une seule particule.

II. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La DFT simplifie le problème quantique multi corps en utilisant un support indispensable pour simuler les propriétés d'un matériau. La principale idée de la DFT consiste à relier l'énergie totale d'un système électronique à sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ en utilisant une fonction d'énergie qui dépend de cette densité. Le développement de ce principe repose sur les travaux à l'échelle atomique de Hohenberg - Kohn et de Kohn-Sham [7,8] qui sont discutés dans la section (II.4.1) et (II.4.2)

II. 4.1. Théorèmes d'Hohenberg - Kohn:

L'approche de Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964 [7] repose sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1. « Pour chaque distribution de densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans tout le système de particules, il existe un potentiel extérieur unique $V_{Ext}(\vec{r})$ qui est associé aux noyaux dans leur état fondamental. » [7]

Ce premier théorème démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système est entièrement déterminée par la densité électronique correspondante $\rho(\vec{r})$. Cela signifie qu'il n'y a aucune autre manière de décrire le système (fonction d'onde différente : $\Psi \neq \Psi'$)

Théorème 2. « Le minimum de la fonctionnelle de l'énergie $E_0 = \min E \rho(\vec{r})$ est donné par la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, pour un potentiel externe $V_{Ext}(\vec{r})$ donné. » [7]

Donc la fonctionnelle de l'énergie de la densité électronique obéit au principe variationnel selon l'expression suivante :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{Ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (II.9)$$

Où la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ est définie comme étant la somme de l'énergie cinétique (T) et de l'énergie potentielle des interactions coulombiennes répulsives entre les électrons (V_{e-e}), elle s'écrit comme suit :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho], \quad (II.10)$$

Selon ces deux théorèmes, l'approximation des équations de Kohn-Sham permet de Corriger et de reformuler l'erreur introduite dans l'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$.

II. 4.2. Équations de Kohn et Sham:

Après les fondements de Hohenberg-Kohn, en 1965, Kohn et Sham [8] ont introduit le concept d'un système auxiliaire et fictif d'électrons non interactifs qui possède la même densité $\rho(r)$ que le système réel. Les termes inconnus sont regroupés dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}(\rho)$, qui caractérise explicitement le système. Ainsi, l'état fondamental à plusieurs corps peut être décrit avec précision. La fonctionnelle énergétique de l'état fondamental de l'équation (II.9) peut aussi bien s'écrire :

$$E_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r) V_{Ext}(r) d^3r + \left\{ \int \rho(r) V_H(r) d^3r \right\} \quad (\text{II.11})$$

$$\equiv \{EH[\rho]\}$$

Où $T_s[\rho]$: est l'énergie cinétique classique des particules sans interaction.

$V_{Ext}(r)$: L'énergie potentielle externe,

$E_H[\rho]$: L'énergie coulombienne classique de Hartree.

$E_{XC}[\rho]$: La fonction d'énergie d'échange-corrélation qui est une nouvelle fonctionnalité qui englobe tout ce qui n'est pas connu de manière exacte. En d'autres termes, elle est définie comme la différence entre l'énergie approximative et l'énergie exacte du système. Il est donc possible d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation comme suit:

$$E_{XC}[\rho] = [T^{Cl}[\rho] - T_s[\rho]] + [V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]] \quad (\text{II.12})$$

Grâce à cette réécriture de l'énergie basée sur les N fonctions d'ondes mono électroniques, le problème devient plus simple et se réduit à trois équations, dénommées équations de Kohn et Sham [8] :

1^{ère} équation de K-S : Définition du potentiel effectif

$$V_{Eff}[(\vec{r})] = V_{Ext}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho] + V_{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (\text{II.13})$$

Avec : $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ représente le potentiel d'échange-corrélation, donné par :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{II.14})$$

2^{ème} Equation de K-S : introduction de $V_{Eff}[\rho(\vec{r})]$ dans les N équations de Schrödinger de fonction d'onde ψ_i

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Ext}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Eff}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (\text{II.15})$$

3^{ème} Equation de K-S : relation entre la densité électronique et les N fonctions d'onde ψ_i

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (\text{II.16})$$

La résolution des équations (II.13), (II.15) et (II.16) de K-S devient possible si l'énergie $E_{XC}[\rho]$ et le potentiel $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ d'échange-corrélation sont connus.

La méthode itérative est utilisée pour obtenir le potentiel $V_{Eff}[\rho(\vec{r})]$ à partir d'une densité électronique initiale (ρ_i). En résolvant l'équation de Kohn-Sham (II.16), on calcule une nouvelle densité (ρ_1) de ψ_1 . Si cette dernière diffère de (ρ_i), les deux densités (ρ_i) et (ρ_1) sont combinées pour obtenir une nouvelle densité (ρ_2). L'exemple donné dans la Figure. II

1. Illustre le schéma du cycle SCF utilisé pour résoudre les équations KS.

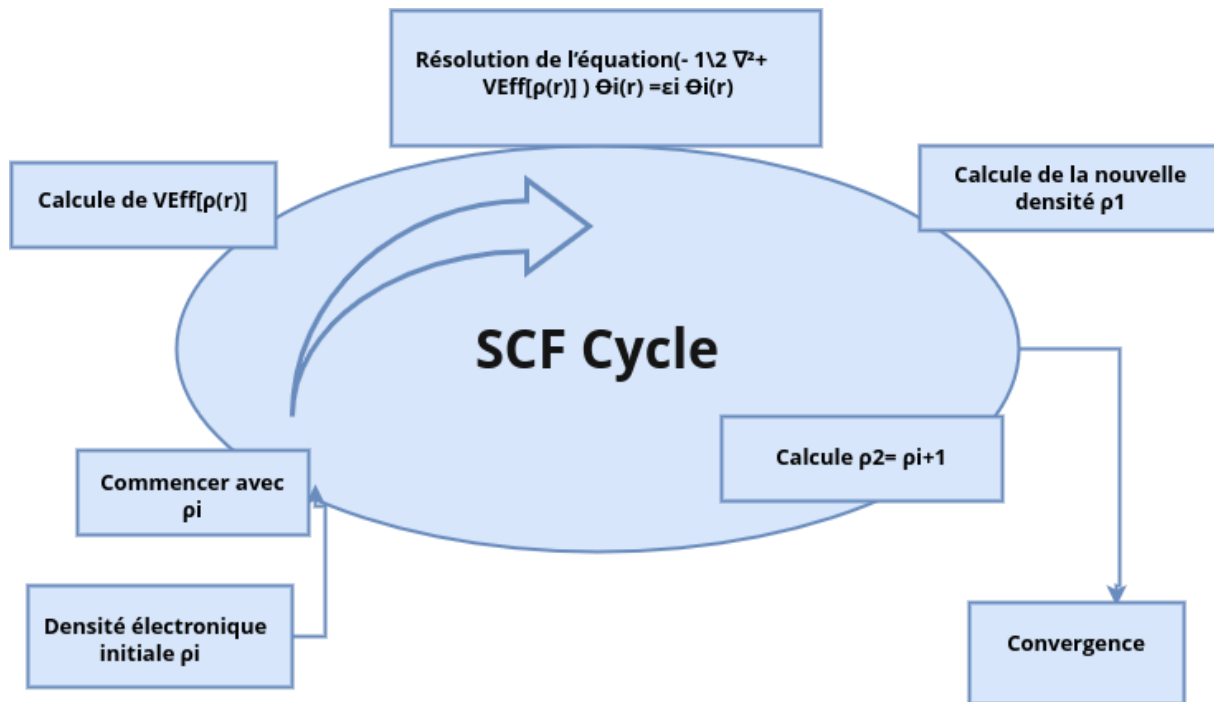


Figure II. 1. Représentation schématique du cycle SCF pour résoudre les équations KS

II. 5. Les approximations du potentiel d'échange-corrélation:

L'obtention de solutions aux équations de Kohn-Sham est dépendante du terme d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$, qui reste l'inconnue et dont la connaissance facilite la solution de ces équations. Malheureusement, cette limite majeure de la théorie de la fonctionnelle de la densité n'a pas été clairement indiquée dans l'équation II.12. L'absence d'une expression analytique pour V_{XC} a conduit les chercheurs à proposer des modèles pour calculer d'une manière approximative ce terme sans lequel des solutions ne seraient pas possibles. De nombreuses approximations ont vu le jour, entre autres on cite l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité de gradient généralisé (GGA). Dans la suite, nous discuterons dans les détails ces approximations.

II. 5. 1. L'approximation de la densité locale (LDA):

La LDA, proposée par Kohn et Sham [8], est essentielle pour trouver une expression analytique satisfaisante du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Cette approche suppose que le potentiel d'échange-corrélation est une fonction de la densité électronique

locale. On assimile le système à un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ en un point \vec{r} . En utilisant cette approximation, on peut postuler que la fonctionnelle d'échange-corrélation prend la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r, \quad (II.17)$$

Noté que ε_{XC}^{LDA} est l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène, construite par deux termes, le terme d'échange $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui peut être calculée analytiquement en utilisant la fonction d'énergie d'échange de Dirac [9] et le deuxième terme est le terme de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui est calculé numériquement par des méthodes de Monte-Carlo, par Ceperley et Alder [10].

L'estimation de la densité locale est particulièrement précise pour les systèmes covalents et les métaux simples, où la densité électronique varie lentement. Cependant, il faut souligner quelques inconvénients notables, tels que la sous-estimation du paramètre de la maille, de l'énergie du gap et des moments orbitaux de spin [11]. Par conséquent, il est essentiel d'ajouter des termes supplémentaires dans l'expression d'échange et de corrélation pour pallier ces problèmes, ce qui sera discuté dans la section suivante.

II. 5. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

La GGA (Generalized Gradient Approximation) consiste en écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ de la même manière que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ qui dépend à la fois de la densité électronique et du module de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ [12]. Dans ces conditions, son expression est la suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3r, \quad (II.18)$$

En général, la fonctionnelle d'échange-corrélation des systèmes polarisés en spin a la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA} [\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r), \nabla\rho\uparrow(r), \nabla\rho\downarrow(r)] d^3r, \quad (II.19)$$

La méthode GGA donne des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux, elle est plus précise que la LDA avec une erreur réduite d'un facteur 3 à 5 comparés à la LDA.[13] Effectivement, cette méthode est très efficace pour traiter les métaux de transition,[14] les réactions chimiques, [15,16] les solides et les systèmes magnétiques. [17,18]

Il existe de nombreuses versions de la GGA telles que : Perdew, Wang et Becke [19] Perdew, Burk et Ernzerhof [20] (PBE). Wu-Cohen [21] ont développé la méthode WC-GGA, qui utilise sur une approximation simple et plus précise de l'énergie d'échange-corrélation, basée sur la fonctionnelle de corrélation de Perdew Burk Ernzerhof (PBE). Bien que cette méthode a été conçue initialement pour les densités électroniques qui changent lentement, elle se révèle également efficace pour prédire les énergies d'échange des solides.

II.5.3. L'approximation TB-mBJ:

Les anomalies (sous estimations des résultats de calculs) observées sur les approximations LDA et GGA ont conduit Tran et Blaha à introduire une approche innovante en proposant leur propre potentiel d'échange, nommé BJ, [22] combiné avec le potentiel de corrélation de la LDA, pour avoir l'approche BJLDA. En se basant sur la BJLDA [23], Tran et Blaha [24] ont notablement amélioré leurs prévisions en modifiant le potentiel d'échange BJ pour créer une nouvelle méthode dénommée mBJ (Modified Becke Johnson). L'une des caractéristiques principales de la méthode TB-mBJ est sa capacité à fournir des valeurs précises du gap énergétique dans les semi-conducteurs. Cette adaptation relativement simple du potentiel BJ initial a permis d'obtenir une excellente concordance avec d'autres approximations de coûts plus élevés en raison de leur grande auto-cohérence, on cite à titre d'exemples les fonctionnelles hybrides [25,26] et la méthode GW [27, 28, 29]. L'expression du potentiel modifié BJ (mBJ) [30] proposé par Tran et Blaha en 2009 [24] se présente sous la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBj}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II.20)$$

Le symbole $V_{x,\sigma}^{mBj}(r)$ fait référence au potentiel de Becker-Roussel (BR) [31], qui modélise le potentiel coulombien généré par les trous d'échange. Le terme $\rho_{\sigma}(r)$ représente la densité électronique dépendante du spin, tandis que $t_{\sigma}(r)$, indique la densité d'énergie cinétique, le paramètre c (équation II.20) est également pris en compte dans cette formulation.

$$c = \alpha + \left(\gamma \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.21})$$

Les paramètres α et γ sont ajustables, leurs valeurs par défaut sont : $\alpha = -0.012$ et $\gamma = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$, tandis que V_{cell} représente le volume de la cellule unitaire.

II. 6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) à potentiel plein:

La méthode FP-LAPW, essentielle en physique des matériaux, est basée sur la DFT et utilise les ondes planes augmentées et linéarisées. Elle a été introduite dans les années 1930 et n'arrête pas d'être développée, elle a impacté positivement l'avancement dans le domaine de l'étude des propriétés électroniques des solides.[32] Elle combine la flexibilité des ondes planes avec la précision des ondes augmentées à l'intérieur des sphères atomiques, tout en linéarisant le potentiel électrique pour obtenir une description précise des interactions électroniques à l'échelle atomique.[33]

II.7. Méthode des ondes planes augmentées APW:

La méthode APW (Augmented Plane Waves : APW), a été introduite initialement par Slater [34] en 1937, elle implique l'expansion des états propres d'une équation de Schrödinger (II.2) pour une particule indépendante en utilisant des fonctions de base. Chaque fonction de base est représentée de manière unique dans les deux régions distinctes illustrées dans la Figure. II.2.

La région des sphères Muffin-Tin (MT) est une zone où les sphères sont disposées de telle manière à ne pas chevaucher et sont centrées sur les sites atomiques. Ces sphères notées "MT", ont un rayon R et à leur intérieur le potentiel a une symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont radiales.

Dans la zone interstitielle entre les atomes, où le potentiel est régulier, la fonction d'onde est représentée de manière à prendre en compte les variations graduelles qui relient les régions similaires à des atomes.

Le potentiel est défini par la relation suivante :

$$\begin{cases} \{V(r) = V(r), \text{ pour } r > R\} \\ \{V(r) \equiv cst, \text{ pour } r < R\} \end{cases}, \quad (\text{II. 22})$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-tin

En conséquence, les fonctions de base pour les deux régions s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} \{ \Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot Y_{lm}(\vec{r}) \cdot U_l(r, E_l) \}, \text{ pour } r < R \\ \{ \Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{K} c_{K} \cdot e^{i(K\vec{r} + K\vec{r})} \}, \text{ pour } r > R \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

$\Phi(\vec{r})$ Représente la fonction d'onde, Ω désigne le volume de la maille unitaire, Y_{lm} sont les harmoniques sphériques, A_{lm} sont les coefficients associés au développement de la fonction d'onde et $U_l(r, E_l)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger (II.1)

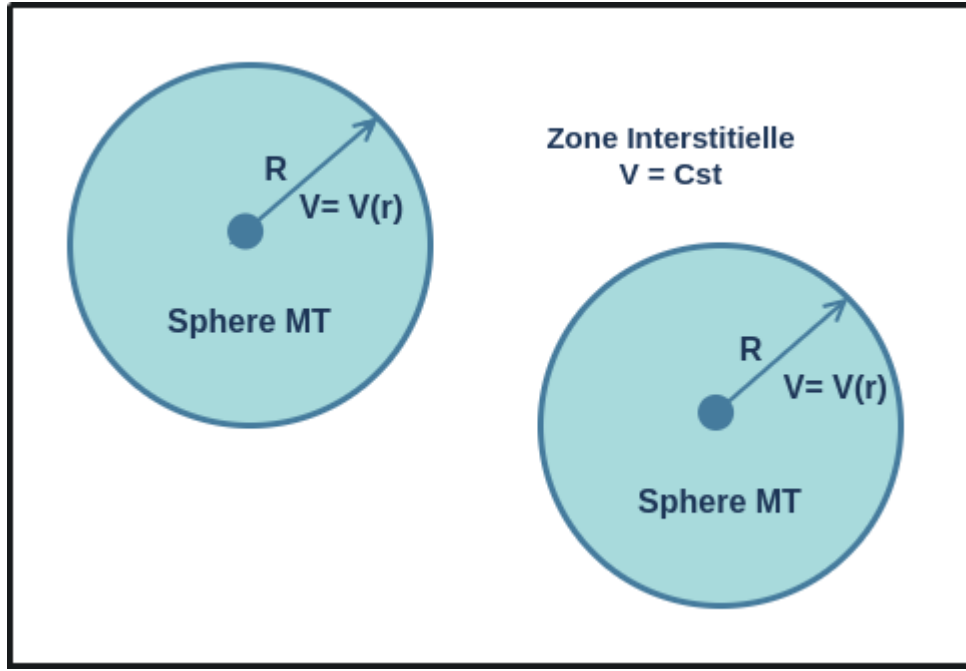


Figure II. 2. L'espace associé à la maille unitaire du matériau simulé est divisé en deux régions : sphères autour des atomes et vide (espace interstitiel) entre les sphères.

II. 8. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW):

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est une méthode de calcul développée par O. K. Andersen en 1975 [35]. Elle consiste premièrement à construire une fonction d'onde élémentaire $U_l(\vec{r}, E_l)$ pour une énergie donnée E_0 , ensuite on effectue le développement de Taylor. Cette technique mathématique permet d'approximer une fonction inconnue à partir de ses dérivées :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right), \quad (\text{II.24})$$

Les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont exprimées sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\vec{r}, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l'(\vec{r}, E_0)$, comme indiqué dans la relation suivante :

$$\{ \Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot U_l(\vec{r}) + B_{lm} U_l'(\vec{r}) \} Y_{lm}(\vec{r}), \quad \text{pour } r < R \}$$

$$\{\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_G \cdot e^{i(G+K)\vec{r}}, \text{ pour } r > R \}, \quad (\text{II.25})$$

Les coefficients B_{lm} correspondant aux fonctions $U_l^*(r)$ sont introduits. Pour déterminer A_{lm} et B_{lm} , on doit assurer la continuité à la surface des sphères Muffin tin. La dérivée de la fonction radiale $U_l(r)$ est une expression générale obtenue par l'ensemble d'énergie E_l de chaque atome avec une seule valeur fixe de E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r, E_l) = r U_l(r, E_l), \quad (\text{II.26})$$

Il convient de noter que par rapport à la méthode APW, Le problème d'asymptote est définitivement éliminé, car même si U_l est égal à zéro à la surface de la sphère, U_l^* ne se pas nulle .

Il convient de mettre en avant que les électrons de cœur, totalement confinés au sein de la sphère MT, sont définis comme des états fondamentaux. D'un autre côté, les électrons restants sont qualifiés d'électrons de valence, existant à l'extérieur de la sphère MT tout en s'associant à d'autres atomes. Néanmoins, pour de nombreux éléments, établir une distinction nette entre ces catégories d'électrons s'avère complexe. Certains états ne relèvent ni des états fondamentaux ni des états de valence et sont ainsi caractérisés en tant qu'états intermédiaires. Ces états partagent le même nombre quantique angulaire l que les états de valence, en dépit de leur nombre quantique principal n qui soit inférieur. Par conséquent, l'utilisation d'une énergie pour identifier les états partageant la même valeur de l devient une problématique. Ce dilemme trouve sa résolution avec l'introduction des orbitales.

II. 9. La méthode APW + lo:

La méthode (APW+lo), intégré les fonctions d'onde locales (lo) pour une description améliorée des électrons à proximité des noyaux atomiques [35]. Sjöstedt et al. Ont démontré que la méthode de linéarisation de LAPW n'était pas optimale et pouvait être perfectionnée en exploitant quasiment toutes les fonctions de base dans les sphères, de manière similaire à la méthode APW originale (qui ne comportait qu'une fonction radiale, u). Dans cette variante

APW, l'énergie est fixée de la même manière que dans LAPW, utilisant une énergie prédéterminée E_l [36].

Les fonctions de base des ondes planes augmentées et des orbitales locales sont exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} \{\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} \cdot U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1})\} Y_{lm}(\vec{r}), \quad \text{pour } r < R \\ \{\Phi(\vec{r}) = 0\}, \quad \text{pour } r > R \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Pour introduire davantage de flexibilité dans les fonctions radiales, une nouvelle orbitale locale (lo) [36], distinguée par des lettres minuscules pour la différencier de la méthode LAPW, est ajoutée :

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} \cdot U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1})] Y_{lm}(\vec{r}), \quad (\text{II.28})$$

Il a été démontré que cette approche alternative converge rapidement vers les mêmes résultats que la méthode LAPW.[37]

II. 10. Méthode LAPW+LO:

La méthode LAPW+LO, constitue une extension de la méthode APW augmentées linéarisées (LAPW), elle introduit les fonctions d'onde locales (LO) pour une amélioration significative de la description des états électroniques près des noyaux atomiques. Cette approche combine la flexibilité des ondes planes augmentées avec la précision des orbitales locales pour connaître de manière plus précise le comportement électronique à proximité des noyaux atomiques. [38,39,35]

La méthode LAPW+LO repose sur le principe fondamental des ondes planes augmentées (APW), où les fonctions d'onde électroniques sont développées en termes d'ondes planes à l'intérieur de chaque sphère atomique, tout en utilisant des fonctions radiales pour décrire les variations locales :

$$\{\Phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} \cdot U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(\vec{r})\}, \quad \text{pour } r < R$$

$$\{\Phi(\vec{r}) = 0\}, \quad \text{pour } r > R \quad (\text{II.29})$$

Les fonctions d'onde locales (LO) permettent d'affiner cette description en tenant compte de l'influence locale plus complexe des noyaux atomiques sur les électrons environnants.

II.11. Code de calcul Wien2k:

Le code de calcul wien2k [40 ,41] est une série de programmes informatiques, utilisé pour le calcul des structures électroniques, il est basé sur la DFT. Plus précisément, il est conçu pour effectuer des calculs de type LAPW (Linear Augmented Plane Wave). Par la suite, ces informations peuvent être utilisées pour déduire diverses propriétés des matériaux, notamment :

- Les positions atomiques après l'optimisation de la structure.
- Les transitions de phase.
- Les propriétés électroniques
- Le magnétisme
- Les propriétés optiques, élastiques, etc..... ...

Les programmes principaux (ou "noyau") dans le code wien2k, essentiels pour chaque calcul, figurent sur le schéma illustré dans la Figure II. 3. Ces programmes sont classés en deux groupes distincts :

Initialisation :

NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN, DSTART

Cycle SCF :

LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE, MIXER

Au cours de la phase d'initialisation, la structure d'entrée (fournie via le fichier .struct) est traitée par les programmes NN, SGROUP, et SYMMETRY. NN, elle calcule les distances jusqu'aux voisins suivants et vérifie l'absence de chevauchements des sphères.

SGROUP détermine le groupe spatial et les groupes ponctuels des sites d'atomes non équivalents dans le matériau.

SYMMETRY génère des matrices pour les opérations de symétrie.

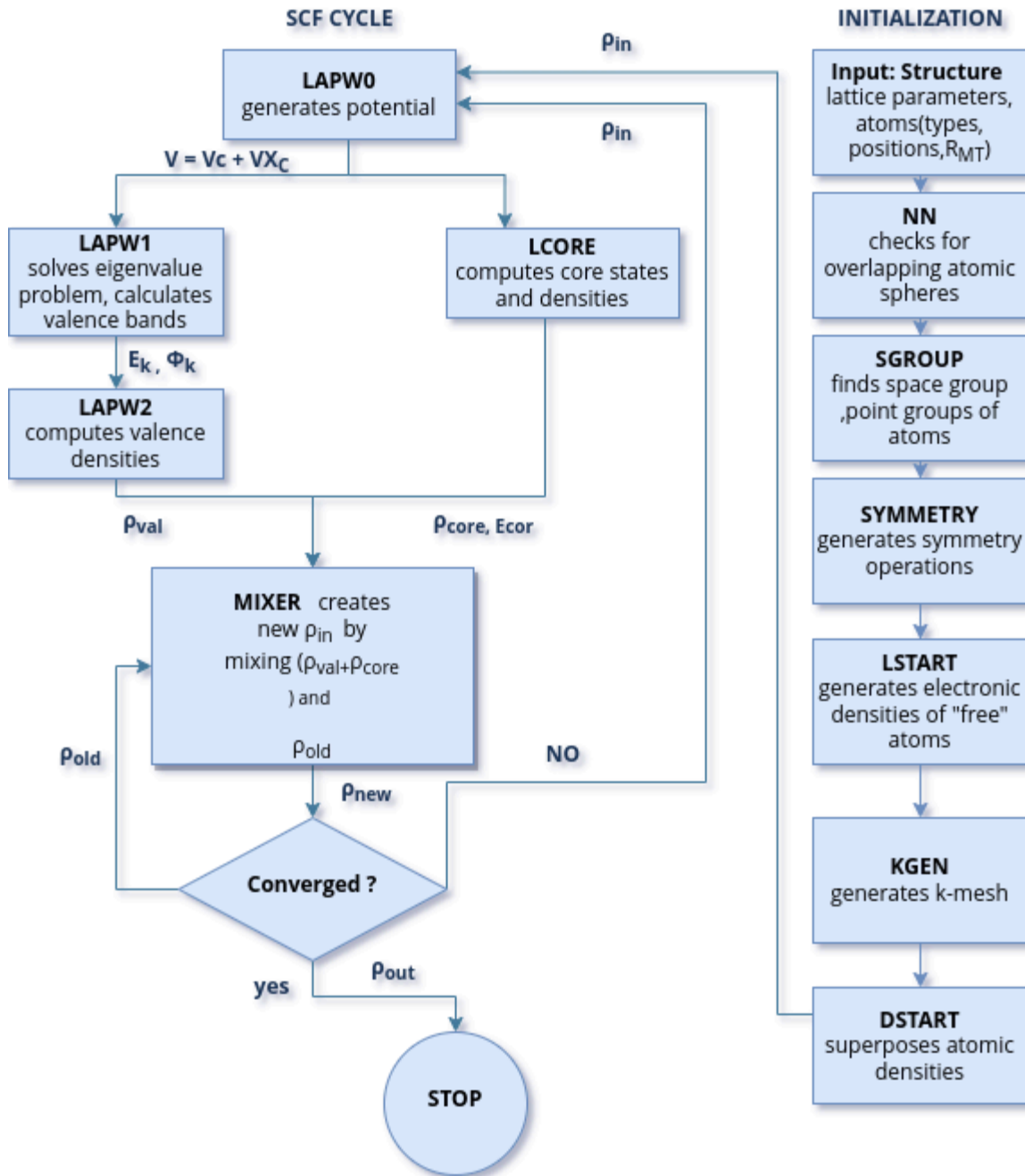


Figure II. 3. Organigramme d'un calcul général Win2k comprenant l'initialisation et Cycle SCF

II. 12. Conclusion:

Le Chapitre II, dédié aux méthodes de calculs théoriques, contient des parties qui montrent les formalismes et outils mathématiques nécessaires à la compréhension des systèmes quantiques complexes. Beaucoup de concepts sont décrits tels que l'équation de Schrödinger, les méthodes développées pour solutionner l'équation de Schrodinger, la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) et la Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW).

Ce chapitre évoque les avantages et les vertus des nouvelles méthodes de calculs développées sur l'avancée des travaux de simulation, appliquées à une large gamme de matériaux.

