

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

**Zaalani Ismahan**

---

---

**Contribution à l'Etude des Propriétés Structurales, Electroniques  
et Magnétiques des Composés  $Cd_{1-x}Cr_xS$  ( $x=0.25, 0.50$  et  $0.75$ )**

---

---

**Sous la Direction de : Dr. Yahi Hakima**

**Juillet 2021**



# Dédicace

Louange à dieu tout puissant qui m'a permis de voir ce jour tant attendu

MERCI ﷻ

Je dédie ce travail en signe de respect :

A mes très chers parents, source de ma vie et d'amour.

A mes chers frères et ma sœur, source de bonheur.

A mon encadreur madame HAKIMA YAHY la personne la plus idéale.

A mes proches amis.

A toute ma famille pour son encouragement.

 **ZALANI ISMAHAN**

# Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord **الله** le tout puissant de m'avoir donnée la force, la santé et la volonté d'accomplir ce travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur madame ***Yahi Hakima***, maître de conférences classe A à l'université de Guelma, pour son soutien moral, sa sagesse, sa patience et son aide scientifique.

Je tiens à remercier les membres de jury pour leur présence et pour leur lecture de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière de l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin. A tous ceux qui me sont chers.

Enfin, le grand merci sera évidemment pour ma famille : ma mère qui m'a toujours soutenue tout au long de mes études, mon père pour sa gentillesse son humour, grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité, ma sœur Salsabil et mes frères Aymen, Fakhri pour leurs tendresses et leur complicité et à toute ma famille.

## Merci à tous

# Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ), en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Étain linéarisées à potentiel complet (FP-LMTO), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés structurales telles que le paramètre de réseau,  $a_0$ , le module de compressibilité,  $B_0$  et sa dérivée,  $B'_0$ , sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats des calculs des structures des bandes d'énergie et des densités d'états (DOS) montrent que les composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) ont un gap direct au point de haute symétrie  $\Gamma$ , et sont des composés semi-métalliques.

L'hybridation p-d entre les états S-p et les états Cr-d réduit le moment magnétique de Cr et produit de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Cd et S.

## **Mots clés:**

Semi-conducteurs magnétiques dilués, Calculs Ab-initio, DFT, Structure électronique, Propriétés magnétiques.

# Abstract

This work concerns the study of the structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ), using the method of linearized Muffin-Tin orbitals with full potential (FP-LMTO), within the framework of the density functional theory (DFT), based on the approximation of the generalized gradient (GGA).

The results obtained from the study of structural properties such as the lattice parameter,  $a_0$ , the compressibility module,  $B_0$  and its derivative,  $B'_0$ , are in good agreement with the available data.

The results of calculations of structures energy bands and densities of states (DOS) show that the  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) compounds have a direct gap at the point of high symmetry  $\Gamma$ , and are half-metallic compounds.

The p-d hybridization between the S-p states and the Cr-d states reduces the magnetic moment of Cr produces small local magnetic moments on the non-magnetic Cd and S sites.

## **Keywords:**

Diluted magnetic semiconductors, Ab-initio calculations, DFT, Electronic structure, Magnetic properties.

## ملخص

يخص هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية لأنصاف النواقل المغناطيسية  $Cd_{1-x}Cr_xS$  بتركيز مختلفة ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) ، باستخدام طريقة الكمون الكلي لكل الالكترونات و مدارات Muffin-Tin الخطية (FP-LMTO) في اطار نظرية دالة الكثافة (DFT) ، مع استخدام تقريب التدرج العام GGA .

النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص البنيوية مثل معامل الشبكة ،  $a_0$  ، و معامل الانضغاط ،  $B_0$  ومشتقته بالنسبة الى الضغط  $B'_0$  ، تتفق جيداً مع المعطيات المتاحة.

فما يخص الخصائص الالكترونية فقد اثبتت أشرطة الطاقة و كثافة الحالات ان كل المركبات المدروسة تتميز بشريط طاقة مباشر وأنها عبارة عن أنصاف معادن.

يقلل التهجين p-d بين حالات S-p وحالات Cr-d من العزم المغناطيسي لـ Cr ينتج عزوم مغناطيسية محلية صغيرة في مواقع Cd و S .

### كلمات البحث:

انصاف النواقل المغناطيسية المنحلة، حسابات المبادئ الأساسية، DFT، البنية الالكترونية، الخصائص المغناطيسية.

# Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, un semi-conducteur et un semi-métal.	7
I.2	(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.	9
I.3	Représentation schématique des structure (a) zinc blende et (b) wurtzite.	10
I.4	Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre $\Gamma$ de la zone de Brillouin.	11
II.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	21
III.1	Représentation des positions atomiques de Cd et de S par projection sur une face du cube.	27
III.2	première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.	28
III.3	Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.	29
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions nk pour une valeur fixe GMAX.	29
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe nk.	30
III.6	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.	31
III.7	Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.	33
III.8	Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.	35
III.9	Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).	37
III.10	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x= 0.25, 0.50, 0.75$ ).	40
III.11	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ .	42
III.12	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ .	44
III.13	Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ .	45



# Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
III.1	Paramètre de réseau $a_0(\text{\AA})$ , module de compression $B_0$ (GPa) et sa dérivée $B'_0$ du composé CdS à l'équilibre.	32
III.2	Valeurs calculées du maximum de la bande de valence $E_V$ , du minimum de la bande de conduction $E_C$ , ainsi que la valeur du gap énergétique $E_g$ du CdS.	33
III.3	Paramètres de réseaux $a_0(\text{\AA})$ , modules de compression $B_0$ et leurs dérivées $B'_0$ des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) calculés à l'équilibre.	38
III.4	Energies de formation $E_f$ (eV) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) calculées à l'équilibre.	39
III.5	Valeurs calculées des gaps énergétiques $E_g$ (eV) et des gaps semi-métalliques $G^{\text{HM}}$ (eV) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).	41
III.6	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux $M^{\text{Tot}}$ ( $\mu\text{B}$ ) par atome Cr, moments magnétiques atomiques des éléments Cr, Cd et S ( $\mu\text{B}$ ) et moments interstitiels $m^{\text{Int}}$ ( $\mu\text{B}$ ) des composés $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x = 0.25, 0.50$ et $0.75$ ).	46

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	2
<b>Références</b> .....	4
<b>Chapitre I: Généralités sur les semi-conducteurs magnétiques dilués</b> .....	5
<b>I.1. Introduction</b> .....	6
<b>I.2. L'électronique de spin</b> .....	6
<b>I.3. Les semi-métaux</b> .....	7
<b>I.4. Pourquoi rendre ferromagnétiques certains semi-conducteurs</b> .....	8
<b>I.5. Semi-conducteurs magnétique dilués (DMSs)</b> .....	8
<b>I.6. Caractéristiques du CdS</b> .....	9
<b>I.6.1. Structure cristalline</b> .....	9
<b>I.6.2. Structure électronique</b> .....	11
<b>Références</b> .....	13
<b>Chapitre II :Théorie de la fonctionnelle de la densité et méthode de calcul FP-LMTO</b> .....	14
<b>II.1. Introduction</b> .....	15
<b>II.2. Equation de Schrödinger</b> .....	15
<b>II.2.1. Approximation de Born Oppenheimer</b> .....	16
<b>II.2.2. Approximation de Hartree-Fock</b> .....	17
<b>II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	17
<b>II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn</b> .....	17
<b>II.3.2. Equations de Kohn-Sham</b> .....	18
<b>II.3.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation</b> .....	19
<b>II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)</b> .....	19
<b>II.3.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	20
<b>II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham</b> .....	20
<b>II.5. Méthode des orbitales Muffin-Tin : MTO's</b> .....	21
<b>II.5.1. Linéarisation des orbitales MTO's</b> .....	23
<b>II.5.2. Densité électronique et potentiel effectif</b> .....	24
<b>Références</b> .....	25
<b>Chapitre III : Présentation des résultats et discussion</b> .....	26
<b>III.1. Introduction</b> .....	27
<b>III.2. Détails de calculs</b> .....	27
<b>III.2.1. Tests de convergence</b> .....	29
<b>III.3. Etude du semi-conductrice hôte (CdS)</b> .....	30
<b>III.3.1. Propriétés structurales</b> .....	30
<b>III.3.2. Propriétés électroniques</b> .....	32
<b>III.3.2.1. Structure de bandes d'énergie</b> .....	32

<b>III.3.2.2.</b> Densités d'états électroniques (DOS).....	34
<b>III.4.</b> Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50,$ $0.75$ ).....	36
<b>III.4.1.</b> Propriétés structurales.....	36
<b>III.4.2.</b> Structures de bandes d'énergie.....	39
<b>III.4.3.</b> Densités d'états électroniques (DOS).....	41
<b>III.4.4.</b> Propriétés magnétiques.....	45
<b>Références</b> .....	48
 <b>Conclusion générale</b> .....	 51



# Introduction générale

### Introduction générale

L'industrie électronique a été révolutionnée pendant les quatre dernières décennies en raison de la miniaturisation continue de circuits intégrés. Alors que l'électronique classique exploite la charge de l'électron, l'électronique de spin ou spintronique s'appuie sur une autre caractéristique de ces particules, leur spin. La spintronique, est devenue ainsi le concept de base de la prochaine génération de dispositifs électroniques [1-4].

La manipulation du spin et de la charge des électrons nécessite l'utilisation de nouveaux matériaux qui sont les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) [5]. Ces matériaux permettent d'allier à la fois les propriétés magnétiques et