Références:

- [1] Schrödinger, E. *Annalen der Physik* (1926), 79, 361.
- [2] Born, M., Oppenheimer, J. R. *Annalen der Physik* (1927), 84, 457-484.
- [3] Giustino, F. Oxford University Press (2014).
- [4] Hartree, D. R. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (1928), 24, 328.
- [5] Fock, V. "Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium." *Zeitschrift für Physik* (1930) , 62, 795-805.
- [6] Fock, V. *Zeitschrift für Physik* (1930), 61, 126-148.
- [7] Hohenberg, P., Kohn, W. *Physical .Rev* (1964), 136, B864.
- [8] Kohn, W., Sham, L. J. *Physical. Rev* (1965) , 140, A1133–A1138.
- [9] Dirac, P. A. M. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (1930), 26.
- [10] Ceperley, D. M., Alder, B. J. *Physical. Rev. Letters* (1980), 45(8), 566–569.
- [11] Jones, R. O., Gunnarsson, O. *Rev. Modern .Phys* (1989), 61(3), 689–746.
- [12] Perdew, J. P., Burke, K., et al. *Physical .Rev. Letters* (1996) , 77(18), 3865-3868.
- [13] Brière, Benjamin. *Propriétés optiques de matériaux à fortes corrélations électroniques en conditions extrêmes*. Diss. Tours, (2018).
- [14] Asada, T., Terakura, K. *Physical .Rev B* (1992), 46(20), 13599.
- [15] Porezag, D., Perderson, M. R., J. *Chemical. Phys* (1995), 102, 9345 .
- [16] Backer, J., Muir, M., et all. *J.Chemical .Phys* (1995), 102, 2063 .
- [17] Philipsen, P. H. T., Baerends, E. J. *physical. Rev. B* (1996), 54(8), 5326.
- [18] Bagno, P., Jepsen, O., et all. *Physical .Rev B* (1989), 40(3), 1997.
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., et all. *Physical .Rev B* (1996), 54(23), 16533.
- [20] Perdew, J. P., Burke, K., et all. *Physical .Rev. letters* (1996), 77(18), 3865.
- [21] Wu, Z., Cohen, R. E. *Physical. Rev. B* (2006), 73, 235116.
- [22] Becke, A. D., Johnson, E. R. *J. chemical. phys* (2006), 124(22).
- [23] Tran, F., Blaha, P., et all. *Phys: Condensed Matter* (2007), 19(19), 196208.
- [24] Tran, F., Blaha, P. *Physical .Rev. Letters* (2009) , 102(22), 226401.
- [25] Heyd, J., Peralta, J. E., et all. *J. Chemical Phys* (2005), 123 174101.
- [26] Paier, J., Marsman, M., et all. *J. Chemical Phys* (2006) .124 ,154709.
- [27] Aulbur, W. G., Städele, M., et all. *Physical .Rev B* (2000), 62(11), 7121.
- [28] Faleev, S. V., Schilfgaarde, M. V., et all. *Phys. Rev. lett* (2004) 93 126406.
- [29] Shishkin, M., Marsman, M., et all. *Physical .Rev. lett* (2007) 99 246403.

- [30] Blaha, P., Schwarz, K., et al. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
- [31] Becke, A. D., Roussel, M. R. *Physical Rev A* (1989), 39(8), 3761.
- [32] Andersen, O. K., Jepsen, O. *Physical Rev. letters* (1984) 53, 2571.
- [33] Martin, R. M. . *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press (2004).
- [34] Slater, J. C. *Physical Rev.* (1937), 51, 846–851.
- [35] Andersen, O. K. *Physical Rev. B* (1975) 12.8 : 3060.
- [36] Sjöstedt, E., Nordström, L., et al. *Solid State Communications* (2000), 114, 15–20.
- [37] Madsen, G. K. H., Blaha, P., et al. *Physical Rev B* (2001) 64 .
- [38] Blaha, P., Schwarz, K., et al. J. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* (2001) , 60(1).
- [39] Singh, D. J., Nordstrom, L. *Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science . Business Media (2006).
- [40] Tran, F. WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (2018).
- [41] Blaha, P., Schwarz, K., et al. *J.chemical phys.*, 152(7) (2020) .

Chapitre III

Etude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x= 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure rock salt ferromagnétique.

Introduction:

Grâce aux propriétés exceptionnelles des DMS du groupe II-VI et à leurs applications dans l'industrie, sur lesquelles nous avons précédemment discuté, nous avons entrepris une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques du semi-conducteur MgS dopé au chrome (Cr) dans la structure de type rock-salt ferromagnétique. Les composés traités ont la composition chimique suivante : $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), où x représente le pourcentage de l'impureté (Cr) dans le composé. Les propriétés du composé sont calculées via le code Wien2k, qui utilise la méthode FP-LAPW.

III. 1. Détails de calculs :

Les propriétés des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) sont calculées dans la structure rock salt (B1) ferromagnétique est effectué à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet avec les orbitales locales FP LAPW + lo qui est mise en œuvre dans le code WIEN2k [1] en conjonction avec la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin polarisée SPDFFT [2]. Nous utilisons la structure RS des composés MgS avec le groupe spatial N°225 ($Fm\bar{3}m$) où les atomes Mg et S sont situés aux positions (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2), respectivement. La substitution des atomes de Mg par des atomes de Cr est effectuée en fonction de la composition souhaitée. Le calcul des propriétés des composés est effectué en choisissant 16 atomes créés à partir d'une supercellule $2 \times 2 \times 2$ et d'une supercellule cubique $1 \times 1 \times 1$ contenant 8 atomes (voir la figure. III. 1). Les propriétés structurales et élastiques sont calculées avec l'approximation du gradient généralisé proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) [3] , quant aux propriétés électroniques, optiques et magnétiques elles sont calculées via la méthode TB-mBJ (Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential) [4], combinée avec la méthode PBE-GGA (approximation du gradient généralisé développée par Perdew Burk Erzerhof) [5].

Le paramètre $R_{MT}K_{max}$ est égal à 8 et les valeurs R_{MT} des atomes de Mg, Cr et S sont respectivement égales à 2.3, 2.4 et 2.01 (a.u.). Les états électroniques ($3s^22p^6$) de Mg, ($4s^23d^4$) de Cr et ($3s^23p^2$) de S sont considérés comme des états de valence.

L'expansion de Fourier de la densité de charge $G_{max} = 16$ Ry, $l_{max} = 10$, l'intégration de la zone de Brillouin dans l'espace K est faite avec $10 \times 10 \times 10$ points pour les propriétés calculées et 3000 points- k pour les propriétés optiques, le calcul auto-cohérent SCF est atteint à 10^{-4} Ry pour l'énergie totale et à 0.001 e pour la densité de charge des électrons.

III. 2. Tests comparatifs d'approximation :

Dans la méthode FP LAPW + lo, plusieurs approximations du potentiel d'échange-corrélation sont testées pour calculer le paramètre du réseau du composé binaire MgS. Le Tableau III.1 présente différents tests effectués via plusieurs méthodes de calcul.

Ces tests visent à trouver la valeur de "a" la plus proche possible de la valeur expérimentale $a = 5.19 \text{ \AA}$. Comme illustré dans le Tableau III.1, l'approximation du gradient généralisé proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) est celle qui répond le mieux à notre objectif.

Tableau III. 1 Paramètre de réseau a (\AA) calculé avec différentes approximations.

Approximation	LDA	PBE-GGA	PBEsol-GGA	WC-GGA	Valeur Expérimentale de "a"
$a(\text{\AA})$ du MgS	5.142	5.240	5.192	5.198	5.19

Certaines approximations donnent des valeurs proches de la valeur expérimentale telles que les approximations WC-GGA et PBEsol-GGA ; la LDA, par contre, donne une valeur qui présente un écart significatif par rapport à la valeur expérimentale.

III. 3. Propriétés structurales :

Les propriétés structurales des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase rock salt (RS) ferromagnétique reposent sur le calcul du paramètre de réseau à l'équilibre « a_0 », le module de compressibilité B et sa première dérivée B' . Les valeurs de ces paramètres, affichées dans le tableau. III. 2, sont estimées en utilisant l'approximation WC-GGA par ajustement des courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6].

Pour le MgS pur, les valeurs calculées de a_0 , B , et B' sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et sont similaires aux valeurs théoriques de la littérature. Pour les composés ternaires, les valeurs des paramètres structuraux ne sont pas disponibles dans la littérature.

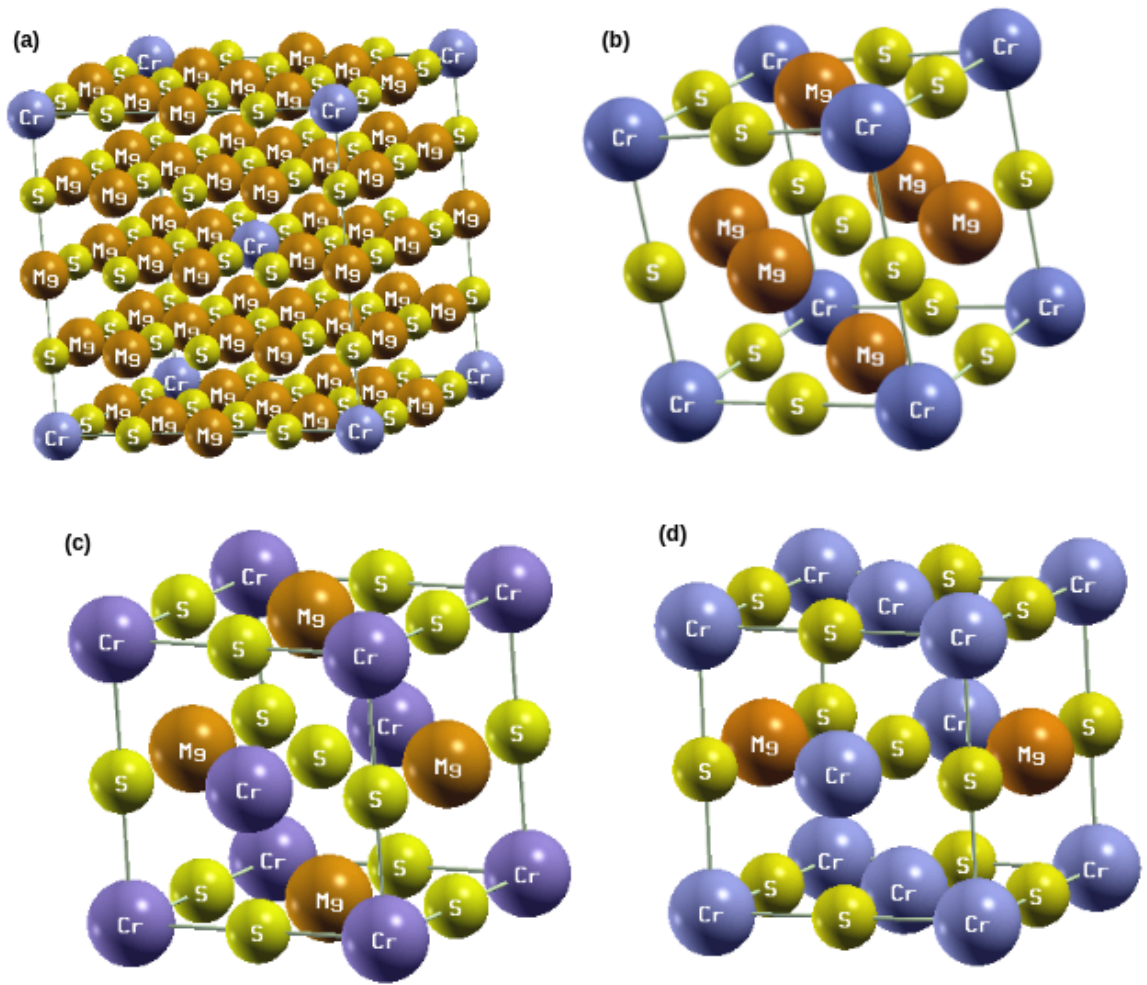


Figure III. 1. Structures cristallines des composés (a) $\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$, (b) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, (c) $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ et (d) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$.

Tableau III. 2 Valeurs calculées du paramètre de réseau a (Å), du module de compressibilité B (GPa), et de sa dérivée première B' , des énergies minimales E_{FM} (ev), E_{AFM} (ev), E_{NM} (ev) dans les trois phases FM, AFM et NM, et de l'énergie de formation E_f (ev) des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75). Toutes les valeurs sont obtenues via l'approximation WC-GGA et comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

Composé	Notre travail a(A°)	Valeur Expérimentale a(A°)	Autres valeurs théoriques a(A°)	B(GPa)	B'	E _{FM} (eV)	E _{AFM} (eV)	E _{NM} (eV)	E _f (eV)
MgS Structure RS	5.198	5.19 ⁷	5.189 ⁸ , 5.18 ⁹ ,5.16 ¹⁰ , 5.142 ¹¹	79.21 81 ¹⁰ 77.7 ¹²	4.15 3.98 ¹¹ 4.15 ⁷	--	--	--	-8.89
Mg _{0.875} Cr _{0.125} S	5.17	--	--	81.04	4.22	-3073 56.5	-3073 56.2	-3073 52.6	-69.75
Mg _{0.75} Cr _{0.25} S	5.15	--	--	84.91	4.28	-8835 7.8	-8835 7.4	-8835 4.68	-37.75
Mg _{0.50} Cr _{0.50} S	5.10	--	--	87.16	3.54	-1114 95.6	-1114 95.1	-1114 88.7	-43.18
Mg _{0.25} Cr _{0.75} S	5,04	--	--	94.62	2.95	-1346 33.5	-1346 32.8	-1346 16.3	-48.66

On constate que l'élévation du taux du chrome (Cr) dans les composés entraîne une diminution de la valeur du paramètre de réseau a_0 et une augmentation de la valeur du module de compressibilité B indiquant une tendance croissante de la dureté des composés. Les valeurs de l'énergie minimale des composés Mg_{1-x}Cr_xS (x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75) dans la structure RS a été calculée dans les trois phases : non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) sont présentées dans le tableau. III. 2. Pour chaque composé, la valeur la plus faible de cette énergie est celle de la phase ferromagnétique, indiquant que les composés sont stables dans cette phase. En résumé, ces résultats confirment la stabilité des composés ternaires dans la structure rock salt ferromagnétique. L'énergie de formation des ternaires a également été calculée, les valeurs sont indiquées dans le tableau. III. 2, elles sont toutes négatives, ce qui indique la possibilité de leur élaboration et confirment également leur stabilité structurale. Le composé le moins dopé (x = 0.125) a la valeur la plus négative, ce qui en fait de lui le meilleur composé en termes de stabilité. Rappelons que l'énergie de formation des composés a été calculées depuis la formule suivante [13] :

$$E_f = E^{\text{tot}}_{\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}} - (n_1 E^{\text{Mg}} + n_2 E^{\text{Cr}} + n_3 E^{\text{S}}),$$

Où E^{tot} est l'énergie totale du composé contenant $x\%$ de Cr, E_{Mg} , E_{Cr} et E_{S} sont les énergies totales des éléments respectifs Mg, Cr, et S et n_1 , n_2 et n_3 les nombres d'atomes respectifs des éléments Mg, de Cr et de S dans les supercellules.

III. 4. Propriétés électroniques :

III. 4. 1. Structures de bandes :

Les bandes d'énergie des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées par la méthode TB-mBJ dans la phase RS ferromagnétique, sont présentées dans les figures III. 2. à 6. La Figure III. 2 montre une bande interdite indirecte (Γ -X) pour le MgS pur, les quatre composés ternaires ont des bandes interdites directes dans la direction Γ de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et dont la valeur diminue avec l'élévation du taux de Cr dans les composés. On remarque que le haut de la bande de valence reste stationnaire tandis que le bas de la bande de conduction se déplace considérablement vers le niveau de Fermi quand le taux de Cr augmente.

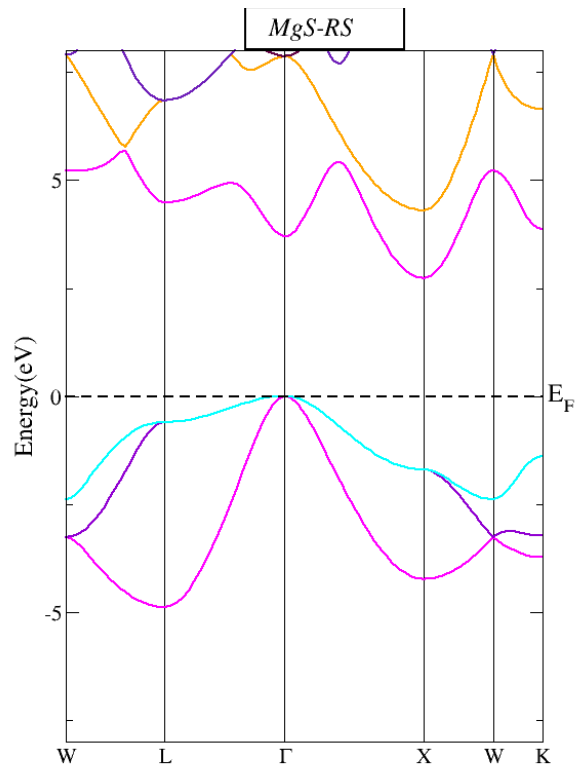


Figure III. 2. Bandes d'énergie de MgS pur, calculées par l'approximation TB- mBJ.

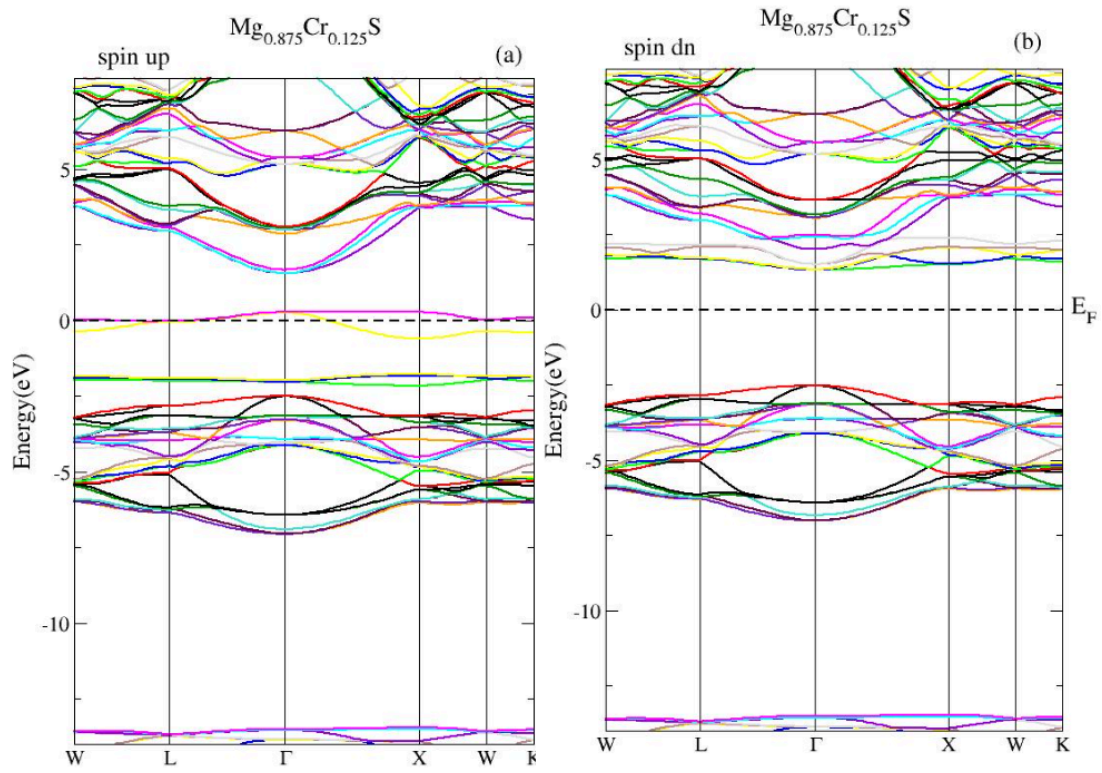


Figure III. 3. Bandes d'énergie polarisées en spin du ternaire $\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$, calculées par l'approximation TB- mBJ.

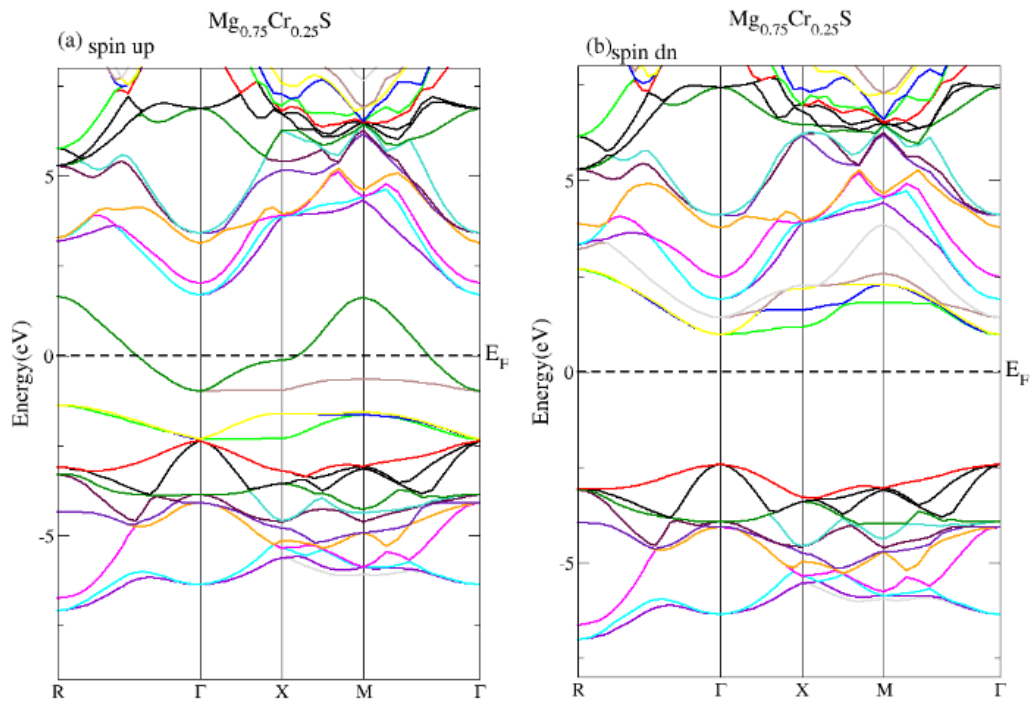


Figure III. 4. Bandes d'énergie polarisées en spin du ternaire $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, calculées par l'approximation TB- mBJ.

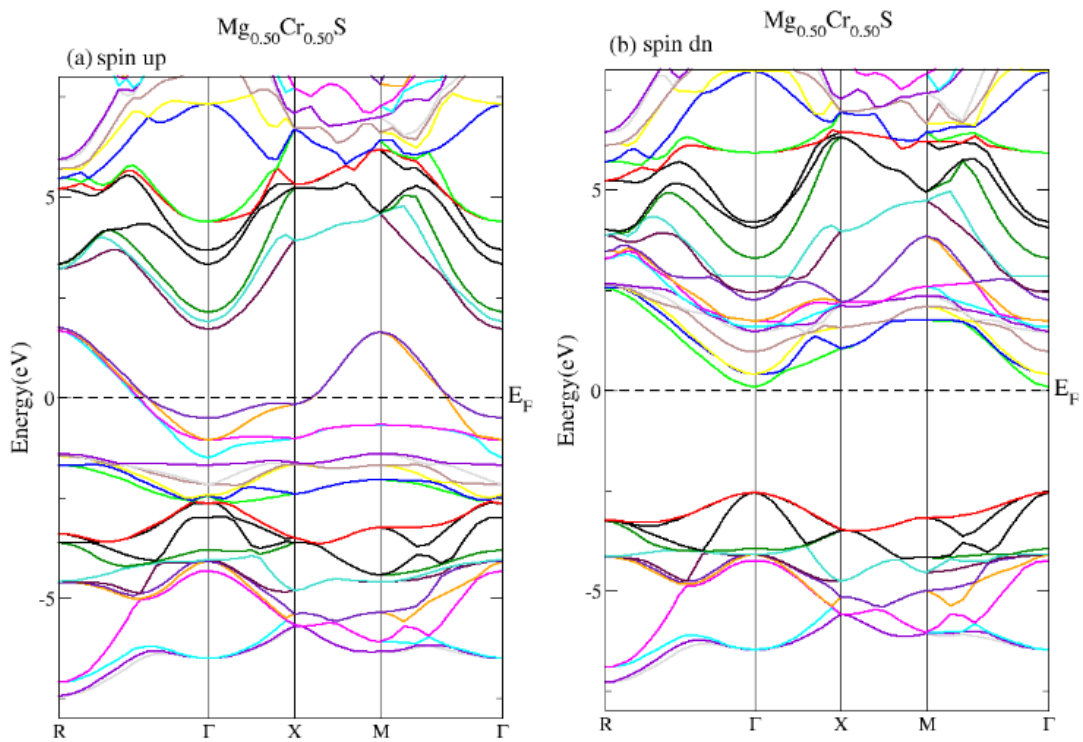


Figure III. 5. Bandes d'énergie polarisées en spin du ternaire $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ (a), calculées par l'approximation TB- mBJ.

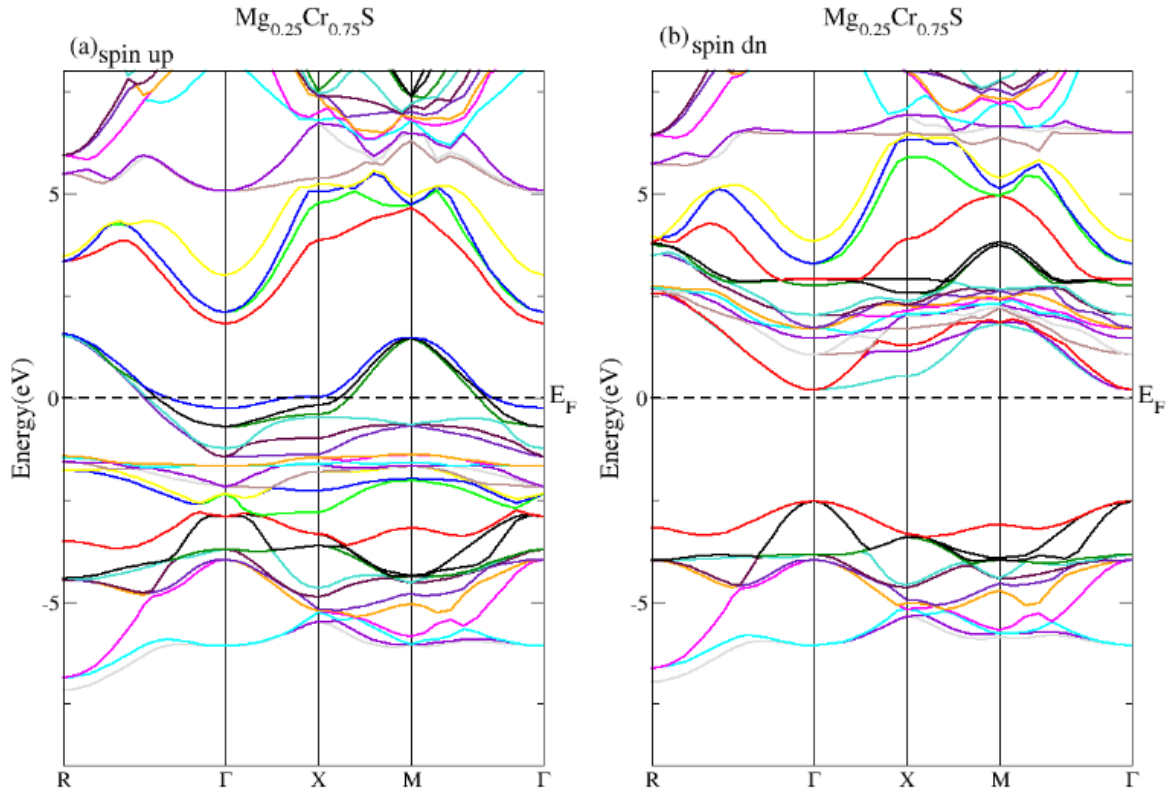


Figure III. 6. Bandes d'énergie polarisées en spin du ternaire $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$, calculées par l'approximation TB- mBJ.

Le résultat le plus remarquable est le changement de la nature du gap du composé binaire MgS par l'effet de son dopage au chrome (Cr) où, en effet, on passe d'un gap indirect dans le MgS [14,12,10,15] à un gap direct dans les composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$). Dans les quatre composés ternaires, on observe la présence d'états électroniques au niveau de Fermi dans le canal des spins majoritaires indiquant le caractère métallique; par contre, dans le canal des spins minoritaires, l'existence d'une bande interdite confirme le comportement semi-conducteur.

La polarisation en spins au niveau de Fermi (P) est un bon indicateur de la demi-métallicité des (DMS), son expression est la suivante :

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

Où $N\uparrow(E_F)$ et $N\downarrow(E_F)$ sont respectivement, les densités de spin-up et de spin-down au niveau de Fermi. La valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi est maximale (100 %) dans tous les composés ternaires.

Les valeurs calculées de la bande interdite E_g et du gap demi-métallique G_{HM} des différents composés sont indiquées dans le tableau III. 3. G_{HM} représente le minimum entre l'énergie la plus basse $E_{c_{min}}(\Gamma)$ du spin majoritaire ou minoritaire dans les bandes de conduction et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée du spin majoritaire ou minoritaire dans la bande de valence $E_{v_{max}}(\Gamma)$. Dans notre cas, la valeur de G_{HM} est obtenue à partir de la différence entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi dans le canal des spins minoritaires.

Tableau III. 3. Valeurs calculées de (E_g), de (G_{HM}) et des moments magnétiques totaux et locaux des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) par la méthode TB-mBJ.

Composé	E_g (eV)	G_{HM} (eV)	$m^{Cr}(\mu_B)$	$m^{Mg}(\mu_B)$	$m^S(\mu_B)$	$m^{Tot}(\mu_B)$
MgS	4.043 ,4.010 ¹⁴	--	--	--	--	--
$Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$	3.86	1.34	3.636	0.003	0.00	4.00
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$	3.41	0.96	3.693	0.005	0.003	4.00
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$	2.73	0.091	3.687	0.012	-0.004	4.00
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$	2.65	0.19	3.745	0.016	-0.027	4.00

Concernant le MgS pur, la valeur théorique de E_g relevée de la littérature est (4.010 eV) [14] est proches de la nôtre (4.043 eV), l'écart entre les deux valeurs est faible et vaut 0.033 eV. Dans les composés respectifs $Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$, $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$, les valeurs de E_g sont égales à 3.86 eV, 3.41 eV, 2.73 eV et 2.65 eV, on remarque une décroissance de la valeur de E_g en fonction du taux de chrome.

Les valeurs du gap demi-métallique G_{HM} (tableau III.3) diminuent aussi avec le taux de Cr dans les composés mais jusqu'à la concentration Cr=50 % ; en effet, dans le composé le plus riche en chrome (75%) la valeur du gap subit une augmentation. Rappelons que la valeur maximale de G_{HM} est celle du composé à faible teneur en chrome (12,5% Cr).

Le tableau III. 3 montre que le moment magnétique total de tous les composés ternaires est un nombre entier et vaut $4 \mu_B$, il est réparti entre les atomes qui forment le composé et il est important pour le cas du chrome (Cr) comparativement avec les moments des atomes non magnétiques Mg et S et de l'espace interstitiel.

III. 4. 2. Densité des états électroniques:

Les figures III. 7 à III.11 montrent les courbes de densité d'états totale TDOS et partielle PDOS des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure rock salt ferromagnétiques. Les courbes TDOS et PDOS du MgS (Figure III. 7.) montrent une forte densité des états de type p-S au sommet de la bande de valence près du niveau de Fermi, la bande de conduction est, par contre, occupée par les états s-Mg, p-Mg, s-S, et p-S. Les figures III. 8. (a), 9. (a), 10. (a), 11. (a) indiquent le comportement demi-métallique des composés ternaires, leur polarisation de spin au niveau de Fermi est de 100%. L'hybridation p-d impliquant les états 3p-S et 3d-Cr est observée près du niveau de Fermi, elle est d'autant plus importante que le pourcentage de Cr dans les composés est élevé.

Dans les deux canaux de spins majoritaires et minoritaires, les courbes de densité d'état des composés sont asymétriques en raison des fortes hybridations p-d suscitées.

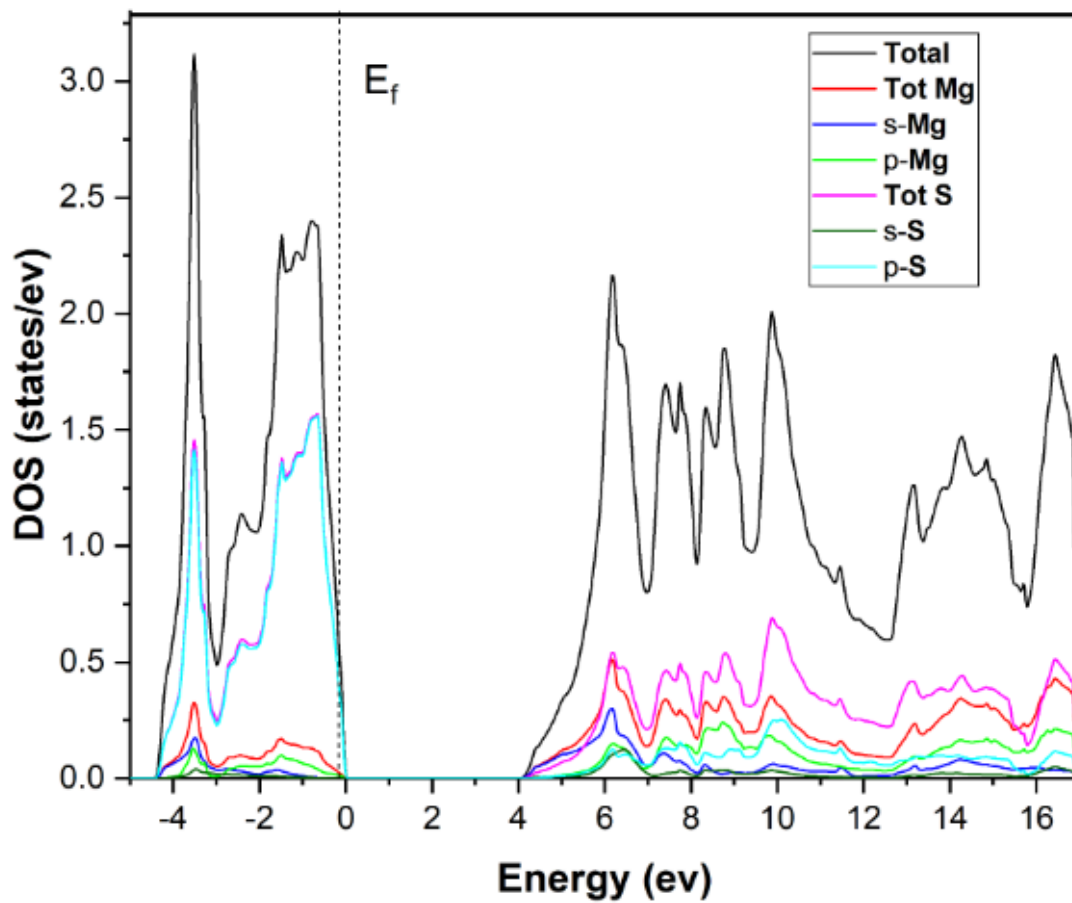


Figure III. 7. Courbes de densité d'états totale et partielles du composé binaire MgS, calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

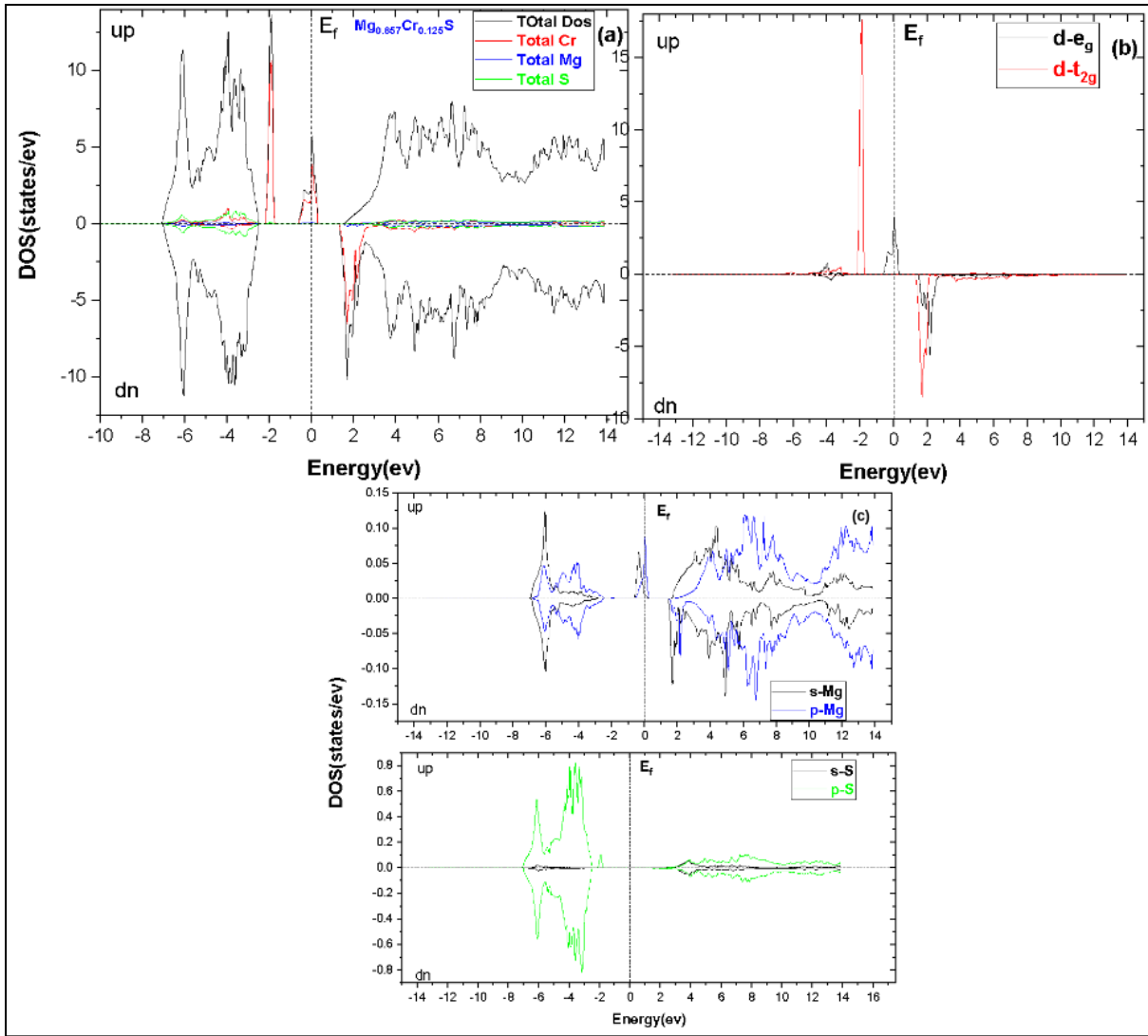


Figure III. 8. Courbe de densité d'états totale (a) et partielles (b) (c) du composé $Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$, calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

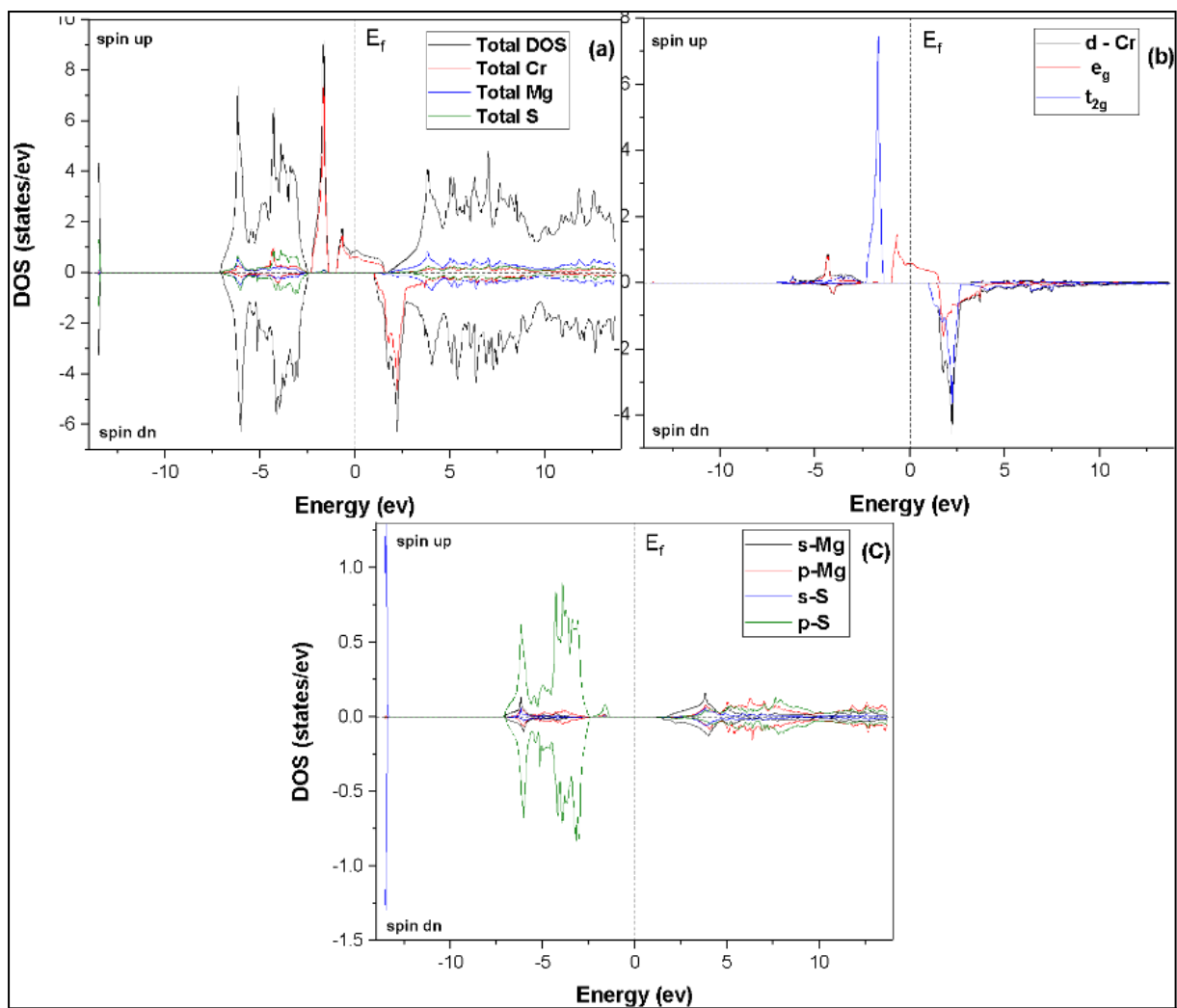


Figure III. 9. Courbes de densité d'états totale (a) et partielles (b) (c) du composé $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

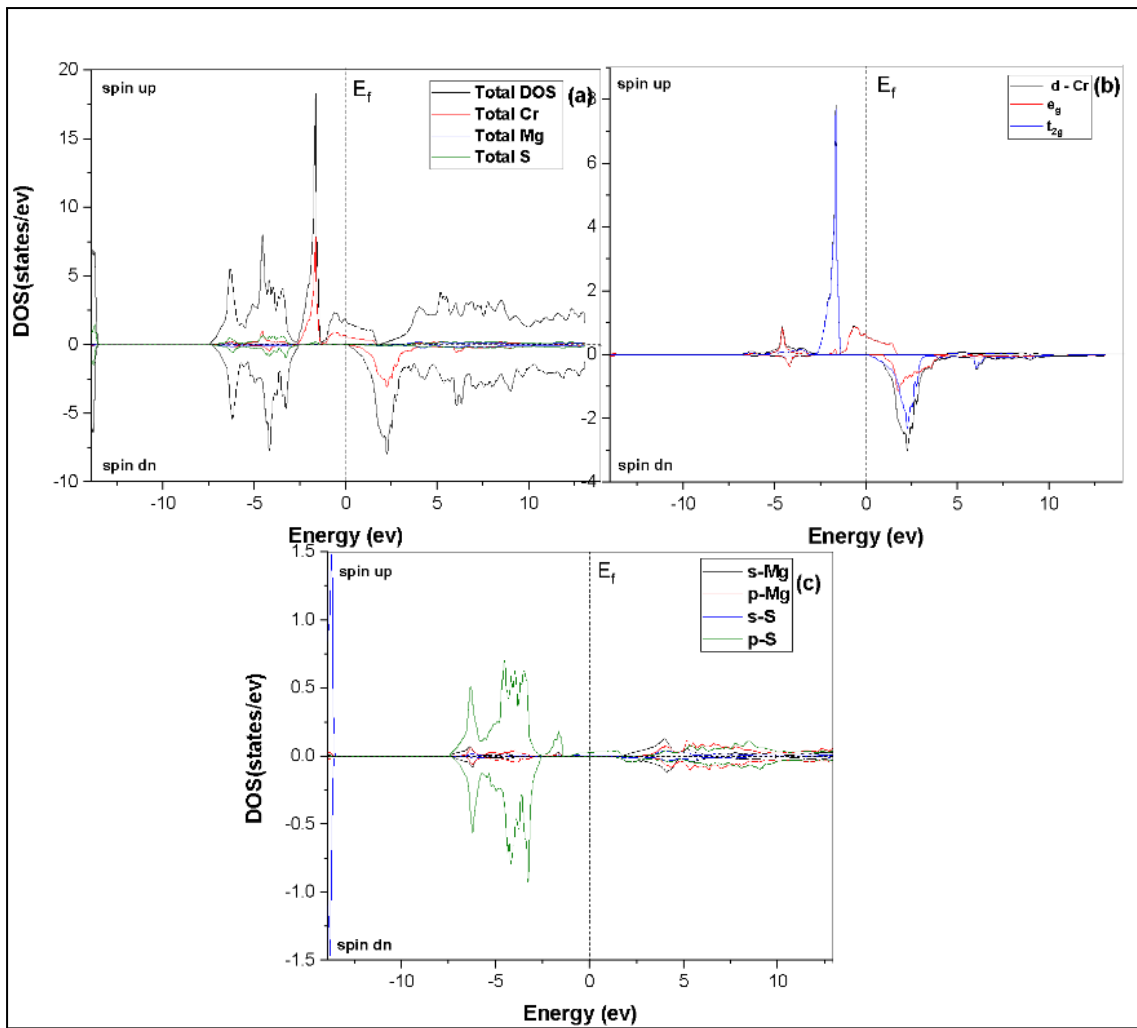


Figure III. 10. Courbes de densité d'états totale (a) et partielles (b) (c) du composé $Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$, calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

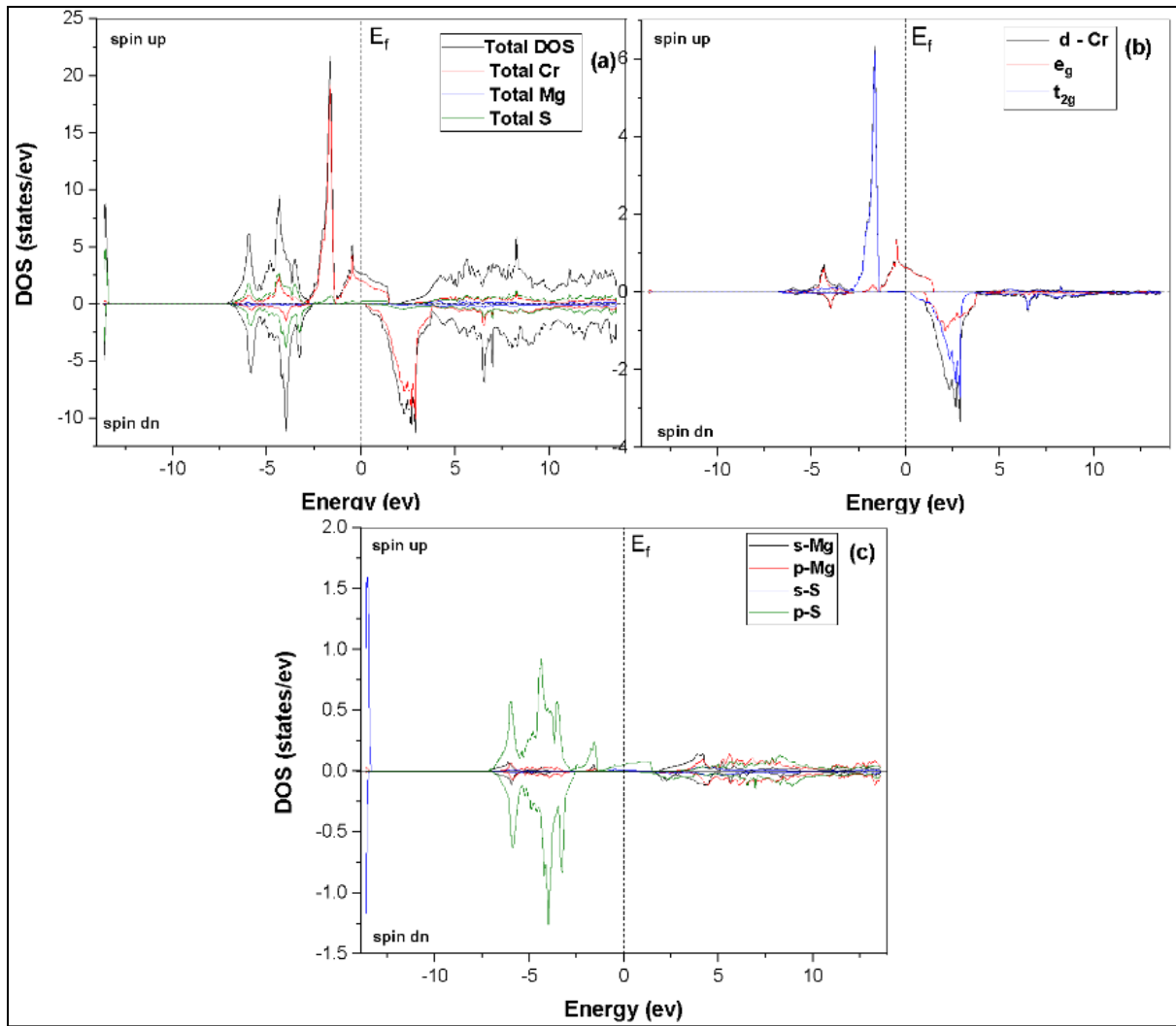


Figure III. 11. Courbes de densité d'états totale (a) et partielles (b) (c) du composé $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$, calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

Les courbes TDOS et PDOS (Fig. III. 8. b-c, Fig. 9. b-c, Fig. 10. b-c, Fig. 11. b-c), montrent que les sommets des bandes de valence des composés sont formés par les états électroniques 3d-Cr et par une faible contribution des états 3p-S et 3p-Mg au bas des bandes de valence situées entre -6.93 eV et 2.5 eV pour $Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$, entre -7.02 eV et 2.5 eV pour $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, entre -7.39 eV et -2.57 eV pour $Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$ et entre -6.99 eV et -1.41 eV pour $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$.

Dans le canal des spins minoritaires, la bande de conduction contient les états 3d-Cr ainsi que les états p-Mg et p-S mais avec une faible représentation. Sous l'effet de la symétrie

octaédrique du champ cristallin et par suite aux interactions d'échange entre les orbitales 3d-Cr et p-S, l'orbitale 3d-Cr est divisée en deux : les orbitales localisées triplement dégénérées t_{2g} (d_{yz} , d_{xz} et d_{xy}) de basse énergie et les orbitales doublement dégénérées de haute énergie e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). La figure III.12 présente le champ cristallin octaédrique, où six ligands entourent l'ion métallique, les orbitales d se divisent en deux ensembles de niveaux d'énergie différents. Les trois orbitales les moins énergétiques (d_{yz} , d_{xz} et d_{xy}) sont appelées collectivement l'ensemble " t_{2g} ", tandis que les deux orbitales les plus énergétiques ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) forment l'ensemble " e_g ".

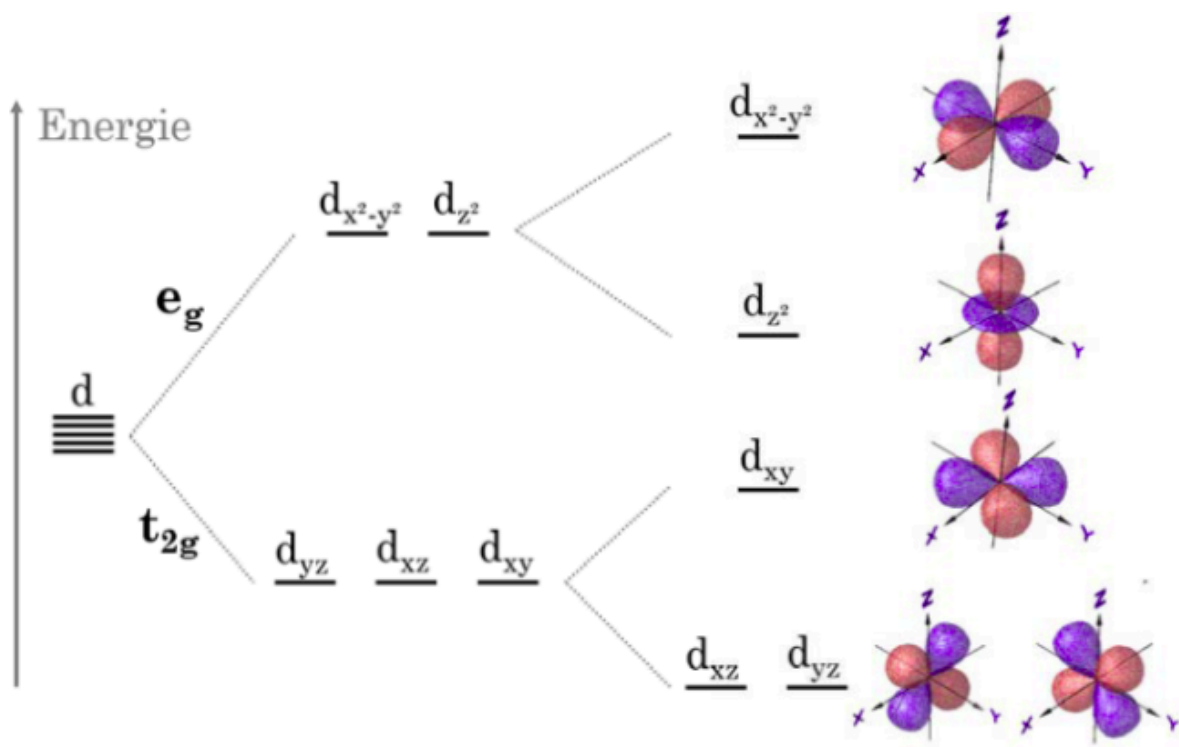


Figure III. 12. La dégénérescence des orbitales « d » en orbitales t_{2g} et e_g sous l'action du champ cristallin octaédrique.

III. 5. Propriétés élastiques :

Compte tenu de la symétrie cubique des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), trois constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) suffisent pour décrire leurs propriétés élastiques. La méthode de calcul utilisée pour l'obtention des trois constants élastiques est la méthode FP-LAPW [16].

Le tableau III. 4 regroupe les valeurs, à pression nulle, des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} , elles sont comparées à d'autres valeurs théoriques antérieurement publiées [11,17]. Pour le MgS pur, les valeurs des constantes C_{11} et C_{44} sont relativement plus élevées, l'inverse est observé pour la valeur de C_{12} ; les différences observées sont attribuables à la méthode de calcul GGA [18].

Tableau III. 4. Valeurs des constantes élastiques des composés MgS et $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées en utilisant l'approximation WC-GGA. Les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs théoriques de la littérature.

Composé	C_{11} (GPa)	Autres	C_{12} (GPa)	Autres	C_{44} (GPa)	Autres
MgS	196.65	183.45 ¹¹ 168.4 ¹⁷	21.87	34.92 ¹¹ 42.2 ¹⁷	91.64	69.01 ¹¹ 55.2 ¹⁷
$Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$	128.82	--	31.83	--	57.57	--
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$	158.98	--	33.08	--	44.65	--
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$	141.75	--	37.33	--	37.44	--
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$	127.46	--	33.16	--	28.53	--

La stabilité mécanique des matériaux cubiques doit répondre aux critères de stabilité de Born-Huang [19,20] qui sont les suivantes :

$$C_{44} > 0$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0$$

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Dans notre cas, les valeurs C_{11} , C_{12} et C_{44} des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), vérifient les conditions de stabilité de Born-Huang ; par conséquent, les composés sont considérés élastiquement stables. Les valeurs de C_{11} étant supérieures à celles de C_{12} et C_{44} , les composés ont donc une résistance à la compression unidirectionnelle [21].

L'anisotropie élastique A des composés est estimée à partir de l'expression (2) ci-dessous, elle est égale à l'unité ($A=1$) pour les composés isotropes et elle est soit supérieure soit inférieure à l'unité pour les composés anisotropes [22]. Les valeurs de A affichées dans le tableau III. 5 indiquent que le MgS est isotrope ($A = 1$) et que les composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) sont anisotropes étant donné que leurs valeurs de A sont différentes de l'unité. On remarque que l'anisotropie des composés est fortement dépendante de la concentration de l'impureté (Cr) introduite dans la matrice du MgS. Les valeurs de grandeurs C_s , G_H , et E (équations III. 3, 5 et 8 respectivement) subissent une diminution avec l'augmentation du taux de Cr, celles des grandeurs B/G_H et ν (équations III. 4, 5 et 9 respectivement), par contre, augmentent.

La ductilité (fragilité) du matériau est évaluée sur la base du rapport Pugh B/G_H [23]. Un matériau est considéré comme ductile si B/G_H est supérieur à 1.75 et comme fragile si B/G_H est inférieur à 1.75.

Les valeurs de B/G_H dans le tableau III. 5. indiquent que les composés ayant des concentrations $x = 0.0, 0.125, 0.25$ et 0.50 sont fragiles et que le composé contenant le maximum d'impureté ($x = 0.75$) est ductile.

Les valeurs de ce paramètre sont indiquées dans le tableau III. 5.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III. 2})$$

$$C_s = \frac{(C_{11}-C_{12})}{2} \quad (\text{III. 3})$$

$$B = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} \quad (\text{III. 4})$$

$$G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III. 5})$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{III. 6})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III. 7})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III. 8})$$

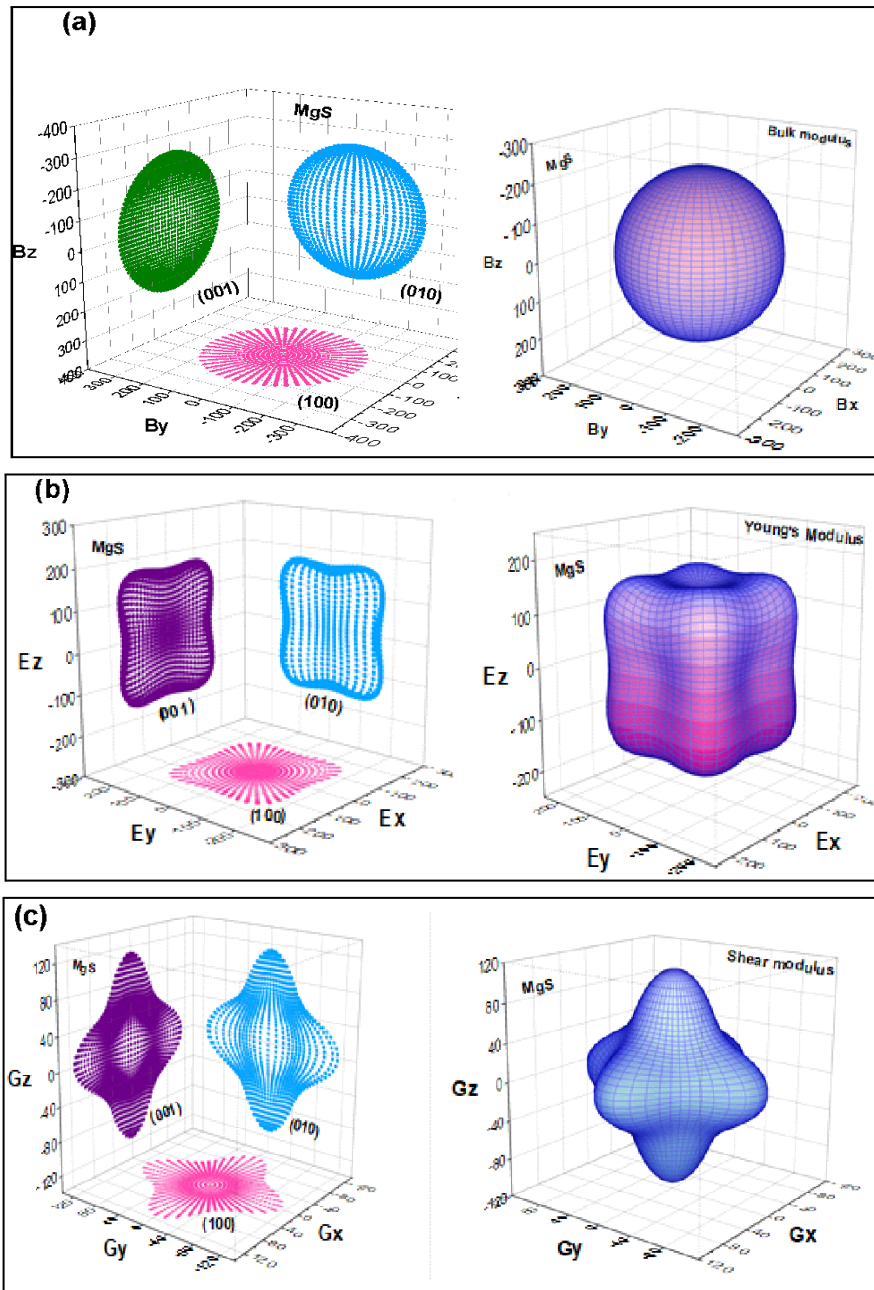
$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III. 9})$$

Tableau III. 5. Valeurs calculées du facteur d'anisotropie élastique A, du module d'onde de cisaillement C_s , du module de cisaillement G_H (GPa), du module de Young E (GPa), du coefficient de Poisson ν et du rapport B/G_H , en utilisant l'approximation WC-GGA.

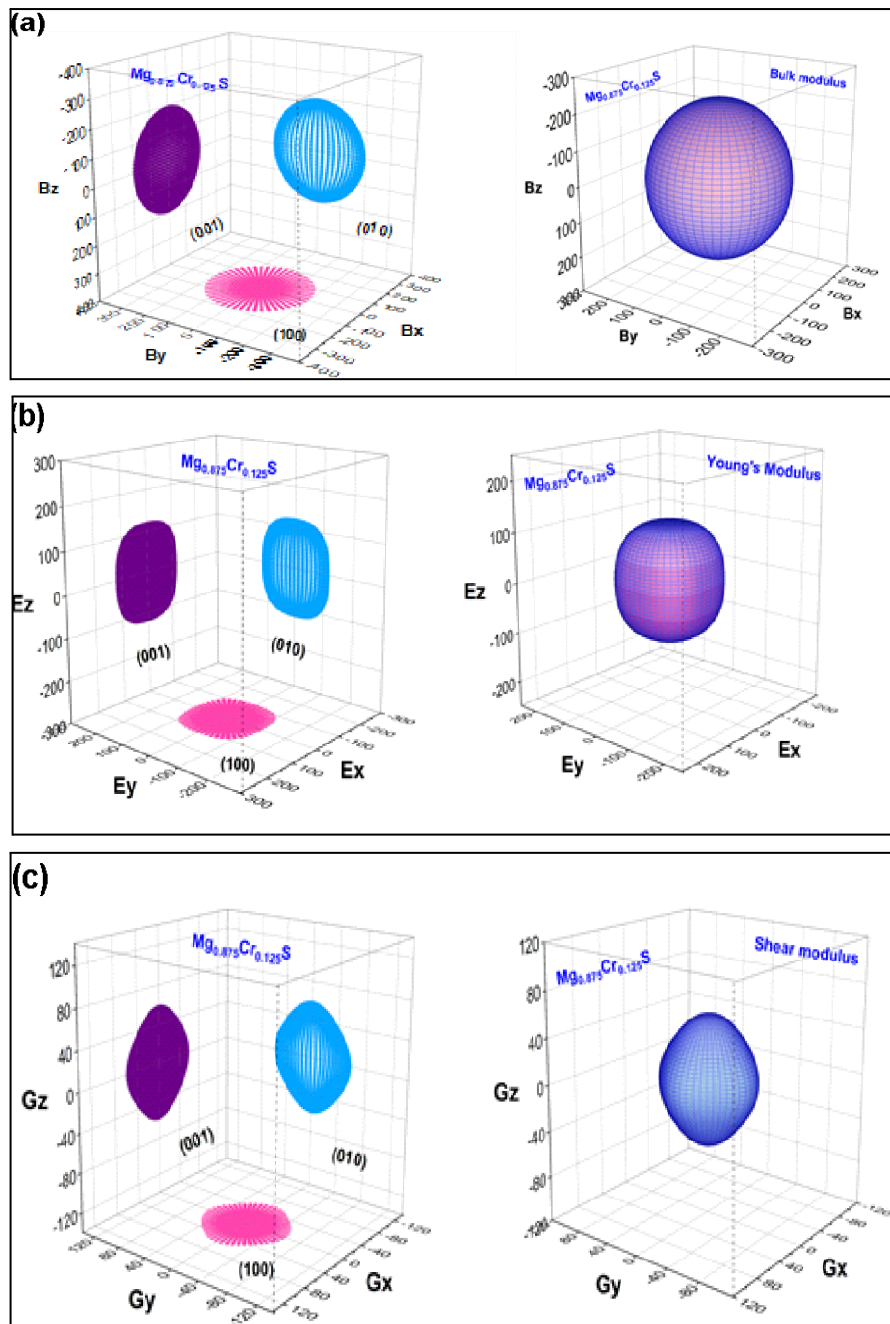
Composé	A	C_s	G_H (GPa)	E (GPa)	ν	B/G_H
MgS	1.05	87.39	89.91	196.31	0.09	0.89
$Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$	1.19	48.49	53.75	126.05	0.17	1.19

$\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	0.71	62.95	51.24	125.23	0.22	1.46
$\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$	0.72	52.21	42.78	107.16	0.25	1.69
$\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$	0.72	47.15	34.93	88.78	0.27	1.85

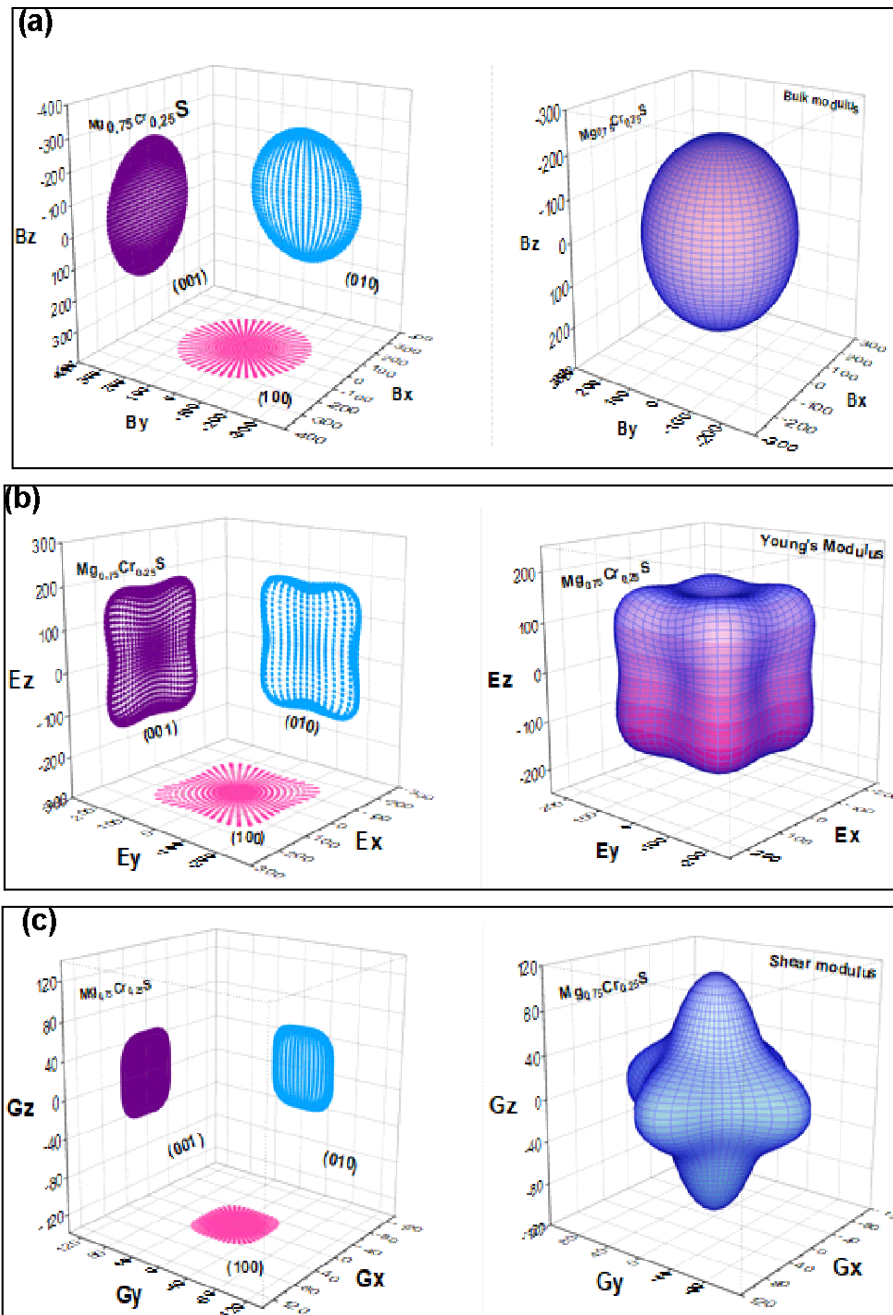
Les figures III. 12, 13, 14, 15 et 16 représentent les formes géométriques à 2D et à 3D des modules B, E et G_H des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$). A 2D, elles sont représentées dans les plans (100), (010), (001). Les figures de B ont la forme sphérique synonyme d'anisotropie, celles de E et G_H ont une forme différente de la sphère indiquant leur anisotropie.



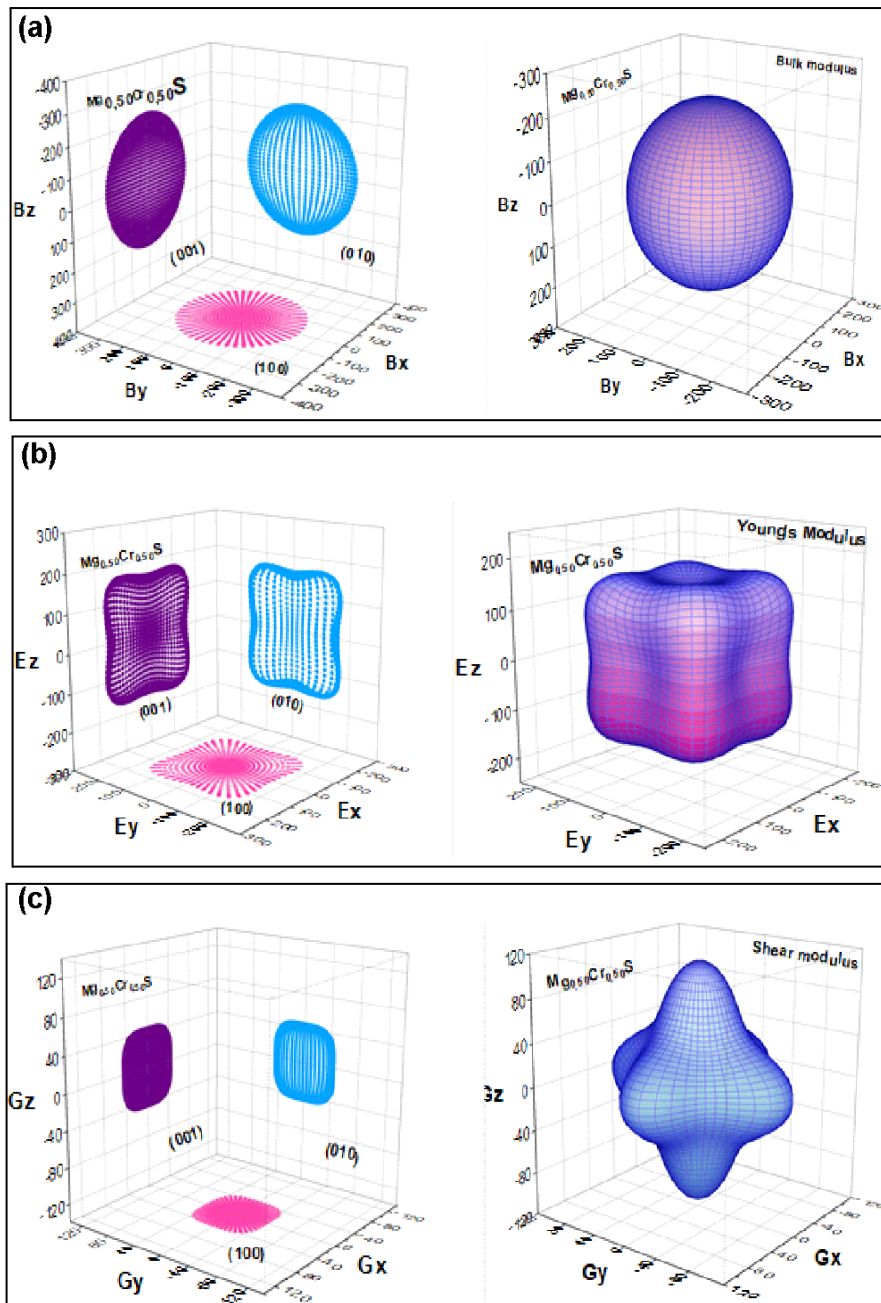
Figures III. 12. Représentation 3D de la dépendance directionnelle (a) du module de compressibilité, (b) du module d'Young et (c) du module de cisaillement du composé binaire MgS.



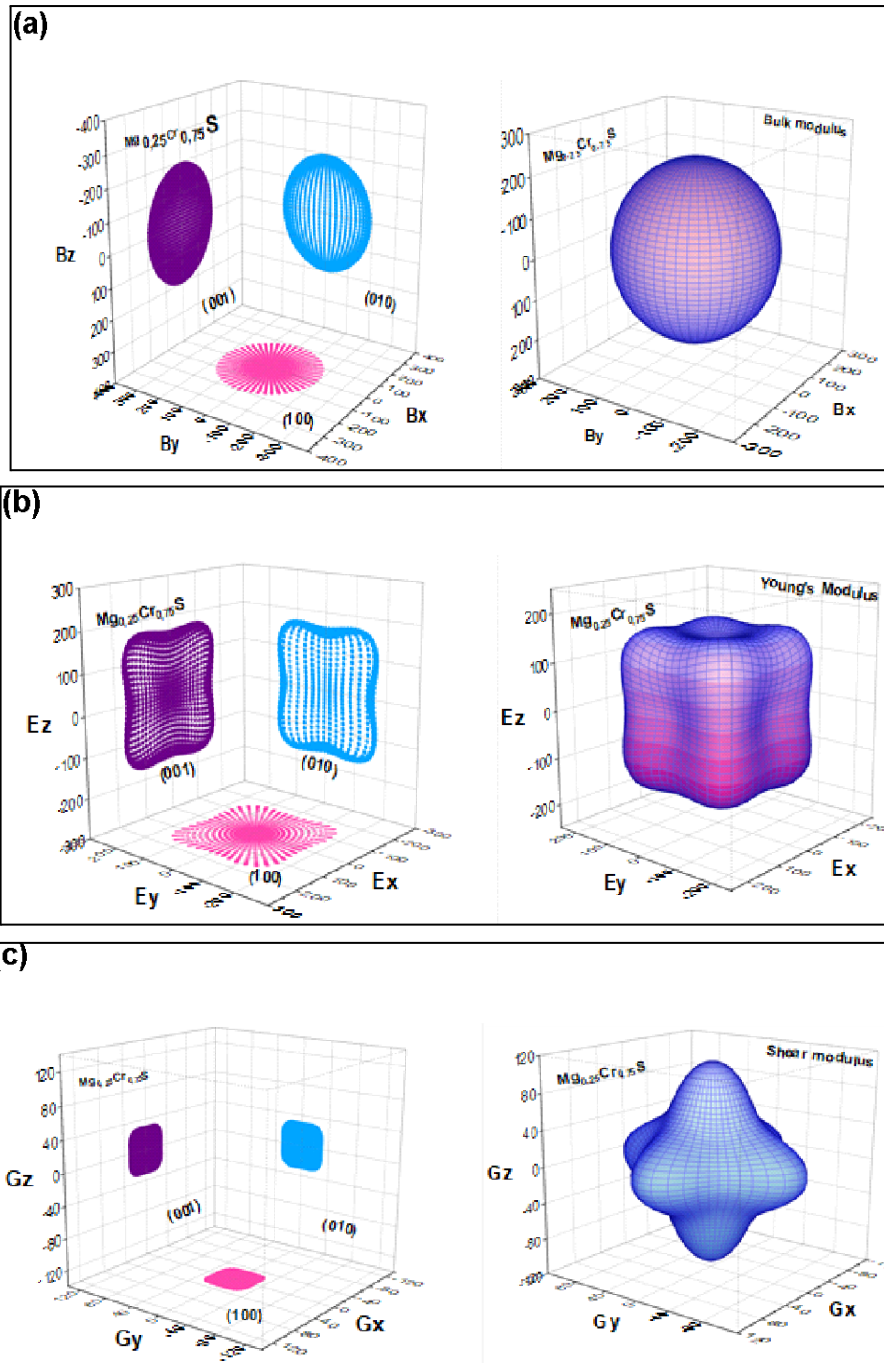
Figures III. 13. Représentation 3D de la dépendance directionnelle (a) du module de compressibilité, (b) du module d'Young et (c) du module de cisaillement du composé ternaire $Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$.



Figures III. 14.Représentation 3D de la dépendance directionnelle (a) du module de compressibilité, (b) du module d'Young et (c) du module de cisaillement du composé ternaire $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$.



Figures III. 15. Représentation 3D de la dépendance directionnelle (a) du module de compressibilité, (b) du module d'Young et (c) du module de cisaillement du composé ternaire $Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$.



Figures III. 16. Représentation 3D de la dépendance directionnelle (a) du module de compressibilité, (b) du module d'Young et (c) du module de cisaillement du composé ternaire $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$.

III. 6. Propriétés optiques :

La constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ donne des informations sur les transitions électroniques possibles dans un matériau lorsqu'il interagit avec un rayonnement électromagnétique, elle s'écrit comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \text{ où } i = (-1)^{1/2} \text{ est le nombre complexe.}$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est liée à la polarisation du milieu et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est en étroite relation avec la réponse du matériau à l'excitation de l'onde électromagnétique, les deux grandeurs sont liées par les relations de Kramers-Kroning [24]. Les calculs des grandeurs optiques sont effectués via l'approximation TB-mBJ dans l'intervalle d'énergie entre 0 et 40 eV.

La partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ (Fig. III. 17. a) informe sur la métallicité des composés et sur leur pouvoir à réfléchir la lumière incidente. Au-delà de 13 eV, les courbes $\varepsilon_1(\omega)$ relatifs aux composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.00, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) ont des allures similaires et des amplitudes presque égales, on n'observe pratiquement par l'effet du dopant, les courbes sont superposées. L'effet du dopant est, par contre, observé sur le reste du spectre optique $\varepsilon_1(\omega)$ des composés notamment dans la région de la lumière ultraviolette au-delà de 6 eV où on note une baisse considérable de l'amplitude de $\varepsilon_1(\omega)$ et un profil totalement différent de celui observé aux grandes énergies ($E > 13$ eV). Dans l'intervalle énergétique entre 13 eV et 16 eV, $\varepsilon_1(\omega)$ est négatif indiquant le comportement métallique et la haute réflectance des composés, au-delà de 16 eV $\varepsilon_1(\omega)$ est positif et son amplitude est faible.

Aux basses énergies, entre 0 et 12 eV, l'amplitude de $\varepsilon_1(\omega)$ est considérable. Un pic intense est localisé autour de 6 eV dans le MgS pur et dans les composés, son intensité et sa position énergétique sont dépendantes du taux de chrome. Dans cette région, le signe de $\varepsilon_1(\omega)$ des

composés est positif entre 0 et 6 eV, il s'annule dans chaque composé à une énergie située dans l'intervalle de 7 eV à 9 eV et au-delà de laquelle il devient négatif, il s'annule une deuxième fois plus loin aux environs de 17 eV et devient positif vers la fin du spectre, au-delà de 17 eV son amplitude varie d'une manière monotone avec l'énergie et elle est insensible au pourcentage du dopant dans les composés.

Les valeurs statiques ($\epsilon_1(0)$) des composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ sont les suivantes : 4.64, 2.95, 3.03, 3.22 et 3.24. Rappelons que pour les composés ternaires les valeurs de $\epsilon_1(0)$ sont prises dans le canal des spins minoritaires (spin-down) là où le composé possède le caractère semi-conducteur. Remarquons qu'avec l'augmentation de la concentration de Cr, la valeur de $\epsilon_1(0)$ des semi-conducteurs ternaires augmente et inversement la valeur de leurs gaps énergétiques diminue. Dans notre cas, les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et du gap énergétique E_g (voir l'équation III. 10) satisfont au modèle de Penn [25] selon lequel ces deux grandeurs sont en première approximation liées par l'équation (III. 9) ci-dessous.

$$\epsilon_1(0) = 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2 \quad (\text{III. 10})$$

La figure III. 17. b représente la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du composé binaire MgS pur et des composés ternaires $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), les courbes sont tracées entre 0 à 40 eV et renseignent sur les transitions électroniques provoquées suite à l'absorption des ondes électromagnétiques par les composés. Lorsqu'on passe du MgS pur aux composés, les courbes $\epsilon_2(\omega)$ changent spectaculairement. Le changement fondamental est observé dans la région des énergies ultraviolettes ($E < 5$ eV) où on note la présence de pics supplémentaires quasiment absents dans le semi-conducteur binaire MgS, les plus importants sont situés autour de 5 eV et en dessous de 1 eV, un troisième pic de faible amplitude est présent autour de 3 eV. Les pics caractéristiques du composé binaire MgS pur sont situés dans la région entre 6 eV et 10 eV, et il est facile de voir

qu'ils sont affectés par le dopage. En effet, l'augmentation du taux de Cr conduit à un sensible déplacement des positions des pics vers les grandes énergies et à une baisse considérable de leurs intensités. L'origine de ces pics, si on se réfère aux courbes TDOS et PDOS de MgS pur, résulte des transitions électroniques mettant en jeu les états électroniques de type p-S occupés dans la bande de valence et les états électroniques s-Mg inoccupés dans la bande de conduction. Les pics supplémentaires sont dû au métal Cr, le pic entre 0 et 2.5 eV est dû aux transitions électroniques impliquant les états occupés 3d-eg/Cr présents dans le haut de la bande de valence des composés ternaires et les états électroniques vides p-S situés dans le bas de la bande de conduction dans le canal des spins majoritaires, le pic autour de 5 eV provient des transitions entre les états p-S occupés existant dans le haut de la bande de valence et les états 3d-Cr vides se trouvant dans le bas de la bande de conduction dans le canal des spins minoritaires. Avec l'augmentation du taux de Cr, les deux principaux pics caractérisant la région entre 0 et 6 eV gagnent en amplitude et leurs positions sont légèrement recalées vers les faibles énergies.

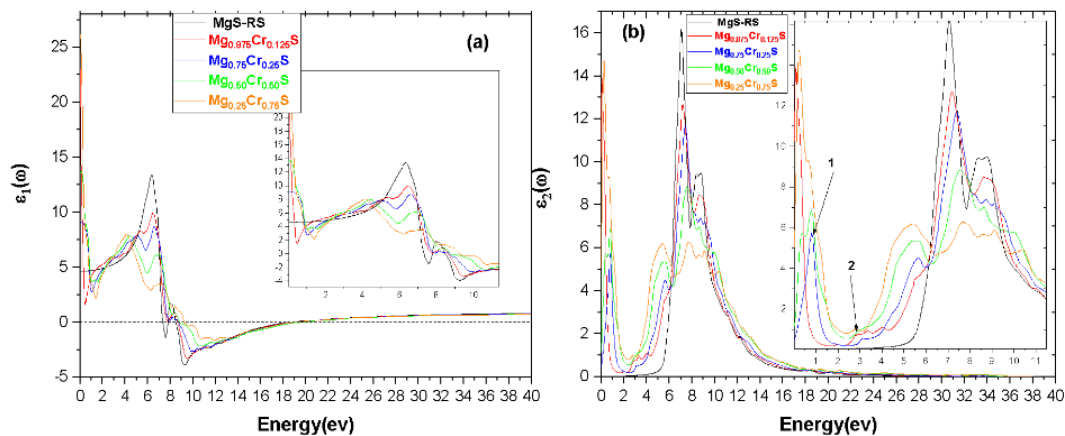


Figure III. 17. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ (a) et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ (b) de la fonction diélectrique des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.00, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ

III. 6.1 Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:

L'indice de réfraction $n(\omega)$ renseigne sur la propagation d'une onde électromagnétique dans un solide, sa connaissance est fondamentale pour la caractérisation des matériaux utilisés dans les dispositifs optoélectroniques [10]. La figure III. 18. a représente la fonction $n(\omega)$ dans l'intervalle entre 0 et 40 eV, son allure indique que les composés sont des milieux fortement dispersifs car $n(\omega)$ varie considérablement en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique, en particulier entre 0 et 16 eV. L'effet du dopant sur la courbe $n(\omega)$ est bien marqué dans la région de la lumière ultraviolette et dans la région des basses énergies entre 0 et 2.5 eV. Dans la région de la lumière ultraviolette la dispersion de $n(\omega)$ est importante et on note un maximum dont la position est autour de 6 eV dans le MgS pur et elle est légèrement au-dessus de 6 eV dans les composés ternaires, la valeur de ce maximum est à peu près égale à 3.5 dans le MgS pur et varie dans les composés selon la concentration du dopant. Au-delà de 6 eV $n(\omega)$ décroît, sa valeur à 17 eV vaut approximativement 0.3. Pour les énergies tel que $E > 17$ eV, $n(\omega)$ remonte monotonement la pente et atteint la valeur approximative de 0.8 vers la fin du spectre optique. Dans la région du visible, la valeur de $n(\omega)$ est autour de 2.5 aux environs de 3 eV. Au zéro des énergies, l'indice de réfraction statique prend les valeurs 2.15, 4.85, 3.00, 3.68, et 5.13 dans les composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$, ces résultats montrent la sensibilité de l'indice statique au dopage par le chrome.

L'indice d'extinction $k(\omega)$ est une grandeur physique qui caractérise le pouvoir d'un matériau à freiner la propagation d'une onde électromagnétique. La figure III. 18. b donne la variation de $k(\omega)$ en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique entre 0 et 40 eV. Les maximums de $k(\omega)$ sont atteints dans la région des ultraviolets, deux pics intenses sont relevés dans le MgS pur autour de 7.5 eV et 10.0 eV d'amplitudes respectives égales à 2.6 et 2.4. Dans les composés ternaires, sous l'effet du chrome, les pics intenses subissent des changements, leurs

intensités diminuent et leurs positions se déplacent vers les grandes énergies. Aux basses énergies, les courbes $k(\omega)$ des composés ternaires sont marquées par la présence de pics supplémentaires inexistantes sur la courbe $k(\omega)$ du composé binaire, leur présence dans cette région est liée étroitement à l'élément dopant Cr.

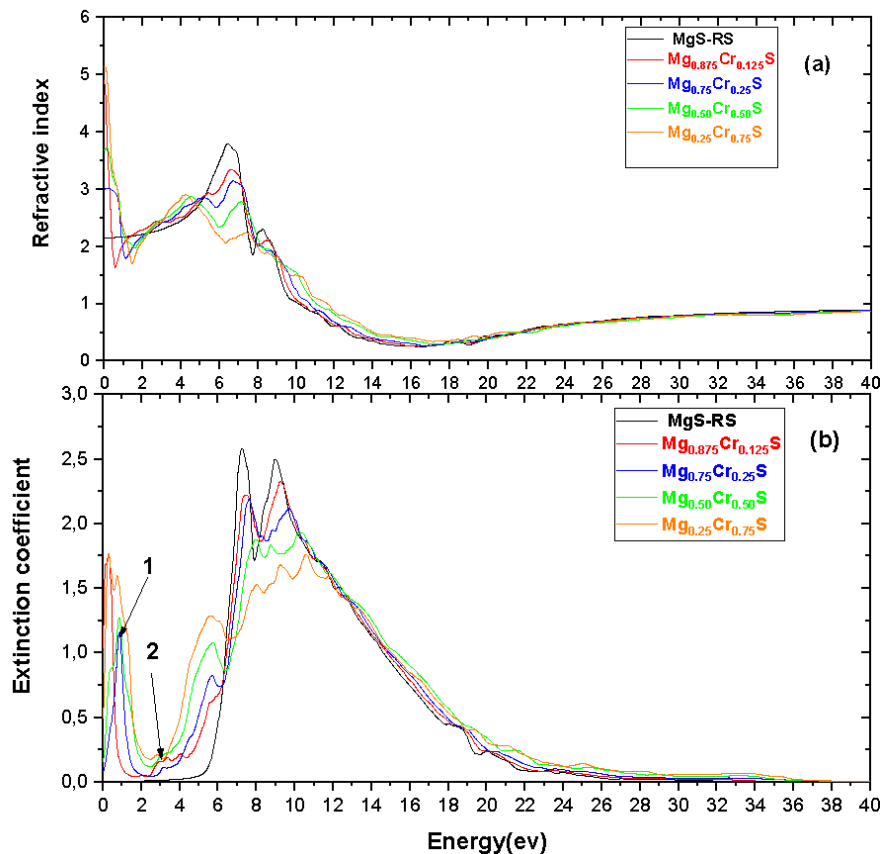


Figure III. 18. (a) Indice de réfraction $n(\omega)$ et (b) Coefficient d'extinction $K(\omega)$ des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x=0.00, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), calculés via l'approximation TB-mBJ.

III. 6. 2 Conductivité optique :

La figure III. 19. Montre les courbes de conductivité optique $\sigma(\omega) = 2\pi c \varepsilon_2(\omega)/\lambda$ des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), tracées toujours dans l'intervalle entre 0 et 40 eV. « λ » est la longueur d'onde du rayonnement, « c » est la vitesse de la lumière et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la constante diélectrique. Dans le semi-conducteur binaire MgS, comme dans les composés ternaires, les valeurs maximales de $\sigma(\omega)$ se situent dans la région des ondes

ultraviolettes où on relève deux pics de forte intensité positionnés aux énergies approximatives 7.5 eV et 9 eV dans le MgS pur. Les courbes $\sigma(\omega)$ des ternaires présentent des écarts par rapport à celle de MgS, ces écarts sont dus à l'ajout du chrome et concernent principalement les intensités et les positions des pics les plus intenses, on note une baisse de l'intensité des pics et un déplacement de leurs positions vers les hautes énergies. Aux basses énergies, $\sigma(\omega)$ fait paraître des pics de faibles intensités dont l'origine est associée aux états 3d de Cr présents au voisinage du niveau de Fermi, leurs intensités et leurs positions varient avec la concentration du chrome. Au-delà de 10 eV, les courbes $\sigma(\omega)$ des composés décroissent avec l'augmentation de l'énergie des ondes électromagnétiques et leurs amplitudes ne présentent pas un écart significatif.

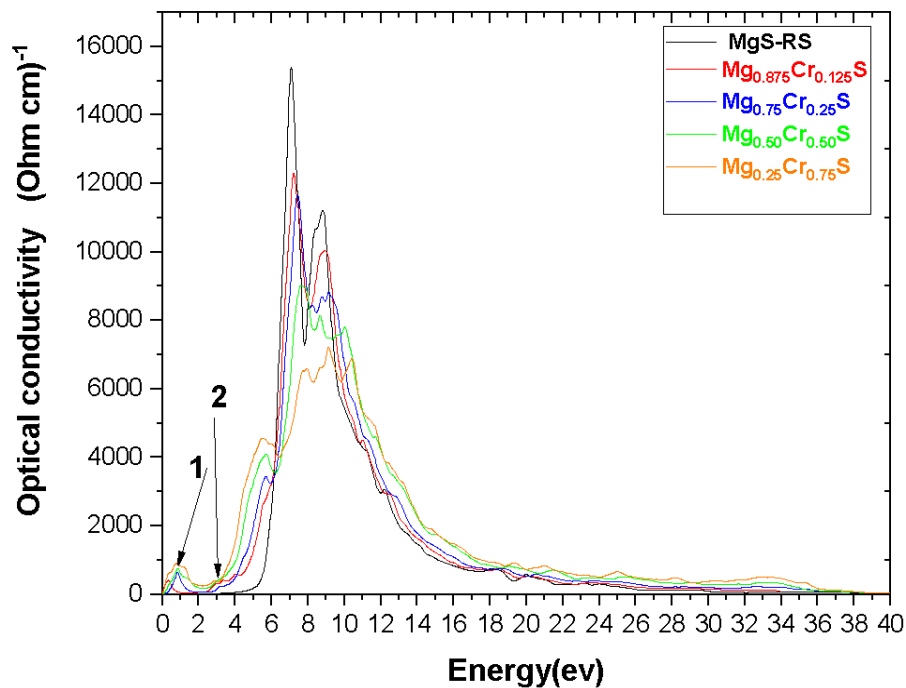


Figure III. 19. Conductivité optique des composés Mg_{1-x}Cr_xS (x=0.00, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75), calculées par la méthode TB-mBJ

III. 6.3 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la capacité d'un matériau à absorber la lumière électromagnétique. Sur la figure. III. 20 sont représentées les courbes $\alpha(\omega)$ des composés

$Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) entre 0 et 40 eV. Il est clair que l'absorption des composés est importante dans le domaine des ultraviolets, l'absorption supplémentaire observée aux faibles énergies donne aux composés un profil $\alpha(\omega)$ qui diffère de ceux des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$). Des différences sont également reliées concernant l'aspect des courbes surtout aux basses énergies entre 0 et 6 eV. Entre 12 et 20 eV, les courbes se rejoignent, une légère différence est observée au-delà de 20 eV où l'amplitude montre une sensibilité à l'augmentation du taux de Cr.

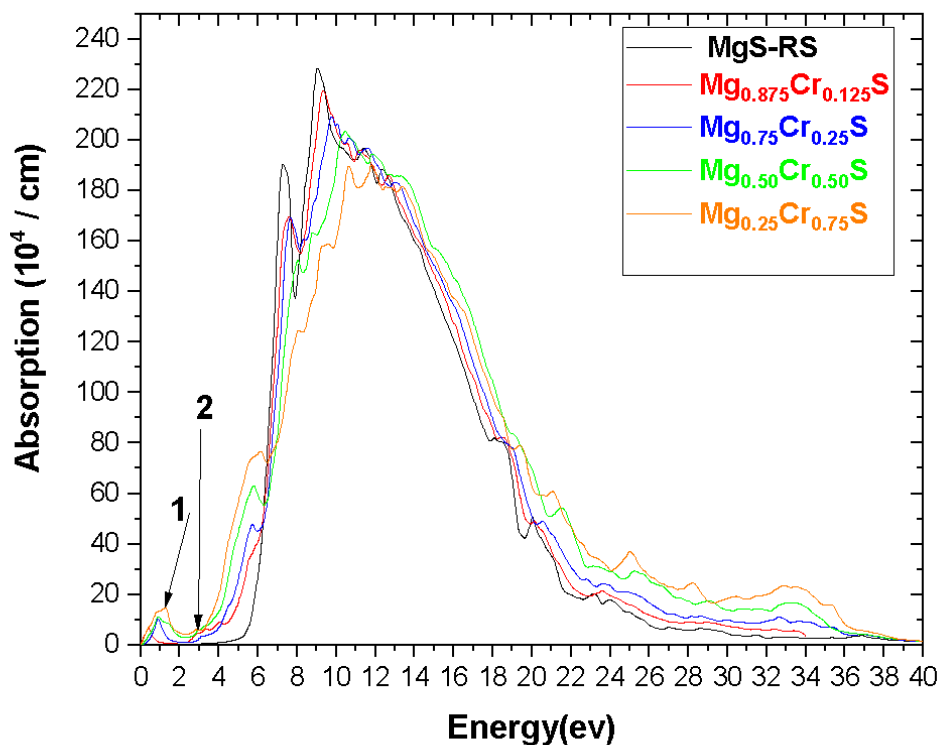


Figure III. 20. Courbes $\alpha(\omega)$ des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x=0.00, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées par la méthode TB-mBJ.

III. 7. Propriétés magnétiques :

Dans cette section, seront présentés les propriétés magnétiques des ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$). Nous donnons les valeurs calculées de leurs constantes d'échange $N_0\alpha$ (s-d) et $N_0\beta$ (p-d).

Les interactions d'échange entre le spin de l'impureté magnétique et le spin des porteurs de charge sont évalués à partir des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ à l'aide de l'hamiltonien Kondo [26], et peuvent donc être calculées à partir de la répartition du spin entre les bandes de valence et de conduction comme suit :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle s \rangle}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle s \rangle}$$

Avec $\Delta E_c = E_c(\downarrow) - E_c(\uparrow)$ et $\Delta E_v = E_v(\downarrow) - E_v(\uparrow)$

x est la concentration de Cr et

$\langle s \rangle$ est la magnétisation moyenne de Cr.

Tableau III. 6. Calcul de la division du bord de la bande de conduction (ΔE_c), de la division du bord de la bande de valence (ΔE_v) et des constantes d'échange ($N_0\alpha$ et $N_0\beta$) de chaque site dans les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), à l'aide de la méthode TB-mBJ.

Composé	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Mg_{0.875}Cr_{0.125}S$	-0.219	2.244	-0.483	4.937
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$	-0.727	1.467	-1.574	3.176
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$	-1.612	2.036	-1.749	2.209
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$	-1.624	2.282	-1.156	1.625

Le tableau III. 6. Montre que les valeurs des constantes d'échange ont des signes opposés où, en effet, $N_0\alpha$ est négatif et $N_0\beta$ est positif. Cette situation s'explique par l'existence d'un couplage d'échange antiferromagnétique entre la bande de conduction et les états 3d du Cr, et d'un couplage d'échange ferromagnétique entre la bande de valence et les états 3d du Cr, respectivement.

Références :

- [1] Blaha, P., Schwarz, K., et al. J. An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties (2001) 60.
- [2] Alay-e-Abbas, S. M., Sabir, N., et al. *International J. Mode. Phys. B* (2011), 25(29), 3911-3925.
- [3] Zhiqiang, W., Cohen, R. E. *Phys. Rev. B* (2006), 73(23), 235116.
- [4] Tran, F., Blaha, P. *Phys. Rev. Lett* (2009), 102 (22), 226401.
- [5] Perdew, J. P., Burke, K., et al. *Phys. Rev. Letters* (1996) , 77(18), 3865.
- [6] Murnaghan, F. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1944), 30(9), 244.
- [7] Wyckoff, R. W. G., Wyckoff, R. W. Vol. 1. *New York: Interscience publishers* (1963).
- [8] Sajjad, M., Zhang, H. X., et al. *J. Magn. Magn. Mater* (2013), 343, 177-183.
- [9] Duman, S., Bağcı, S., et al. *Phys. Rev. B* (2006) , 73(20), 205201.
- [10] Kalpana, G., Palanivel, B., et al. *Physica B: Cond. Matt* (1996), 222(1-3), 223-228.
- [11] Drief, F., Tadjer, A., et al. *Catalysis Today* (2004) , 89(3), 343-355.
- [12] Lee, S. G., Chang, K. J. *Phys Rev. B* (1995) , 52(3), 1918.
- [13] Rai, D. P., Shankar, A., et al. *RSC Adv* (2015), 5, 95353–95359.
- [14] Abdelli, Z., Meddour, A., et al. *J. Elec. Mater* (2019), 48(6), 3794-3804.
- [15] Gökoğlu, G., Durandurdu, et al. *Comput. Mater. Sci* (2009), 47(2), 593-598.
- [16] Tran, F. WIEN2k: APW + lo Program for Calculating Crystal Properties (2018).
- [17] Saib, S., Bouarissa, N., et al. *The European Phys. J. B* (2010) , 73(2), 185-193.
- [18] Madelung, O. *Landolt Bornstein, New Series, Group III 22* (1982): 117.
- [19] Waller, I. *Acta Crystallographica* (1956), 9(10), 837-838.
- [20] Born, M.I. *Math.Procd. Cambridge Philosophical Society* (1940), 36(2), 160-172.
- [21] Khenchoul, S., Guibadj, A., et al. *J. Superconductivity. Novel Magnetism* (2016), 29, 2225-2233.
- [22] Mayer, B., Anton, H., et al. *Intermetallics* (2003), 11(1), 23-32.
- [23] Pugh, S. F. XCII. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1954), 45(367), 823-843.
- [24] Brik, M. G. *J. Phys. Chem. Solid* (2010), 71, 1435–1442.
- [25] Penn, D. R. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical review* (1962), 128(5), 2093.
- [26] Larson, B. E., Hass, K. C., et al. *Physical Review B* (1988), 37(8), 4137.

Chapitre IV

*Propriétés optoélectroniques et mécaniques des
semi-conducteurs MgXS (X= Cd, Zn) à large bande interdite
dans la phase stable non magnétique.*

Introduction :

Dans cette partie, nous présentons une étude théorique spécifique des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques du composé binaire MgS dopé par le zinc (Zn) et par le cadmium (Cd). L'étude est effectuée en utilisant la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k et les composés sont étudiés dans la phase rock-salt (RS) non magnétique. Rappelons que les éléments Cd et Zn ont dans leurs couches externes une orbitale "d" stable et entièrement pleine (Cd-4d¹⁰ et Zn-3d¹⁰), contribuant ainsi à leur stabilité chimique.

IV. 1. Détails des calculs :

Les calculs dans cette section sont effectués à l'aide du code Wien2k. Nous avons calculé les propriétés structurales et élastiques via la méthode WC-GGA, les propriétés électroniques et optiques via la méthode TB-mBJ et les propriétés thermoélectriques via le code Boltztrap, en fixant $I_{\max} = 10$ et $G_{\max} = 16$.

Les fonctions d'onde dans l'espace interstitiel (espace inter-atomique) sont planes, avec un seuil fixé à $R_{\text{MT}} \times K_{\max} = 8$. Pour les atomes Cd/Zn, Mg et S, les valeurs de R_{MT} sont respectivement égales à 2.5, 2.3 et 2.04 (a.u). Les états (3s² 3p⁶) de Mg, (4s² 3d¹⁰) de Zn, (5s 4d¹⁰) de Cd et (3s 3p²) de S sont considérés comme des états de valence.

Le calcul a été effectué dans une supercellule cubique 2×2×2 composée de 16 atomes, le maillage choisi est de 1000 points-k pour toutes les propriétés étudiées sauf pour les propriétés optiques où on a utilisées 3000 points-k. Les critères de convergence auto consistants ont été appliqués avec une optimisation de l'énergie à 10⁻⁴ Ry et une densité de charge électronique à 0.001 Ry.

IV. 2. Propriétés structurales :

Nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan (BMES) [1] avec l'approximation WC-GGA pour étudier la structure cristalline la plus stable des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X=Cd, Zn) en optimisant leurs courbes exprimant l'énergie totale en fonction du volume, les résultats sont présentés dans la figure IV.1. Les courbes indiquent une stabilité des composés ternaires $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ (Figures IV. 1.(b) et (c)) dans la structure rock salt (RS) de réseau cubique à faces centrées et de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225). Les structures cristallines des composés ternaires sont construites en remplaçant un atome de Mg par un atome de Cd (Zn) ; une supercellule primitive de 16 atomes est ainsi formée. Les atomes de Mg et de S occupent les positions respectives de Wyckoff (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, tandis que l'élément X= Cd, Zn occupe les sommets et les centres des faces du cube. Les valeurs de a (en Å) et de B (en GPa) des composés sont présentées dans le tableau IV. 1 et comparées aux valeurs précédemment publiées.

La valeur de la constante de réseau du MgS pur, égale à 5,19 Å, concorde très bien avec la valeur expérimentale "a" = 5,19 Å [2]. Celles des composés ternaires $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ sont respectivement égales à 5.23 Å et 5.17 Å. Il est également à noter que la valeur du module de compressibilité du composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ est supérieure à celles des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$. Les valeurs de l'énergie de formation du MgS, du $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et du $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ figurant dans le tableau IV. 1 sont toutes négatives, indiquant leur stabilité thermodynamique [3] et la possibilité de les synthétiser expérimentalement. $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ est le composé le plus stable, avec une énergie de formation ($E_f = -69.10$ eV) plus négative que celle des deux autres composés.

Tableau IV. 1. Paramètre de réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa), énergie de formation E_f (eV) et énergie du Gap E_g (eV) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X=Cd, Zn) obtenues en utilisant l'approximation WC-GGA et comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Composé	a_0 (Å)	Autres valeurs théoriques de a (Å)	B (GPa)	E_{gap} (eV)	La direction du gap	E_f (eV)
MgS	5.198,	Exp[2] 5.19 Exp[4] 5.201 Ref[5]5.189, REF[4]5.18, Ref[6] 5.16, Ref[7]5.142 Ref[8]5.234	Notre valeur 79.21 Exp[4] 79.8 ± 0.37 , 76.0 ± 0.13 Ref[6], 81 Ref[9] 77.7	Notre valeur 4.043, Ref[10]4.01 Ref[8]4.248	[Γ -X]	-8.89
$\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$	5.23	--	80.06	3.094	[Γ]	-67.56
$\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$	5.17	--	80.87	2.82	[Γ]	-69.10

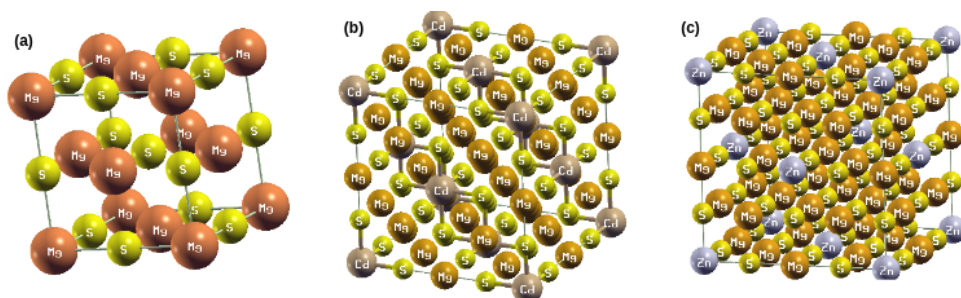


Figure IV. 1. Structures cristallines des composés MgS (a), $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ (b) et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ (c) obtenues en utilisant l'approximation GGA-WC.

IV. 3. Propriétés élastiques et mécaniques :

Pour déterminer les caractéristiques mécaniques des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) dans la structure cubique RS, il suffit de calculer leurs constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} via la méthode de Thomas Charpin, implémentée dans le code WIEN2k [11]. Ces paramètres fournissent des informations sur la manière dont un matériau retrouve sa forme initiale après la suppression d'une contrainte qui a subi.

Les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} de nos composés sont présentées dans le tableau. IV. 2 et sont comparées à d'autres valeurs théoriques de la littérature. Les valeurs de C_{11} des composés sont significativement élevées, indiquant leur grande résistance aux forces de compression

unidirectionnelles, celles de C_{12} et C_{44} conduisent au module de cisaillement. Enfin, les valeurs des trois paramètres satisfont aux critères de stabilité de Born-Huang [12] suivantes :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, \text{ et } (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Tableau IV. 2. Valeurs des constantes élastiques des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$), calculées en utilisant l'approximation WC-GGA.

Composé	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
MgS	196.65 183.45 ⁷ , 168.4 ¹³	21.87 34.92 ⁷ 42.2 ¹³	91.64 69.01 ⁷ 55.2 ¹³
$Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$	79.75	35.39	38.26
$Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$	104.35	44.70	49.26

Par conséquent, les composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) sont mécaniquement stables dans la structure cubique non magnétique. En utilisant les constantes élastiques, nous pouvons accéder à d'autres paramètres mécaniques tels que le module d'Young (E), le module de compressibilité (B), le coefficient de Poisson (ν), le module d'onde de cisaillement C_s , le module de cisaillement G_H et le facteur d'anisotropie A via l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [14,15,16]. Ces paramètres sont répertoriés dans le tableau IV. 3.

La rigidité des matériaux peut être prédite connaissant les valeurs de leurs modules de Young E et de cisaillement G_H , car on sait que lorsque E augmente, la rigidité du matériau augmente également. En fait, si l'on compare le MgS aux composés $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$, on peut facilement constater que le MgS (E= 196.38 GPa) est nettement plus rigide. Selon le rapport de Pugh B/G_H [17] et le coefficient de Poisson ν , ces semi-conducteurs sont considérés comme durs. Il est connu que lorsque B/G_H est supérieur à 1.75, le matériau est dit

ductile ; sinon, il est considéré comme fragile. Nos composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) sont fragiles car les inégalités $B/G_H < 1.75$ et $\nu < 0.26$ sont satisfaites.

La stabilité structurale d'un composé peut être connue si son facteur d'anisotropie (A) est déterminé [18]. Les matériaux élastiques sont dits isotropes lorsque leur valeur de A est égale à 1 ; cependant, les écarts par rapport à l'unité de ce facteur se traduisent par une anisotropie élastique. Selon ce critère, le MgS et le $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$ sont des matériaux isotropes, tandis que le $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ est anisotrope ($A= 1.72$).

Nous avons calculé la température de Debye θ_D et la température de fusion T_m de nos composés, la connaissance de ces deux paramètres permet de remonter à leur chaleur spécifique, leur point de fusion, ainsi que leur expansion thermique. L'équation utilisée pour estimer θ_D d'un composé est la suivante [19,20] :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\left(\frac{3n}{4\pi} \right) \frac{\rho N_A}{M} \right]^{-\frac{1}{3}} V_m \quad (IV. 1)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] \quad (IV. 2)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (IV. 3)$$

Les symboles h , K_B , N_A , n , M et ρ représentent respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'Avogadro, le nombre d'atomes dans une seule cellule, le poids moléculaire et la densité du composé. V_m , v_t , v_l , représentent respectivement la vitesse moyenne du son (m/s), la vitesse transversale du son (m/s) et la vitesse longitudinale du son (m/s).

La température de fusion des composés de structure cubique est estimée à partir de la formule suivante [21] :

$$T_m (K) = 553 + 5.91 (C_{11}) \pm 300 \quad (\text{IV. 4})$$

Le tableau IV. 3. Contient les valeurs calculées des grandeurs ρ , V_m , v_t , v_l , θ_D , et T_m des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$). Le MgS a la densité ρ (g/cm^3) $\times 10^3$ la plus élevée, en second lieu vient le composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et enfin le composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ qui présente la densité la plus faible. Concernant les vitesses du son transversale v_t (m/s) et longitudinale v_l (m/s), qui représentent respectivement les vitesses des vibrations se déplaçant perpendiculairement ou dans la même direction de propagation dans le matériau, celles du composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ sont les plus élevées et leurs valeurs respectives sont égales à 9908.74 m/s et 16160.53 m/s. La vitesse moyenne du son calculée des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$, ayant une liaison plus forte, montre des vitesses plus élevées que celle du MgS pur.

Rappelons qu'il est toujours possible de détecter un mode de vibration des phonons dans l'intervalle de températures délimité par les températures θ_D et T_m tel que $\theta_D < T < T_m$, cet intervalle peut être exploré dans une étude vibrationnelle des composés.

Tableau IV. 3. Valeurs calculées du facteur d'anisotropie élastique A, du module d'onde de cisaillement C_s , du module de cisaillement G_H (GPa), du module d'Young E (GPa), du module de compressibilité B (GPa), du rapport de Poisson σ et du rapport B/G_H , de la densité ρ du matériau, de la vitesse moyenne du son (m/s), de la vitesse transversale du son v_t (m/s), de la vitesse longitudinale du son v_l (m/s), de la température de Debye θ_D (K) et de la température de fusion T_m (K).

Composé	MgS	$\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$	$\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$
A	1.05	1.72	1.03
C_s	87.39	22.18	47.82
G_H (GPa)	89.91	30.74	48.68
E (GPa)	196.31	76.59	120.51
B (GPa)	80.13	50.17	64.58

ν	0.09	0.24	0.24
B/G_H	0.89	1.63	1.57
ρ (g/cm ³) $\times 10^3$	179758.64	52537.92	49580.80
νt (m/s)	7100	7649.19	9908.74
νl (m/s)	10548.29	13172.18	16160.53
V_m (m/s)	7725.70	8487.69	10937.65
θ_D (K)	772.90	530.96	691.87
T_m (K)	1715.20 \pm 300	1024.32 \pm 300	1169.70 \pm 300

IV. 4. Propriétés électroniques :

IV. 4. 1. Bandes d'énergie :

Le calcul des bandes d'énergie des composés MgS, Mg_{0.875}Cd_{0.125}S et Mg_{0.875}Zn_{0.125}S a été exécuté en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les bandes sont représentées le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (figures IV. 2. 3. et 4). Le MgS pur présente un comportement semi-conducteur avec une large bande interdite indirecte d'une valeur égale à $E_g=4.043$ eV dans la direction Γ -X [22]. D'autre part, et sous l'effet du dopage, les composés respectifs Mg_{0.875}Cd_{0.125}S et Mg_{0.875}Zn_{0.125}S sont des semi-conducteurs ayant des bandes interdites directes dans la direction Γ - Γ de valeurs égales à 3.094 eV et 2.82 eV (voir tableau IV.1).

La bande interdite directe est une caractéristique recherchée dans les matériaux semi-conducteurs, car elle les rend très adaptables aux composants optoélectroniques tels que les lampes LED, les cellules solaires et les lasers [23,24].

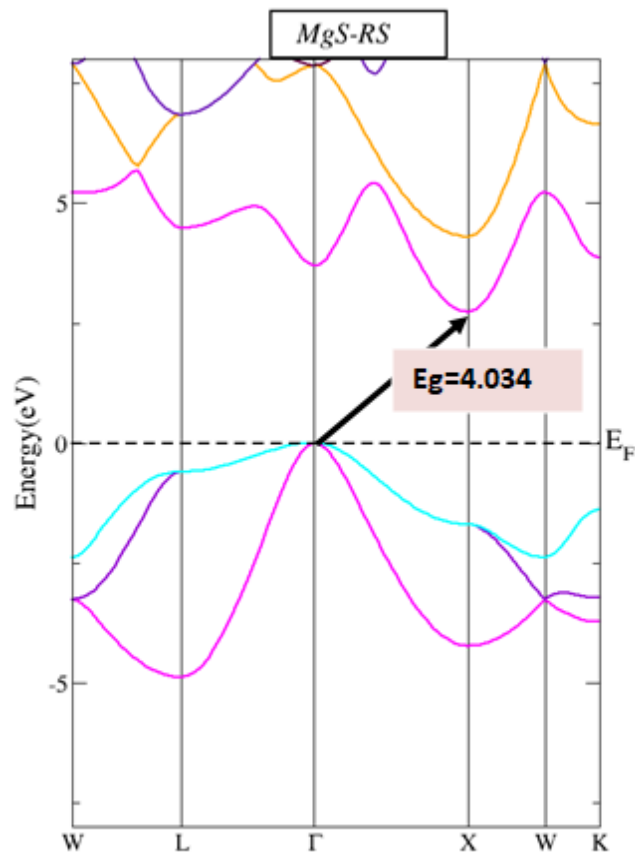


Figure IV. 2. Structure de bandes d'énergie du MgS, calculée par l'approximation TB-mBJ.

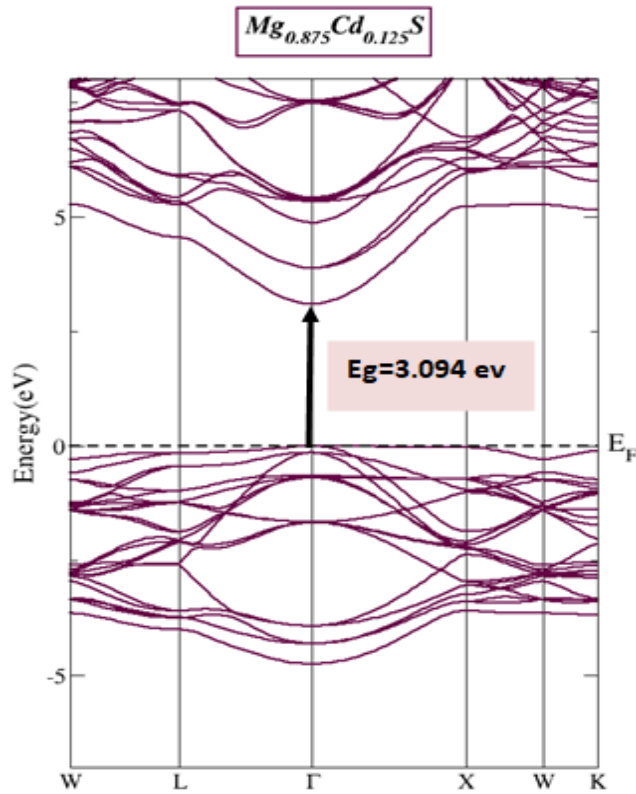


Figure IV. 3. Structure de bandes d'énergie du $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$, calculée par l'approximation TB-mBJ.

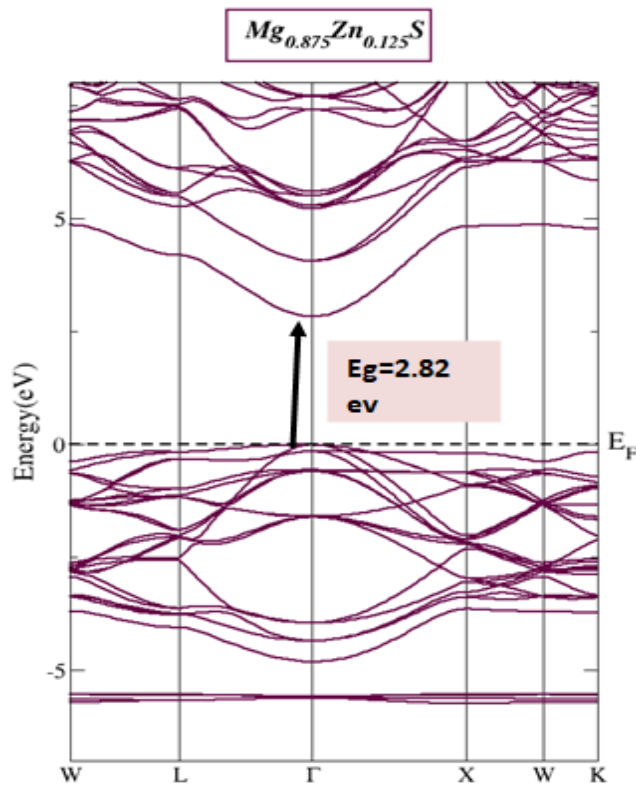


Figure IV. 4. Structure de bandes d'énergie du $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$, calculée par l'approximation TB-mBJ.

IV. 4. 2. La densité d'états :

Les composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$, calculées via l'approximation TB-mBJ. La figure IV. 5 montre une densité électronique élevée vers le haut de la bande de valence près du niveau de Fermi, correspondant aux états électroniques de type p provenant du soufre (S)

On note la présence des états s-Mg, p-Mg, s-S et p-S dans la bande de conduction. Les courbes TDOS des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ présentées dans les figures IV. 6. et 7 révèlent le caractère semi-conducteur à cause de l'absence d'états électroniques au niveau de Fermi. Les courbes TDOS des figures IV. 6. (a) et 7. (a) et les courbes PDOS des figures IV. 6. (b, c et d) et 7. (b, c et d) respectivement ont montré une contribution significative des états Cd-4d- t_{2g} et Zn-3d-eg dans l'intervalle de -7 eV à -7.7 eV, et de -5 eV à -6 eV dans la bande de valence, ainsi que la présence des états S-p et une faible densité propres aux états Mg-p, Cd-4d-eg et Zn-3d-eg dans la zone située entre -4.2 eV et E_F . Dans la bande de conduction, c'est les états Mg-s, Mg-p situés entre 3 eV et 16 eV qui sont dominants, en plus d'une faible présence d'états s-Cd et s-Zn entre 3 eV et 5 eV.

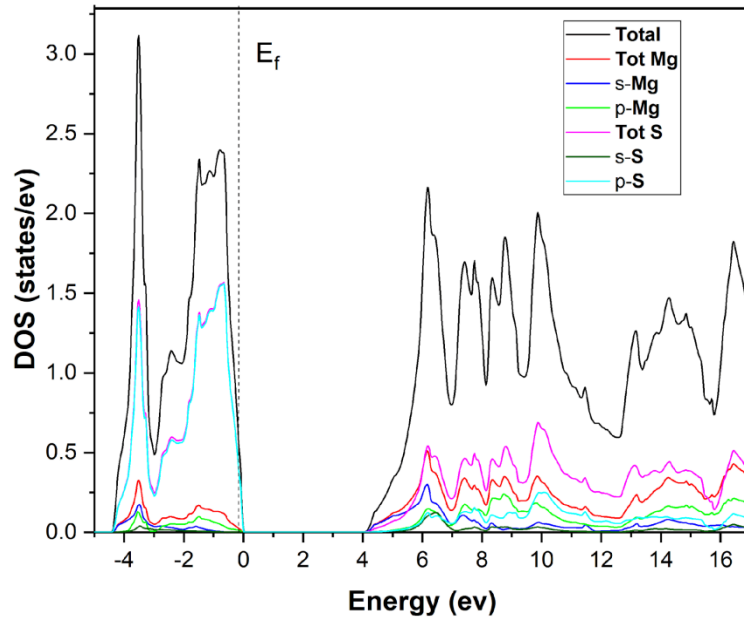


Figure IV. 5. Courbes de densités d'états totale et partielles du composé binaire MgS, calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ.

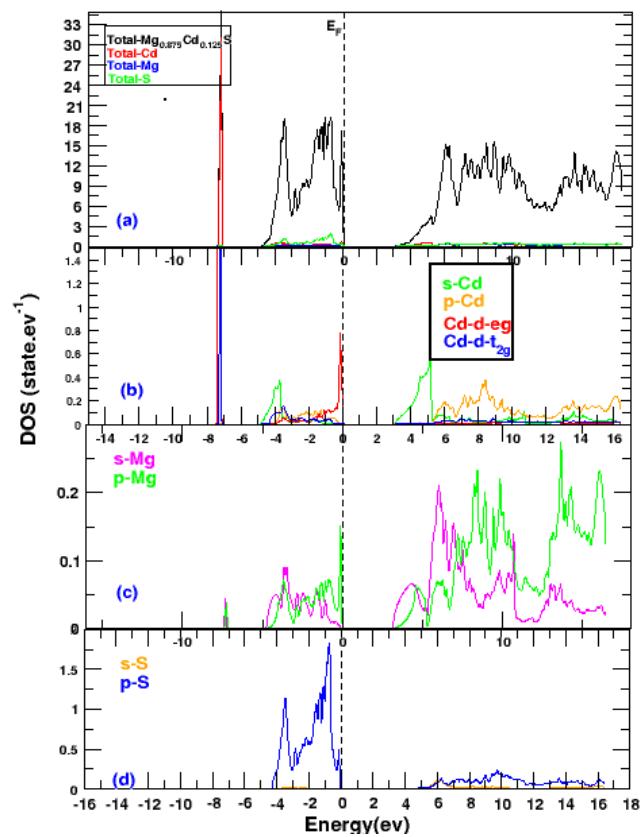


Figure IV. 6. Courbes de densité d'états totale (a) et partielles (b), (c), (d), du composé ternaire $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$, calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ.

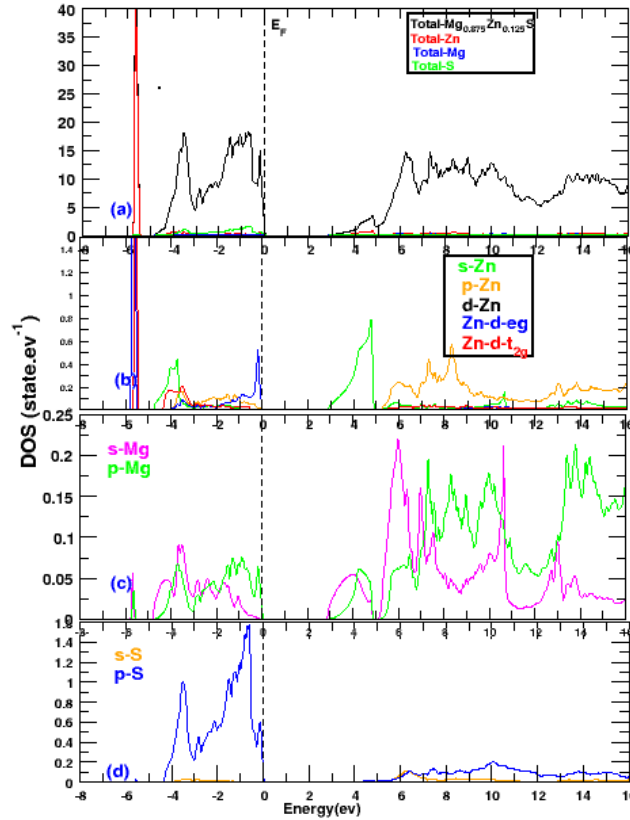


Figure IV. 7. Courbes de densité d'états totale (a) et partielles (b), (c), (d), du composé ternaire $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$, calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ.

IV. 5. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un matériau donné constituent sa réponse à l'excitation électromagnétique, cette réponse contient des informations sur le matériau, principalement liées aux transitions électroniques qui peuvent avoir lieu quand il absorbe la lumière. Différents paramètres optiques peuvent être étudiés pour décrire optiquement un matériau et extraire ces caractéristiques, parmi lesquels nous citons la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Ces paramètres sont cruciaux à connaître pour accéder aux caractéristiques des matériaux. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est donnée par $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig [7, 25]. Les quantités optiques $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont données par les expressions suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV. 5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV. 6)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\varepsilon(\omega)| + \mathcal{R}(\omega)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (IV. 7)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\varepsilon(\omega)| - \mathcal{R}(\omega)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (IV. 8)$$

IV. 5.1 Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique :

Nous avons obtenu à partir des bandes d'énergie les valeurs du gap énergétique (E_g) des composés MgS, $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$, qui sont respectivement de 4,043 eV, 3,094 eV et 2,82 eV. Nous avons relevé les valeurs de $\varepsilon_1(0)$, qui désignent la partie réelle de la fonction diélectrique statique (valeur à énergie nulle), des courbes présentées dans la figure IV.8, elles sont égales à 4.64, 4.87 et 4.94 pour les composés respectifs MgS, $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$. On remarque que les valeurs de E_g diminuent au fur et à mesure que la valeur de la constante diélectrique $\varepsilon_1(0)$ augmente, conformément au modèle de Penn [26] selon lequel E_g et $\varepsilon_1(0)$ sont liés par l'équation (9) ci-dessous :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (IV. 9)$$

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ dans la figure. IV. 8 sont principalement situés autour de 6.35 eV, 5.76 eV et 6.20 eV, ils proviennent de transitions électroniques impliquant les états électroniques S-3p et Mg-s et Mg-p. Dans les trois composés, l'amplitude de ces pics augmente avec l'énergie de l'onde et atteint un maximum entre 9 eV et 10 eV. Au-delà de 10 eV, $\varepsilon_1(\omega)$ devient presque nul.

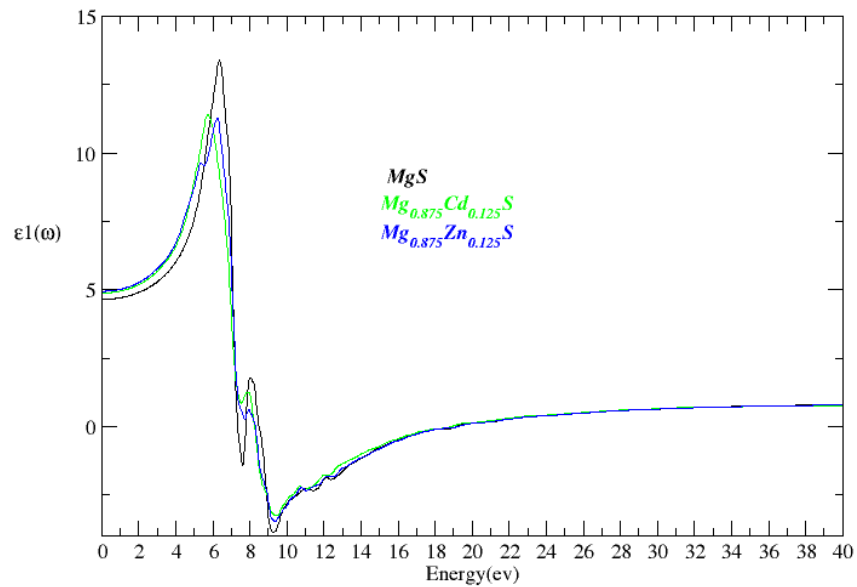


Figure IV. 8. Parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$), calculées par l'approximation TB-mBJ.

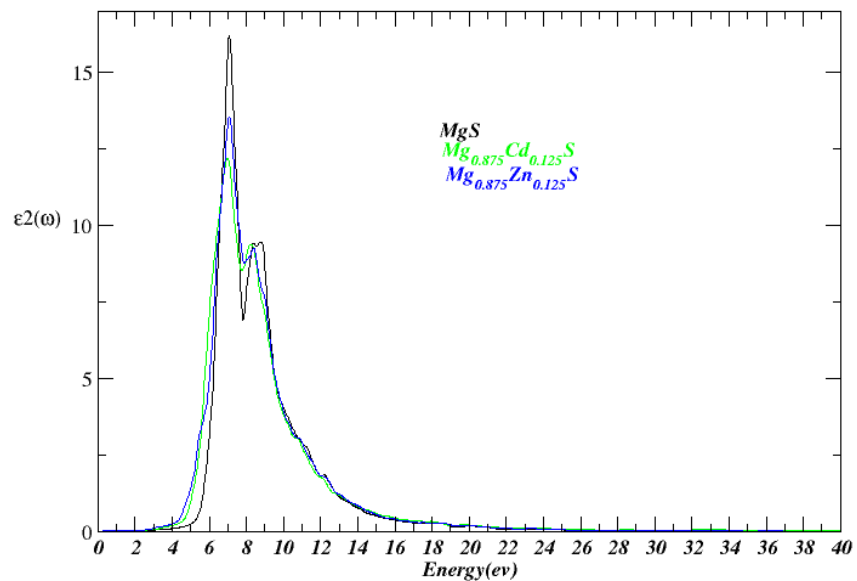


Figure IV. 9. Parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$), calculées par l'approximation TB-mBJ.

La figure IV. 9. exprime l'évolution de la fonction $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie d'onde dans l'intervalle entre 0 et 40 eV. Nous avons noté le pic le plus significatif dans le spectre ultraviolet aux énergies 7.03, 6.99, 7.08 eV pour les composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$. Ces observations notées sur les deux spectres $\epsilon_2(\omega)$ des composés

indiquent des transitions électroniques significatives dans cette région. L'analyse des courbes TDOS et PDOS (les figures IV. 5. 6. et 7.) des composés permet de comprendre que le pic principal provient des transitions entre les états électroniques de type S-3p situés en haut de la bande de valence et les états électroniques inoccupés de type Mg-3s et Mg-2p situés en bas de la bande de conduction. Pour les composés ternaires $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$, nous avons observé la présence d'états électroniques dans la gamme de 2 eV à 6 eV.

Ces pics correspondent à des transitions inter-bandes entre des états électroniques occupés de types S-3p, Cd-4d-eg / Zn-3d-eg situés près du niveau de Fermi dans la bande de valence et des états électroniques inoccupés de types Cd- 5s / Zn-4s situés dans la bande de conduction. Entre 10 eV et 40 eV, les courbes des composés MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ ont des allures très similaires.

IV. 5.2. Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'indice d'extinction $k(\omega)$ sont essentiels pour comprendre comment la lumière se propage dans un matériau. La figure IV. 10. (a) montre la variation de $n(\omega)$ en fonction de l'énergie entre 0 et 40 eV des composés MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$. Les courbes ont des comportements identiques et présentent un pic intense situé dans la région de la lumière ultraviolette entre 4 eV et 7.4 eV. Les positions de ce pic dans les composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ sont les suivantes : 6.45 eV, 5.85 eV et 6.27 eV. Au-delà de 7 eV, $n(\omega)$ diminue, sa valeur la plus faible dans les trois composés est $n(\omega) = 0.25$, puis son amplitude continue à augmenter légèrement. Les valeurs statistiques $n(0)$ des composés MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ sont respectivement égales à 2.15, 2.20, 2.22.

La variation de l'indice d'extinction $K(\omega)$ en fonction de l'énergie du MgS pur et des composés ternaires sont montrées dans la figure IV. 10. (b). Cette quantité, dont la forme ressemble à celle de $\epsilon_2(\omega)$, varie significativement avec l'énergie absorbée de l'onde. Le pic intense de $K(\omega)$ est situé à 7.3 eV, 7.11 eV, et 7.30 eV dans les composés respectifs MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$, et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$. De plus, les courbes $K(\omega)$ de tous les composés diminuent significativement aux énergies supérieures à 12 eV.

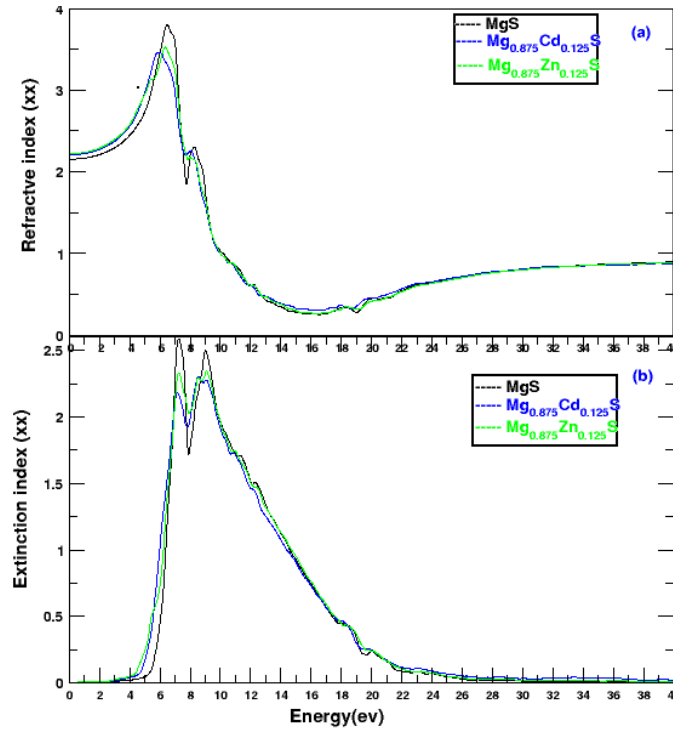


Figure IV. 10. (a) Indice de réfraction $n(\omega)$ et (b) Indice d'extinction $K(\omega)$, des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$), calculés par l'approximation TB-mBJ.

IV. 5.3. Conductivité optique et coefficient d'absorption :

D'après la figure IV 11. (a), la courbe de conductivité optique $\sigma(\omega)$ du MgS débute à 5.4 eV et celles des composés ternaires $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$ à 4.8 eV. Le pic intense est observé aux énergies approximatives égales à 7.00 eV, 7.11 eV et 6.99 eV dans les composés respectifs MgS, le $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$ et le $Mg_{0.875}Zn_{0.125}S$, celui du MgS est le plus prédominant et sa valeur est de $15331.5 (\text{Ohm. cm})^{-1}$. Aux énergies supérieures à 9.23 eV, l'amplitude de $\sigma(\omega)$ diminue dans les trois composés.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ fournit des informations sur la capacité d'un matériau à absorber la lumière. La figure IV. 11. (b) montre la variation de $\alpha(\omega)$ des composés en fonction de l'énergie de l'onde dans l'intervalle entre 0 et 40 eV. Les calculs de $\alpha(\omega)$ sont effectués via l'approximation TB-mBJ. Le principal pic de $\alpha(\omega)$ apparaît dans la région de la

lumière UV entre 6 eV et 12 eV avec une amplitude égale à $227.63 (10^4 \cdot \text{cm}^{-1})$ pour MgS, $208.55 10^4 \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $215.13 10^4 \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$. Au-delà de 16 eV, l'amplitude de $\alpha(\omega)$ diminue, indiquant une faible absorption de la lumière par les composés.

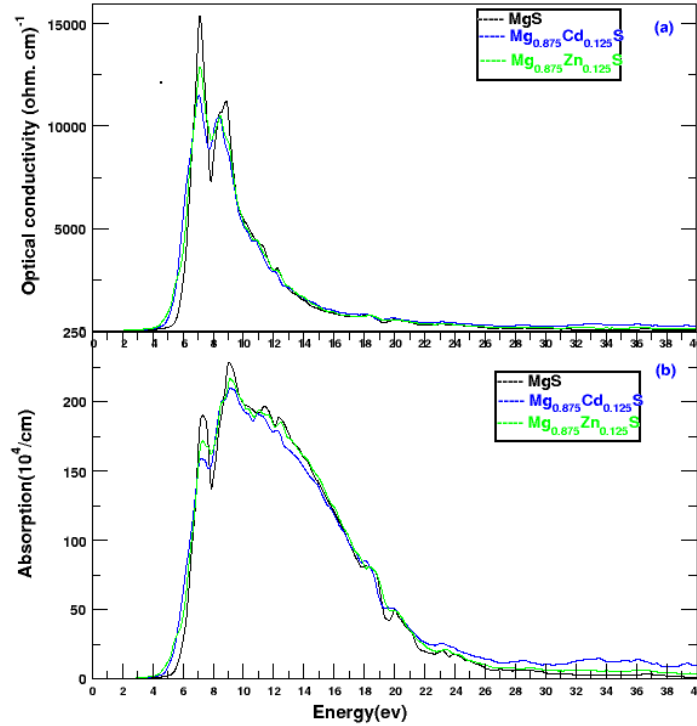


Figure IV. 11. (a) Conductivité optique $\sigma(\omega)$ et (b) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$), calculés en utilisant l'approximation TB-mBJ.

IV. 6. Propriétés thermoélectriques :

Les propriétés thermoélectriques déterminent collectivement l'efficacité d'un matériau à exploiter la chaleur perdue ou les gradients de température pour des applications pratiques telles que la production d'énergie, le refroidissement des ordinateurs et la réfrigération [27]. Les paramètres thermoélectriques à investiguer pour se prononcer sur les performances des matériaux à très haute température sont les suivants : un coefficient de Seebeck élevé, une excellente conductivité électrique et une conductivité thermique minimale.

Pour les semiconducteurs, ces propriétés sont excellentes, et c'est pour cette raison que nous avons vu important d'étudier les propriétés thermoélectriques de nos composés. Dans cette section, nous calculons les paramètres thermoélectriques des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} =$

Cd, Zn) à savoir, le Coefficient de Seebeck (S) (figure IV. 12), la Conductivité électrique (σ) (figure IV.13), la Conductivité thermique électronique (k_0) (figure IV.14), la Conductivité thermique du réseau (k_l) (figure IV.15), la figure de mérite ZT (figure IV.16) et le facteur de puissance (PF) (figure IV.17). Ces paramètres sont investigués à l'aide du package Boltztrap [28] basé sur un algorithme semi-classique avancé du transport de Boltzmann pour étudier les propriétés thermoélectriques en exploitant la densité locale des états et la structure des bandes. Nous calculons le facteur de mérite ZT selon la relation suivante [29] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_0 + k_l} \quad (\text{IV.10})$$

Où $PF = S^2 \sigma$ est le facteur de puissance [30], et $k_0 + k_l$ sont la somme de la conductivité thermique électronique k_0 et de la Conductivité thermique du réseau k_l . La conductivité thermique k_0 est calculée par le package Boltztrap comme $k_0 = LT\sigma$, qui est basé sur la loi de Wiedemann-Franz [31], où L est le nombre de Lorentz. Cependant, la Conductivité thermique du réseau k_l n'est pas calculée, mais son calcul est nécessaire et s'effectue à partir de la relation de Slack suivante [32] :

$$k_l = A \frac{\overline{M} \theta_D^3 V^{\frac{1}{3}}}{\gamma^2 T n^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{IV. 11})$$

Où \overline{M} , θ_D , V , T , n , γ , représentent respectivement la masse atomique moyenne, la température de Debye, le volume de la maille, la différence de valeur de température, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, et γ est le paramètre de Grüneisen calculé par l'expression proposée par Julian [33] :

$$\gamma = \frac{9-12\left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2}{2+4\left(\frac{v_t}{v_l}\right)^2} \quad (\text{IV. 12})$$

où v_t , v_l sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale du son.

La constante A dépend du paramètre de Grüneisen, soit :

$$A = \frac{2.43 \times 10^7}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (\text{IV. 13})$$

Le temps de relaxation utilisé dans le code Boltztrap proposé par Ashcroft et Mermin [34] est constant et sa valeur est $\tau = 0,8 \times 10^{-14}$ s.

Le coefficient Seebeck (S) est une mesure de la capacité d'un matériau à générer un potentiel électrique en réponse à un gradient de température. La figure IV. 12. Présente les courbes de (S) des composés MgS , $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) dans la gamme de température variant entre 50 et 1200 K. La courbe (S) du composé binaire MgS diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à 450 K, elle varie ensuite d'une manière monotone jusqu'à 1200 K et atteint une valeur minimale de $240.7 \cdot 10^6$ [$\mu\text{V}/\text{K}$]. Concernant le coefficient Seebeck des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$ (S), il ne possède pas la même allure que celle de MgS pur, on note une amplitude plus importante du composé dopé au cadmium (Cd) comparée à celle du composé dopé au zinc (Zn). Les deux courbes (S) des composés ternaires Mg-Cd-S et Mg-Zn-S présentent respectivement des maximums de valeurs égales à $269.41 \cdot 10^6$ [$\mu\text{V}/\text{K}$] à $T=201.6$ K et à $209.41 \cdot 10^6$ [$\mu\text{V}/\text{K}$] à $T=250.96$ K. Au-delà de ces deux maximums, les courbes (S) des deux composés ternaires suivent une allure décroissante et atteignent à $T=1200$ K les valeurs suivantes : $202.71 \cdot 10^6$ [$\mu\text{V}/\text{K}$] pour le composé dopé au Cd et $195.53 \cdot 10^6$ [$\mu\text{V}/\text{K}$] pour le composé dopé au Zn. Rappelons que les valeurs positives de (S) indiquent que les composés ternaires sont des semi-conducteurs de type p.

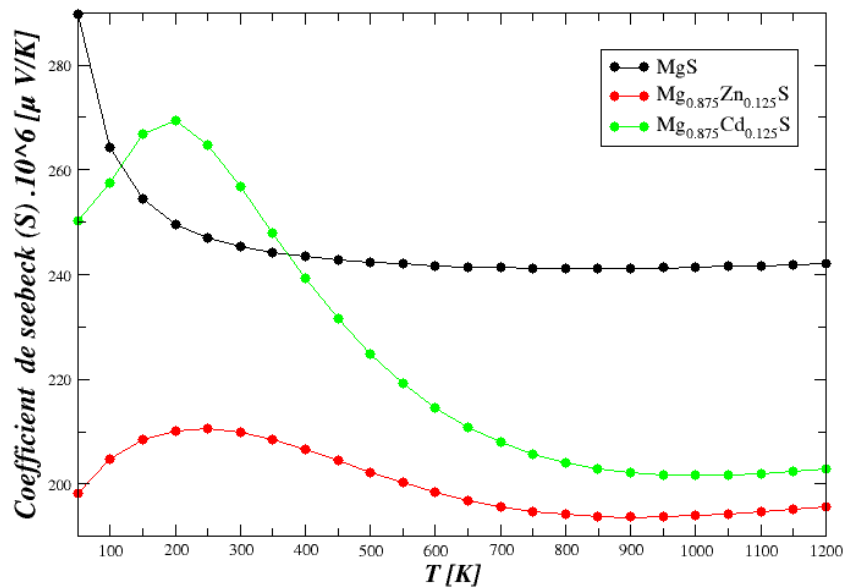


Figure IV. 12. Coefficient de Seebeck (S) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) entre 50 K et 1200 K.

Les courbes de conductivité électrique (σ) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) sont présentées dans la figure IV. 13, entre 50 K et 1200 K, elles suivent une allure croissante

avec l'augmentation de la température. Cependant, il est à noter que la conductivité électrique σ du composé dopé au Zn est plus importante que celles des deux autres composés, elle atteint la valeur $2.5 \cdot 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$ à $T = 1100$ K. Rappelons qu'une conductivité électrique élevée des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) est essentielle pour une conversion efficace de la chaleur en électricité, elle permet la circulation des électrons, contribuant ainsi à la génération d'une tension thermoélectrique.

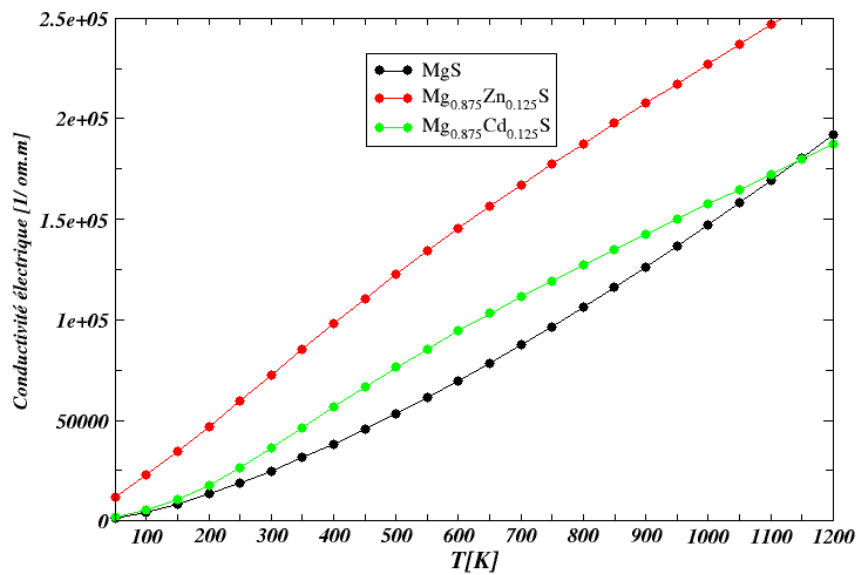


Figure IV. 13. Conductivité électrique (σ) des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$) entre 50 Kelvin et 1200 Kelvin.

Les figures IV. 14, 15, représentent respectivement la conductivité thermique du réseau k_l et la conductivité thermique électronique k_0 , k_l représente la capacité du réseau cristallin à conduire la chaleur associée aux vibrations des phonons. La figure IV. 14. illustre la variation de k_l en fonction de la température des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Cd, Zn$). Comme il est vu sur la figure IV. 14. k_l est une fonction constamment décroissance avec l'élévation de la température et ceci pour tous les composés, les courbes se stabilisent aux valeurs de k_l suivantes : $1.51 \cdot 10^6$ [W/m.K] pour le MgS , $4.45 \cdot 10^6$ [W/m.K] pour $Mg_{0.875}Cd_{0.125}S$, et

$8.65 \cdot 10^6 [\text{W/m.K}]$ pour le $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$. Rappelons qu'il est souhaitable de minimiser la conduction de la chaleur à travers le composé pour un meilleur rendement thermoélectrique.

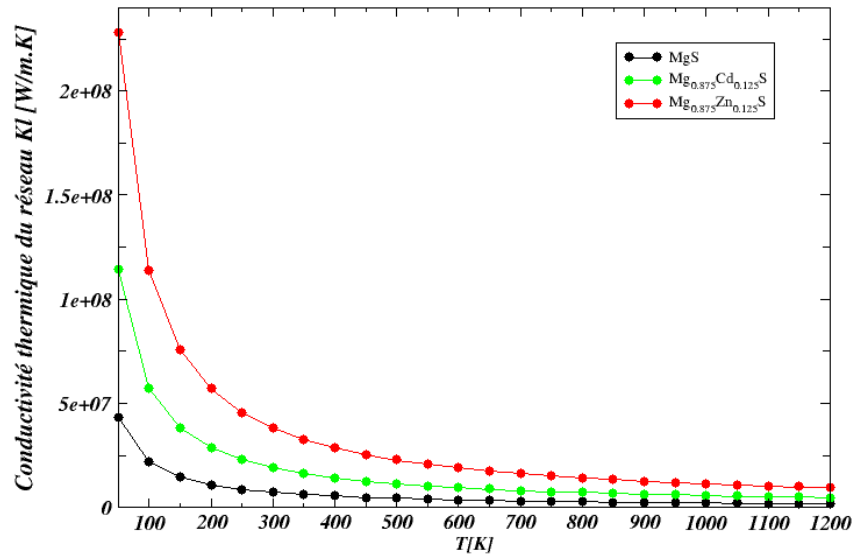


Figure IV. 14. Conductivité thermique du réseau (κ_l) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) entre 50 K et 1200 K.

La conductivité thermique électronique k_0 provient de la dynamique des porteurs de charge et de la capacité des électrons à transférer la chaleur sous l'influence de la température. Dans les métaux et les semi-conducteurs, les électrons contribuent de manière significative à la conduction thermique. La figure IV. 15 Présente la variation de k_0 en fonction de la température des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$), elle montre une croissance continue de k_0 quand la température augmente entre 50 K et 1200 K. Pour le MgS pur, les valeurs de k_0 varient entre $6.44 \cdot 10^{12}$ [W/ m.K.s] à 100 K et $2.25 \cdot 10^{15}$ [W/ m.K.s] à 1200 K, concernant les composés ternaires, la valeur de k_0 varie de $1.44 \cdot 10^{13}$ [W/m.K.s] à 100 K jusqu'à $1.62 \cdot 10^{15}$ [W/ m.K.s] à 1200 K pour $\text{Mg}_{0.875}\text{Cd}_{0.125}\text{S}$ et de $3.06 \cdot 10^{13}$ [W/ m.K.s] à 100 K jusqu'à $2.19 \cdot 10^{15}$ [W/ m.K.s] à 1200 K pour $\text{Mg}_{0.875}\text{Zn}_{0.125}\text{S}$.

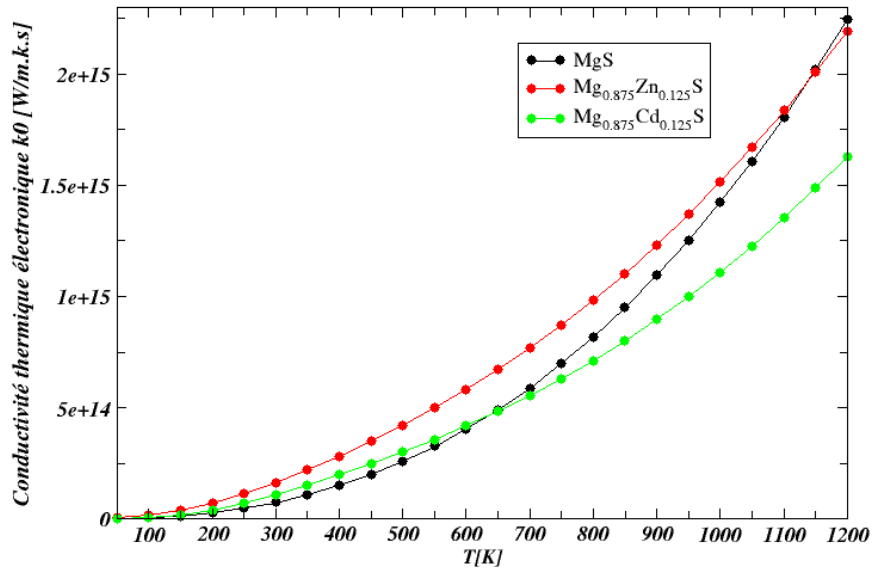


Figure IV. 15. Conductivité thermique électronique (κ_e) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}$, Zn) entre 50 K et 1200 K.

La figure IV. 16 exprime la variation du facteur de puissance (PF) des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}$, Zn) dans l'intervalle de températures allant de 50 à 1200 K.

Le facteur de puissance dépendant de la température est essentiel pour adapter les matériaux à des performances thermoélectriques optimales. Il s'agit d'un compromis délicat qui vise à maximiser le coefficient Seebeck et la conductivité électrique et en même temps vise à minimiser la conductivité thermique et tout ça dans le but de récolter et de convertir efficacement l'énergie. On observe clairement sur la figure IV. 16, pour tous les composés, que l'amplitude de PF augmente avec la température sur tout l'intervalle de température exploré ; néanmoins, elle est plus importante entre 250 K et 650 K pour les composés ternaires.

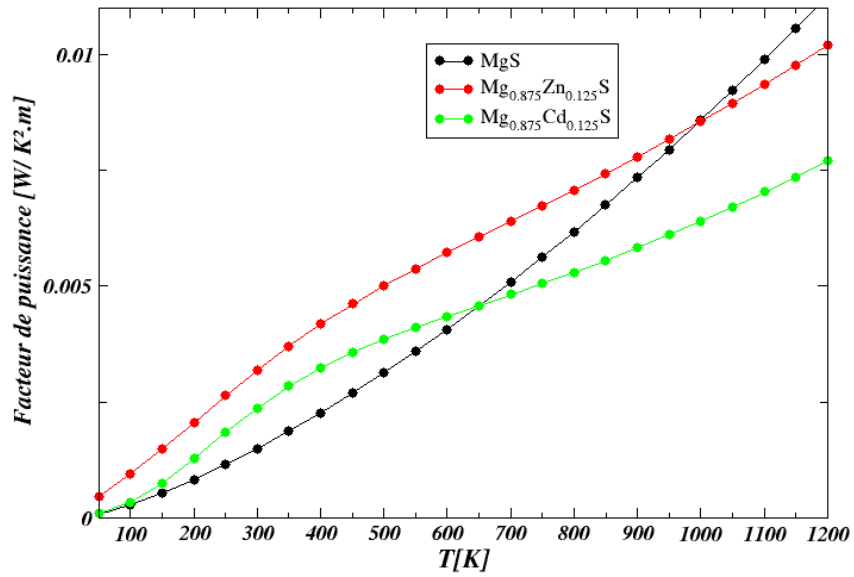


Figure IV. 16. Facteur de puissance des composés MgS et Mg_{0.875}X_{0.125}S (X = Cd, Zn) entre 50 K et 1200 K.

Le facteur de mérite ZT représente un autre paramètre essentiel utilisé pour évaluer les performances thermoélectriques des matériaux. Les courbes ZT en fonction de la température des composés sont présentées sur la figure IV. 17, entre 50 K et 1200 K, notons d'abord qu'il y a une ressemblance entre les courbes ZT et les courbes du coefficient de Seebeck (S). Pour le binaire MgS, la courbe ZT subit une décroissance monotone avec l'augmentation de la température et arrive à la fin du spectre à la valeur $ZT = 6.01 \cdot 10^{-15}$; inversement, la valeur de ZT des deux composés dopés augmente avec l'augmentation de la température depuis le début du spectre et passe par un maximum de $5.93 \cdot 10^{-15}$ à 451.09 K pour Mg_{0.875}Zn_{0.125}S et par un maximum de $6.47 \cdot 10^{-15}$ à 351.02 K pour Mg_{0.875}Cd_{0.125}S. Notons bien que la valeur ZT du composé dopé au cadmium (Cd) est meilleure que celle du composé dopé au zinc (Zn).

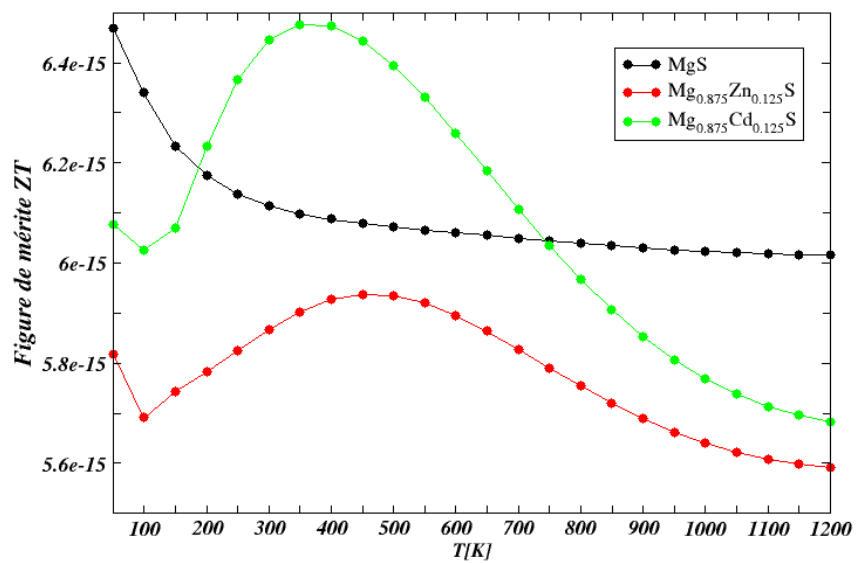


Figure IV 17. Figure de mérite (ZT) des composés MgS et Mg_{0.875}X_{0.125}S (X = Cd, Zn) entre 50 K et 1200 K.

Références :

- [1] Murnaghan, F. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1944), 30(9), 244.
- [2] Wyckoff, R. W. G., Wyckoff, R. W. . *Crystal Structures, Vol. 1*. Interscience publishers, New York (1963).
- [3] Deb, J., Majidi, R.. *ACS Appl.Opt. Mater* (2023), 1, 201-208.
- [4] Peiris, S. M., Campbell, A. J., et all. *J. Phys. Chemistry .Solids* (1994), 55(5), 413–419.
- [5] Sajjad, M., Zhang, H. X., et all. *J. Magnetism . Magnetic .Mater* (2013), 343, 177–183.
- [6] Kalpana, G., Palanivel, B., et all. *Physica B: Condensed Matter* (1996), 222(1–3), 223–228.
- [7] Drief, F., Tadjer, A., et all. *Catalysis Today* (2004), 89(3), 343-355.
- [8] Tairi, L., et all. *Phase Transitions* (2017), 90(10), 929-941.
- [9] Lee, S. G., Chang, K. J, *J. of Physics: Condensed Matter* (1995), 7(3), 1918.
- [10] Abdelli, Z., Meddour, A., et all. *J. Electronic .Mater* (2019), 48(6), 3794–3804.
- [11] Schwarz, K., Blaha, P. *Comp. Mater. Science* (2003), 28(2), 259-273.
- [12] Madelung, O. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series* (1982), 17.
- [13] Saib, S., Bouarissa, N.,et all. *The European. Physical J. B* (2010), 73(2), 185–193.
- [14] Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik*, Vieweg+ Teubner Verlag, Wiesbaden, (1966).
- [15] Reuß, A. *J. App Mathematics. Mechanics* (1929), 9(1), 49-58.
- [16] Hill, R. The elastic behavior of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society* (1952), 65, 349e54.
- [17] Pugh, S. F. XCII .*London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* (1954), 45, 823–843.
- [18] Mayer, B., Anton, H., et all. *Intermetallics* (2003), 11(1), 23–32.
- [19] Johnston, I. *Solid State Physics Simulations* (1996), Wiley.
- [20] Schreiber, E., Anderson, O. L., et all. McGraw-Hill Companies (1973) , Inc. 747-748
- [21] Fine, M. E., Brown, L. D., et all. *Scripta Metallurgica* (1984), 18, 951.
- [22] Semassel, E., et all. *Physica B: Condensed Matter* (2023), 657, 414778.
- [23] Liu, Z., Na, G., et all. *InfoMat* (2020), 2, 879–904.
- [24] Mannodi-Kanakithodi, A., Xiang, X., et all. *Patterns* (2022), 3(3), 100450.
- [25] Marius, G. Berlin Heidelberg: Springer (2010). pp. 775–776.
- [26] Penn, D. R. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical Review* (1962), 128(5), 2093.
- [27] Aman, S., Albalawi, H., et all. *Mater. Scie. in Semiconductor Processing* (2022), 142, 106443.
- [28] Madsen, G. K. H., Singh, D. J. BoltzTraP. *Computer Physics Communications* (2006), 175, 67–71.
- [29] Mebed, A. M., Al-Qaisi, S., et all. *European. Phys. Journal Plus* (2022), 137(8), 1-8.

- [30] Al-Qaisi, S., Mebed, A. M., et al. *J. Comp .Chemistry* (2023).
- [31] Zhang, P., Lou, Z., et al. *J.Alloys. Compd.* (2023), 937, 168366.
- [32] Slack, G. A. *J. Phys. Chem. Solids* (1973)., 34(2), 321-335.
- [33] Julian, C. L. *Physical Review* (1965), 137, 128.
- [34] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. *Solid State Physics* (1976), College edn. *Thomson Learning Inc.*

Chapitre V

Etude des propriétés électroniques et optiques du semi-conducteur $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) dans la phase antiferromagnétique.

Introduction :

Dans cette section, l'investigation se focalise sur les composés MgS dopés avec les métaux de transition cobalt (Co) et nickel (Ni). L'analyse est réalisée sur les composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) dans la structure antiferromagnétique rock salt (RS).

Les propriétés des composés étudiés sont de types structuraux, électroniques et optiques.

Dans ce type de composés, les moments magnétiques des porteurs adjacents s'alignent dans des directions opposées, entraînant une annulation de l'aimantation macroscopique. Ces propriétés rendent ces matériaux particulièrement intéressants pour leur potentiel dans le stockage de données et la magnéto-électronique, et ils sont utilisés dans la conception de capteurs magnétiques très sensibles pour des applications telles que la mesure de champs magnétiques faibles ou la détection de mouvements [1,2].

V. 1. Détails des calculs :

Les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) dans la structure rock salt antiferromagnétique sont déterminées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW), mise en œuvre dans le logiciel de calcul Wien2k et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les propriétés structurales sont déterminées à l'aide de l'approximation du gradient généralisé proposée par Wu et Cohen (WC-GGA), tandis que les propriétés électroniques et optiques sont calculées par l'approximation TB-mBJ. Pour effectuer les calculs des propriétés des composés ternaires $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) dans la phase antiferromagnétique nous remplaçons deux atomes de Mg par les éléments de transition Co et Ni tout en respectant un alignement anti-parallèle des moments magnétiques des porteurs. La maille de réseau cubique de chaque composé est créée sous forme d'une supercellule bcc à $2 \times 2 \times 2$ contenant 32

atomes, où les atomes $X = \text{Co}, \text{Ni}$ occupent dans la maille cubique les sommets $(0,0,0)$, et les milieux des faces $(0.5, 0, 0)$ (Voir la figure V.1).

La valeur choisie pour le rayon muffin tin de la sphère atomique est telle que $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$, où K_{max} est la valeur maximale de l'onde dans la zone de Brillouin. Les valeurs du rayon muffin tin (R_{MT}) des atomes Co/Ni, Mg et S sont respectivement égales 2.5, 2.3, 2.04 (a.u). La valeur maximale de l'onde partielle à l'intérieur de la sphère atomique est $l_{\text{max}} = 10$. De plus, la densité de charge de Fourier est étendue jusqu'à $G_{\text{max}} = 16$ pour capturer avec précision les caractéristiques essentielles, en utilisant 1000 points -k pour une analyse complète des propriétés structurales et électroniques et 3000 points-k pour le calcul des propriétés optiques. Les critères de convergences de l'énergie totale et de la densité de charge des électrons sont respectivement fixés à 10^{-4} Ry et à 10^{-3} Ry.

V. 2. Propriétés structurales :

Le paramètre de réseau a (Å) et le module de compressibilité B (GPa) ainsi que sa dérivée B' sont calculés en utilisant les paramètres ajustés à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [4].

Les valeurs de a (Å) et de B (GPa) du MgS pur sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature [5,10], elles sont présentées dans le tableau V. 1. Concernant les composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$, les valeurs de a (Å) sont respectivement égales à 5.16 (Å) et 5.15 (Å) et sont relativement faibles par rapport à celle de MgS pur et ceci en raison de la différence entre les rayons ioniques de ce dernier et des atomes Co, Ni.

La stabilité magnétique des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($X = \text{Co}, \text{Ni}$), est obtenue en optimisant l'énergie des composés en fonction du volume de la maille élémentaire, les calculs ont été

faits dans la phase ferromagnétique (FM) et dans la phase antiferromagnétique (AFM), le principe consiste à chercher l'énergie la plus faible des deux phases pour décider laquelle des deux est la plus stable. Les résultats sont rangés dans le tableau V.1 où

$\Delta E = \Delta E_{AFM} - \Delta E_{FM}$ est la différence entre les énergies des phases antiferromagnétique et ferromagnétique.

Si $\Delta E < 0$, cela signifie que la phase AFM est la plus stable pour les composés ; si $\Delta E > 0$, c'est la phase FM qui est la plus stable. Les valeurs du tableau V.1 montrent des valeurs négatives pour ΔE indiquant, ainsi, la stabilité des deux composés dans la phase AFM.

Tableau V. 1 Valeurs calculées du paramètre de réseau a (Å), du module de compressibilité B (GPa) et de sa dérivée première B' , des énergies minimales des phases FM (E_{FM} (eV)) et AFM (E_{AFM} (eV)) et de la différence ΔE entre les énergies des phases des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$). Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation WC-GGA et sont comparées aux valeurs théoriques et expérimentales publiées antérieurement.

Composé	a (Å)	Autres calculs de a (Å)	B (GPa)	Autres calculs de B (GPa)	B'	E_{AFM} (eV)	E_{FM} (eV)	ΔE
MgS	5.198	5.19 ⁵ 5.189 ⁶ 5.18 ⁷ 5.16 ⁸ 5.14 ⁹	79.21	Exp 79.8±0.37, 76.0 ±0.13 ¹⁰ 81 ⁸ 77.7 ¹¹	4.15 3.9 ⁹ 4.1 ⁵	--	--	--
$Mg_{0.875}Co_{0.125}S$	5.16	--	77.06	--	3.16	-3.259 985.10 ⁵	-3.259 984 .10 ⁵	-0.00 0001
$Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$	5.15	--	82.31	--	4.24	-3.329 301 .10 ⁵	-3.329 3.10 ⁵	-0.00 0001

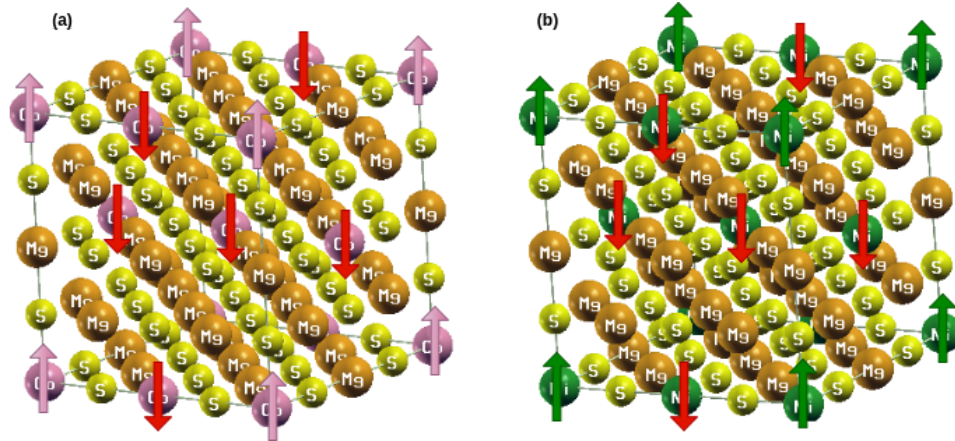


Figure V. 1. Structure cristalline et arrangement des moments de spins dans la phase antiferromagnétique : (a) $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$ et (b) $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$.

V. 3. Propriétés électroniques :

V. 3. 1. Structures de bandes :

Les bandes d'énergie des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) ont été calculées le long des directions de haute symétrie (R- Γ) dans la zone de Brillouin en utilisant la méthode TB-mBJ. Les figures V.2 et V.3 contiennent les bandes d'énergie des composés $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$ et montrent leur caractère semi-conducteur dans le canal des spins majoritaires (\uparrow) et dans le canal des spins minoritaires (\downarrow).

Le composé $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$ présente un gap indirect dans la direction M-X dans les deux canaux de spins dont les valeurs sont égales à 1.15 eV dans le canal des spins majoritaires et 1.10 eV dans le canal des spins minoritaires, la différence entre les deux valeurs est faible de l'ordre de 5%. Le composé $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$ a aussi un gap indirect dans la direction M- Γ pour les deux populations de spins (up+down) et dont les valeurs sont égales à 1.46 eV et 1.48 eV dans le canal des spins majoritaires et dans le canal des spins minoritaires respectivement,

l'écart entre les deux valeurs n'est que de 2%. Les valeurs du gap énergétique des différents composés (binaire et ternaires) sont contenues dans le tableau V.2.

En plus des valeurs du gap énergétique des composés, le tableau V.2 contient également les valeurs de leurs moments magnétiques totaux MM^T et locaux MM^X relatifs aux éléments qui constituent les composés. En raison d'une distribution antiferromagnétique des moments (alignement anti-parallel), les moments totaux sont donc nuls.

Tableau V. 2. Valeurs du gap énergétique (E_g) et des moments magnétiques totaux et locaux des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$), calculées en utilisant la méthode TB-mBJ.

Composé	MM^T (μ_B)	MM^X (μ_B)	MM^{Mg} (μ_B)	MM^S (μ_B)	E_g (eV)	E_g^{up} (eV)	E_g^{dn} (eV)
MgS	--	--	--	--	4.043, 4.010¹²	--	--
Mg_{0.875}Co_{0.125}S	0	2.58	0.007	0.077	--	1.15	1.1
Mg_{0.875}Ni_{0.125}S	0	1.52	0.095	0.067	--	1.46	1.48

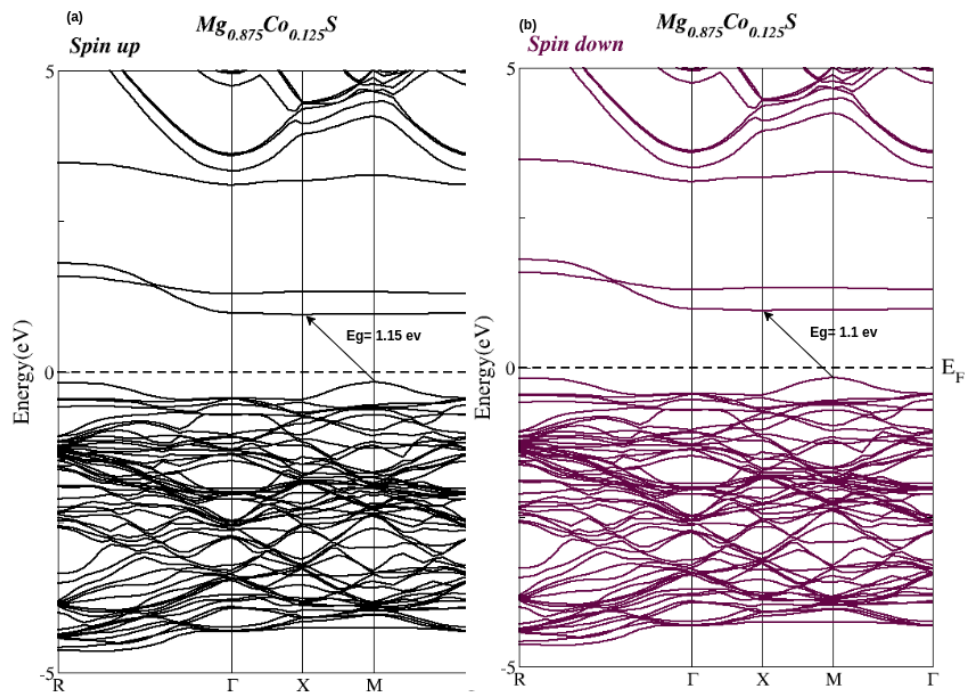


Figure V. 2. Bandes polarisées en spin du composé $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$, calculées en utilisant l'approximation TB- mBJ.

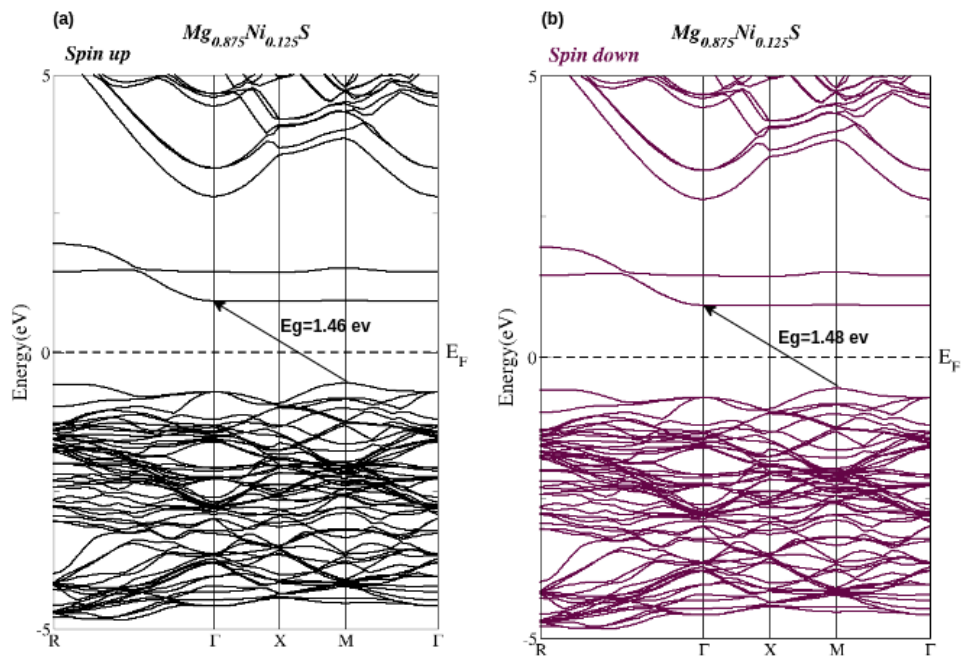


Figure V. 3. Structures de bandes polarisées en spin du composé $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$, calculées en utilisant l'approximation TB- mBJ.

V. 3. 2. Densité d'états électroniques :

Les densités d'états polarisées en spins totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$) ont été calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ dans la structure rocksalt antiferromagnétique. Elles sont présentées dans les figures V.4 et V.5 sur une plage d'énergie allant de -8 eV à 13 eV, pour les deux canaux de spins, majoritaire (up) et minoritaire (dn).

Les courbes TDOS V.4 (a), et V.5 (a) des deux composés ternaires indiquent un caractère semi-conducteur, elles sont symétriques dans les deux canaux de spins du fait de l'anti-alignement des moments magnétiques des états 3d-Co et 3d-Ni causé par l'ordre antiferromagnétique.

Les figure V.4 (b) et V.4 (c), V.5 (b) et V.5 (c) , montrent les bandes de valence des composés ternaires dans l'intervalle de -8 eV à 13 eV. Dans cette région, le composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ fait apparaître les états Co-3d-t_{2g} entre -4.87 et -0.3 eV et le composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$ montre les états Ni-3d-t_{2g} entre -4.4 et -0.5 eV. Sur ces deux intervalles existent aussi les états électroniques de types « p » et « s » appartenant aux éléments Mg et S.

Les sommets des bandes de conduction des deux composés sont principalement occupés par les états électroniques de type « s » et « p », tandis que leurs bas contiennent les états d-t_{2g} propres aux éléments Co et Ni, ainsi que les états p-Mg, localisés à proximité du niveau de Fermi.

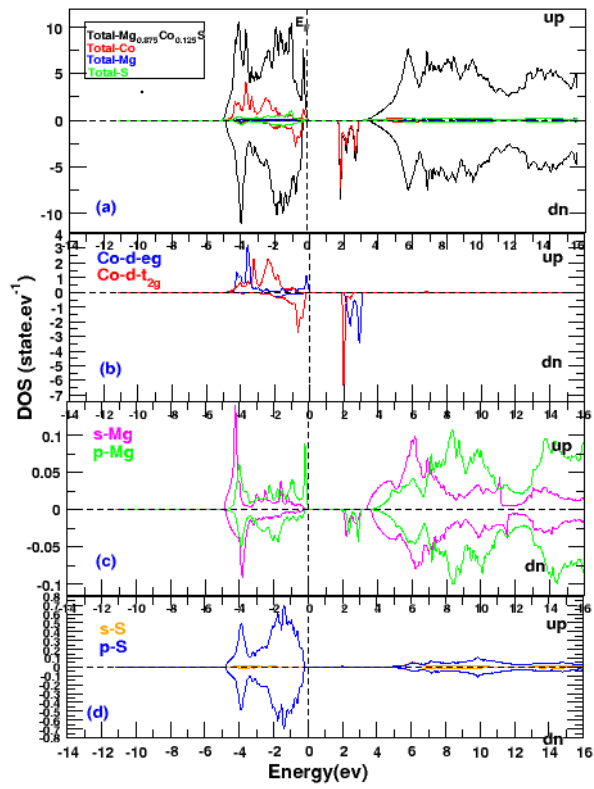


Figure V. 4 Courbes de densités d'états totale et partielles du composé $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$, calculées par l'approximation TB-mBJ .

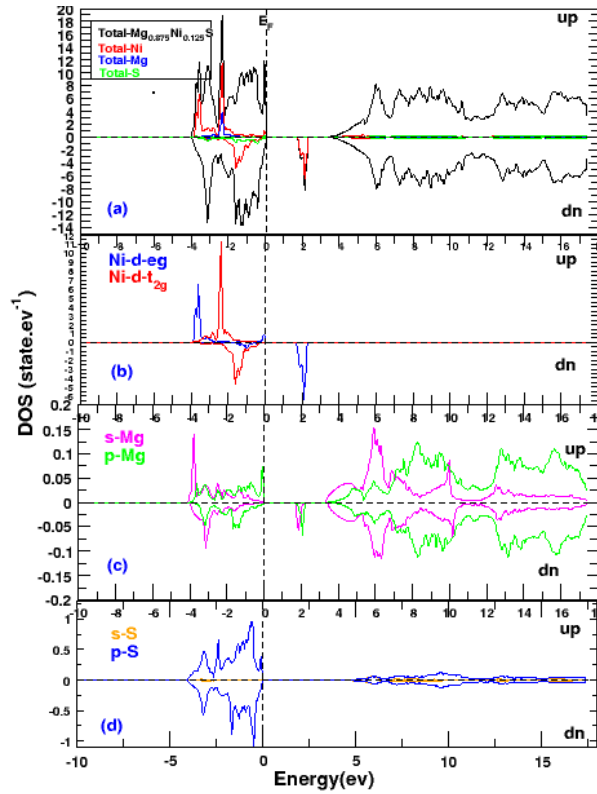


Figure. V. 5. Courbes de densités d'états totale et partielles du composé $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$, calculées par l'approximation TB-mBJ.

V. 4. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un matériau décrivent sa réaction lorsqu'il est excité par une onde électromagnétique. Dans cette section, nous exposons les propriétés optiques des composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X= Co, Ni$) en calculant les grandeurs optiques suivantes : la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction $n(\omega)$, l'indice d'extinction $k(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Tous ces paramètres sont obtenus en utilisant les relations de Kramers-Kronig [13]. Les calculs sont réalisés à l'aide de l'approximation TB-mBJ.

V. 4. 1. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique :

Les figures. V.6 et V.7 présentent respectivement la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé binaire MgS et des composés ternaires $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X= Ni, Co) en fonction de l'énergie du photon ω dans l'intervalle de 0 à 35 eV.

La figure. V.6 montre la présence d'un pic intense centré aux environs de 6 eV dans les composés ternaires et à une énergie légèrement supérieure à 6 eV dans le composé binaire MgS. Un deuxième pic est observé aux basses énergies dans les composés ternaires, il est situé aux énergies 1.22 eV et 1.99 eV dans $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$ respectivement et provient des transitions entre des états occupés dans la bande de valence des composés vers des états inoccupés dans leur bande de conduction dans les canaux de spins majoritaires (up) et minoritaires (down).

Tableau V. 3. Amplitudes et positions des pics relevées des courbes ε_1 des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X = Co, Ni).

Composé		Position du pic (eV)	Amplitude du pic
MgS	Pic 1	//	//
	Pic 2	6.37	13.28
	Pic 3	8.04	1.72
$\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	1.62	6.35
	Pic 2	6.15	10.89
	Pic 3	8.04	1.15
$\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	1.99	6.92
	Pic 2	6.15	10.95
	Pic 3	8.04	1.25

Les courbes $\varepsilon_1(\omega)$ des composés ternaires sont identiques (superposées) au-delà de 2 eV, la différence, bien que faible, est observée aux basses énergies dans l'intervalle 0 à 2 eV.

Au-delà de 9.5 eV, les trois courbes sont identiques en termes d'amplitude. Entre 9.5 eV et 19 eV, le signe de $\varepsilon_1(\omega)$ est négatif témoignant de la métallicité des composés et de leurs pouvoirs à réfléchir la lumière incidente. Aux énergies $E > 19$ eV, $\varepsilon_1(\omega)$ devient positif et suit une croissance monotone jusqu'à la fin du spectre optique où la valeur de son amplitude approxime 1.

Les valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ sont respectivement égales à 4.64, 5.71 et 5.46 pour les composés MgS, $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$.

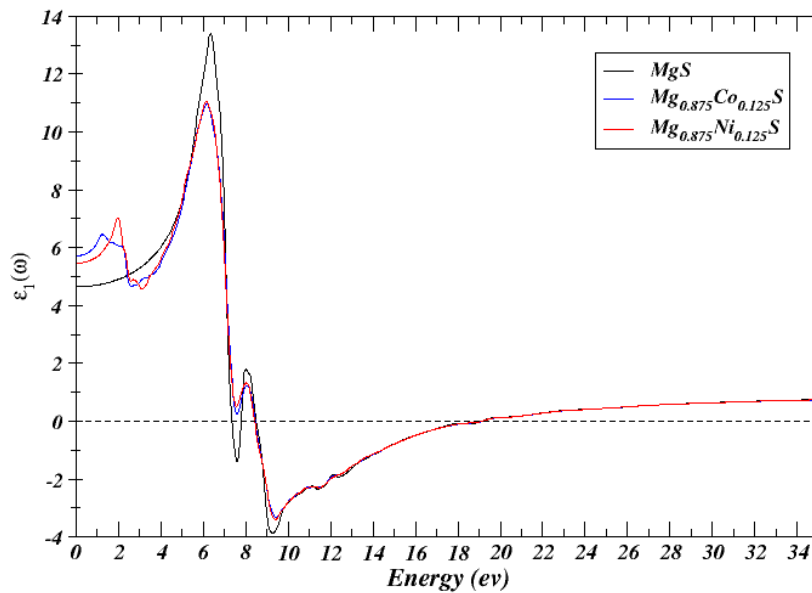


Figure V. 6. Parties réelles ε_1 de la constante diélectrique des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X = Co, Ni), calculées par l'approximation TB-mBJ.

La figure V. 7 présente la variation de la partie imaginaire (ε_2) de la fonction diélectrique pour les composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X= Ni, Co). On observe un pic additionnel aux faibles énergies dans l'intervalle de la lumière visible entre 1.5 à 3 eV dans les composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$, il est dû aux transitions électroniques mettant en jeu les états Co-3d- t_{2g} et Ni-3d- t_{2g} dans le canal des spins minoritaires (dn) dans la bande de valence vers les états p-Mg vides dans la bande de conduction. Dans la région ultraviolette de 6 à 9 eV, on observe deux pics dont l'intensité est plus importante que celle du pic existant dans le visible.

Les amplitudes ainsi que les positions énergétiques des différents pics de ϵ_2 des composés sont regroupées dans le tableau V. 4.

Tableau V. 4. Amplitudes et positions des pics relevées des courbes ϵ_2 des composés $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X = Co, Ni).

Composé		Position du pic (eV)	Amplitude du pic
MgS	Pic 1	//	//
	Pic 2	//	//
	Pic 3	7.06	16.15
	Pic 4	8.37	9.41
	Pic 5	8.77	9.45
Mg_{0.875}Co_{0.125}S	Pic 1	//	//
	Pic 2	2.37	2.48
	Pic 3	7.08	12.91
	Pic 4	8.39	8.95
	Pic 5	//	//
Mg_{0.875}Ni_{0.125}S	Pic 1	2.19	2.24
	Pic 2	2.42	2.44
	Pic 3	7.06	12.86
	Pic 4	8.33	9.04
	Pic 5	//	//

Selon les courbes TDOS et PDOS (figures V. 4 et V. 5.), les pics observés sont attribués aux transitions entre les états électroniques de type S-3p, localisés dans la région supérieure de la bande de valence, et les états électroniques non occupés de type Mg-3s et Mg-2p, localisés dans la portion basse de la bande de conduction. On remarque que la variation de $\epsilon_2(\omega)$ de ces deux composés est similaire avec une très légère différence dans la région de l'infrarouge. À haute énergie ($E > 9$ eV), les courbes de $\epsilon_2(\omega)$ diminuent et leurs amplitudes deviennent presque nulles au-delà de 26 eV.

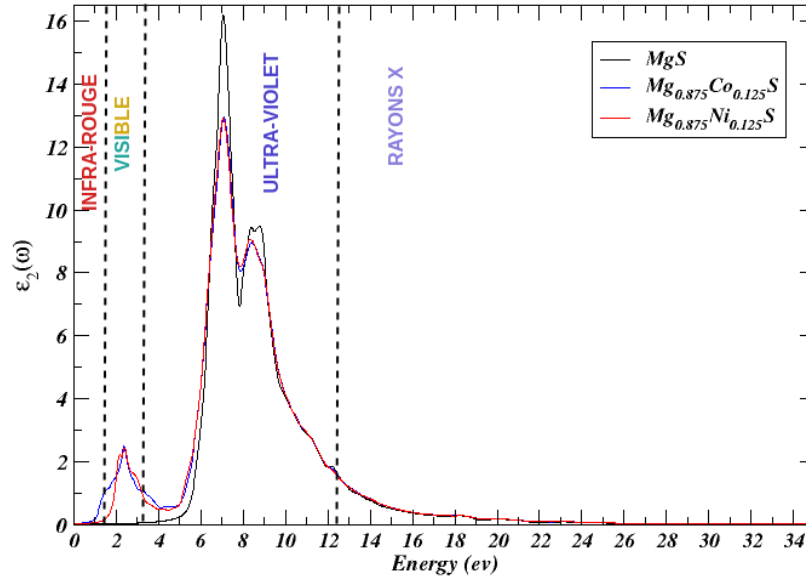


Figure V. 7. Parties imaginaires ε_2 de la constante diélectrique des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$), calculées par l'approximation TB-mBJ.

V. 4. 2. Indice de réfraction $n(\omega)$ et indice d'extinction $k(\omega)$:

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et l'indice d'extinction $k(\omega)$, détaillant la transmission de la lumière à travers un milieu, sont illustrés dans la figure V. 8. (a). La variation de $n(\omega)$ des composés, sur une grande partie de l'intervalle d'énergie exploré, ne présente pas de différences significatives, à l'exception de la région de la lumière infrarouge-visible qui montre un écart entre les formes et les amplitudes des courbes des composés où, en effet, on note la présence d'un pic dans les composés ternaires et son absence dans le composé binaire. Les positions ainsi que les amplitudes des pics de $n(\omega)$ des composés sont rapportées dans le tableau V. 5.

Tableau V. 5. Amplitudes et positions des pics de $n(\omega)$ des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ (X = Co, Ni).

Composé		Position du pic (eV)	Amplitude du pic
MgS	Pic 1	//	//
	Pic 2	6.44	3.77
	Pic 3	8.23	2.28
$Mg_{0.875}Co_{0.125}S$	Pic 1	1.26	2.51
	Pic 2	6.38	3.40
	Pic 3	8.18	2.18
$Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$	Pic 1	2.05	2.62
	Pic 2	6.44	3.43
	Pic 3	8.23	2.21

Le MgS possède à la valeur maximale de l'indice de réfraction à environ 6.4 eV qui vaut 3.7, dans les composés ternaires cette valeur est située approximativement à 6 eV et vaut 3.4.

Le troisième pic observé vers 8 eV dans les trois composés à une intensité un peu plus faible que celle du pic qui le précède et vaut à peu près 2.25. Au-delà de 8 eV, $n(\omega)$ décroît en fonction de l'énergie jusqu'à 16 eV, ensuite il reprend une croissance lente jusqu'à la fin du spectre où son amplitude est approximativement égale à 0.8. Au zéro des énergies, les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ des composés MgS, $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$ et $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$ sont respectivement égales à 2.15, 2.39, 2.33, la valeur la plus élevée est celle du composé dopé au nickel (Ni), il est clair que le dopage du composé binaire par les métaux de transition a conduit à une augmentation de sa valeur de $n(0)$.

Les courbes de l'indice d'extinction $k(\omega)$ des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ (X = Co, Ni) sont illustrés dans la figure. V. 8. (b), elles présentent deux pics intenses dans la région ultraviolette aux positions énergétiques contenues dans l'intervalle de 7 eV et 9.2 eV, leurs

amplitudes sont égales à 2.5 et 2.6 pour MgS, 2.25 et 2.29 pour $Mg_{0.875}Co_{0.125}S$ et 2.32 et 2.22 pour $Mg_{0.875}Ni_{0.125}S$. Aux basses énergies, dans la région du visible, on note l'existence d'un pic dans les composés ternaires d'amplitudes approximant la valeur 0.5.

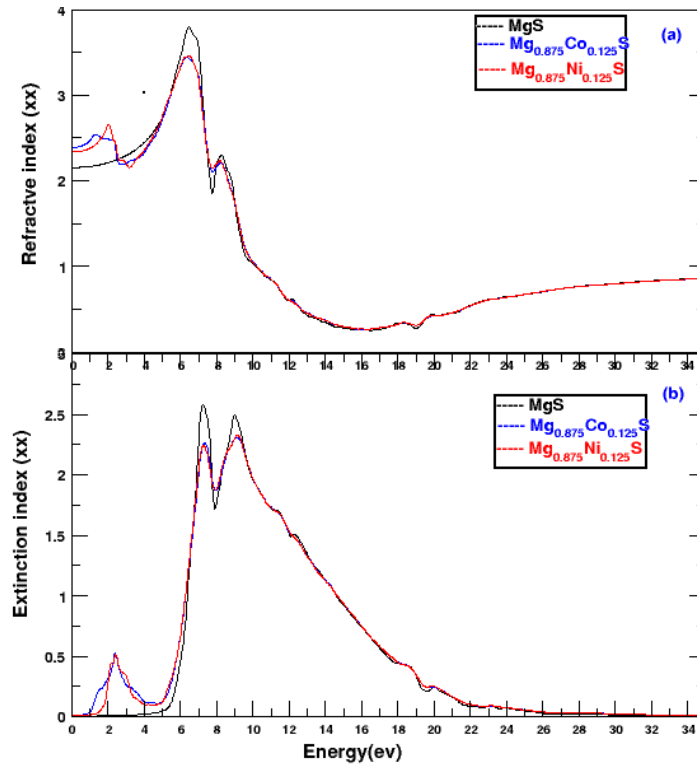


Figure V. 8. (a) Indice de réfraction $n(\omega)$ et (b) Coefficient d'extinction $K(\omega)$, des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$), calculés par l'approximation TB-mBJ.

V. 4. 3. Conductivité optique et coefficient d'absorption :

Les courbes de conductivité optique $\sigma(\omega)$ des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$) sont illustrées dans la figure V. 9. (a), elles sont tracées dans l'intervalle entre 0 et 35 eV et ont un profil similaire à celui de $K(\omega)$. Une forte conductivité optique est enregistrée dans la région de l'ultraviolet avec l'apparition de deux pics intenses aux positions situées approximativement à 7 eV et 9 eV. Les courbes des composés ternaires ont des profils similaires et sont presque superposées avec une légère différence insignifiante observée entre 3 eV et 4 eV où l'amplitude du composé contenant le nickel est un peu plus grande que celle

du composé contenant le cobalt. Le deuxième pic relevé aux faibles énergies entre 2 eV et 3 eV est spécifique aux composés ternaires et met en jeu les transitions électroniques impliquant les états 3d de l'élément de transition avec lequel le MgS a été dopé, ce pic est inexistant dans la courbe $\sigma(\omega)$ du composé binaire. Les positions et les intensités des pics de la fonction $\sigma(\omega)$ des trois composés sont montrées dans le tableau V. 6.

Tableau V. 6. Amplitudes et positions des pics de $\sigma(\omega)$ des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X = Co, Ni).

Composé		Position du pic (eV)	Amplitude du pic
MgS	Pic 1	//	//
	Pic 2	7.12	15290.1
	Pic 3	8.86	11131.9
$\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	2.42	726.35
	Pic 2	7.17	12258.1
	Pic 3	8.49	10135.7
$\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	2.42	726.35
	Pic 2	7.12	12128.1
	Pic 3	8.55	10179

Au-delà de 9 eV, les trois courbes $\sigma(\omega)$ sont pratiquement superposées et leurs amplitudes diminuent avec l'accroissement de l'énergie jusqu'aux grandes énergies. La décroissance de $\sigma(\omega)$ des trois composés est lente à partir de 16 eV alors qu'elle est rapide dans l'intervalle de 9 eV à 16 eV. La valeur de $\sigma(\omega)$ est faible aux grandes énergies, elle est égale à $252.63 [\Omega.cm]^{-1}$ à la fin du spectre dans les trois composés.

La figure V. 9 illustre la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des trois composés dans l'intervalle de 0 à 35 eV. Une forte absorption est enregistrée dans la région de l'ultraviolet, l'intensité maximale est atteinte aux environs de 9 eV. Comme pour $\sigma(\omega)$, les courbes $\alpha(\omega)$ ne présentent pas de différences significatives quand on passe du composé binaire vers les composés ternaires ni en termes de profil ni en termes d'amplitude excepté dans la région du visible où apparaît un pic supplémentaire de faible amplitude et dont l'origine est liée à

l'élément de transition (Co, Ni) étant donné qu'il est absent sur la courbe de la matrice hôte semi-conductrice (MgS). Les positions des pics ainsi que leurs intensités sont affichées dans le tableau V. 7.

Tableau V. 7. Amplitudes et positions des pics de $\alpha(\omega)$ des composés MgS et $\text{Mg}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{S}$ (X = Co, Ni).

Composé		Position du pic (eV)	Amplitude du pic
MgS	Pic 1	//	//
	Pic 2	7.28	4114.9
	Pic 3	9.02	1602.64
	Pic 4	11.34	3638.44
	Pic 5	12.35	4201.53
$\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	2.42	15809.9
	Pic 2	7.39	5457.66
	Pic 3	9.23	2425.63
	Pic 4	11.45	3811.7
	Pic 5	12.40	4461.42
$\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$	Pic 1	2.42	15809.9
	Pic 2	7.39	5674.23
	Pic 3	9.23	2295.68
	Pic 4	11.45	3725.07
	Pic 5	12.40	4504.73

Au-delà de 13 eV, l'amplitude de $\alpha(\omega)$ continue à diminuer et stabilise à la fin du spectre avec des valeurs égales à $1.97 (10^4. \text{ cm}^{-1})$ pour MgS et $4.6 (10^4. \text{ cm}^{-1})$ pour les deux composés $\text{Mg}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.875}\text{Ni}_{0.125}\text{S}$.

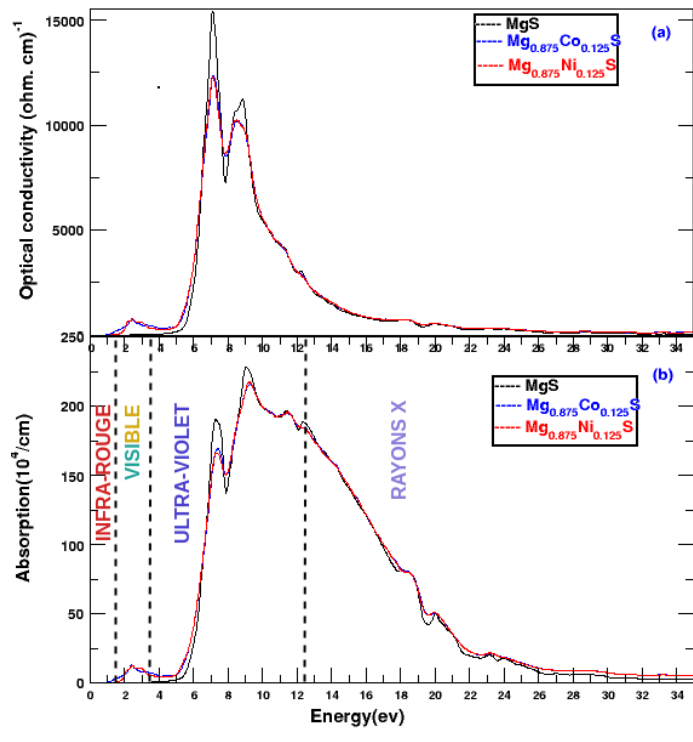


Figure V. 9. (a) Conductivité optique $\sigma(\omega)$ et (b) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés MgS et $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X = Co, Ni$), calculés par l'approximation TB-mBJ.

Références :

- [1] Galkina, E. G., and B. A. Ivanov. *Low temperature. phys* (2018), 44.7, 618-633.
- [2] Baltz, V., Manchon, A., et al. *Nature Electronics*, (2018), 1, 492-506.
- [3] Zhigang, W., Cohen, R. E. *Physical. Rev B* (2006), 73(23), 235116.
- [4] Murnaghan, F. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1944), 30(9), 244.
- [5] Wyckoff, R. W. G., Wyckoff, R. W, *vol. 1*. Interscience Publishers (1963), New York.
- [6] Sajjad, M., Zhang, H. X., et al. *J. Magnet. Mag. Mater.* (2013), 343, 177–183.
- [7] Duman, S., Bağcı, S., et al. *Physical Rev B* (2006), 73(20), 205201.
- [8] Kalpana, G., Palanivel, B., et al. *Physica B: Condensed Matter* (1996), 222(1–3), 223–228.
- [9] Drief, F., Tadjer, A., et al. *Catalysis Today* (2004), 89(3), 343-355.
- [10] Peiris, S. M., Campbell, A. J., et al. *J. Physical .Chemistry Solids* (1994), 55(5), 413–419.
- [11] Lee, S. G., Chang, K. J. *Physical Rev B* (1995), 52(3), 1918.
- [12] Abdelli, Z., Meddour, A., et al. *J. Electronic Mater* (2019), 48(6), 3794–3804.
- [13] Marius, G. *Kramers-Kronig relations (The Physics of Semiconductors)*. Berlin Heidelberg: Springer (2010). pp. 775–776.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans cette thèse, nous avons étudié trois types de composés :

1- Les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x= 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure rock salt ferromagnétique. Les propriétés calculées sont de types structurales, électroniques, élastiques, optiques et magnétiques.

2- Les composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X= Cd, Zn$) dans la structure rock salt non magnétique. Les propriétés calculées sont de types structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermoélectriques.

3- Les composés $Mg_{0.875}X_{0.125}S$ ($X =Co, Ni$) dans la phase rock salt antiferromagnétique. Les propriétés calculées sont de types structuraux, électroniques et optiques.

Les propriétés structurales des composés sont calculées par l'approximation WC-GGA, les propriétés électroniques, magnétiques et optiques par l'approximation TB-mBJ et les propriétés thermoélectriques par le code Boltztrap .

Les résultats rencontrés ont montré :

- que la valeur du paramètre de maille du composé binaire MgS pur concorde bien avec la valeur expérimentale publiée dans la littérature,

- que les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x= 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) sont des demi-métaux ferromagnétiques de polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi et de moment magnétique total égal à $4 \mu_B$. Leurs propriétés élastiques ont montré qu'ils sont élastiquement stables et anisotropes. Les composés dopés aux concentrations $x = 0,125, 0,25$ et $0,50$ sont

fragiles et le composé fortement dopé ($x = 0,75$) est ductile. Les propriétés optiques des composés ternaires ont mis en évidence une forte dispersion de la lumière dans la région ultraviolette, une nette différence a été observée entre les spectres optiques du composé binaire et des composés ternaires dans la région basse énergie.

- que les composés $\text{Mg}_{0,875}\text{X}_{0,125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Cd}, \text{Zn}$) sont des semi-conducteurs non magnétiques caractérisés par une bande interdite large et sont mécaniquement stables. L'étude de leurs propriétés optiques a mis en évidence une absorption significative dans la région ultraviolette et l'étude de leurs propriétés thermoélectriques a montré qu'ils sont intéressants de ce point de vue à cause des valeurs importantes de leurs figures de mérite ZT.

- que les composés $\text{Mg}_{0,875}\text{X}_{0,125}\text{S}$ ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$) sont des semi-conducteurs à faible gap dans le canal des spins majoritaires et dans le canal des spins minoritaires et sont stables dans la phase antiferromagnétique, leurs propriétés optiques indiquent une réponse importante dans la région ultraviolette du spectre optique et une faible réponse dans la région visible.

Les résultats obtenus de l'étude des composés réalisés par le dopage du MgS par les éléments magnétiques Cr, Cd, Zn et Co, indiquent que ces derniers présentent de bonnes caractéristiques qui leur permettent d'être utilisés dans les dispositifs spintroniques, optoélectroniques et photovoltaïques.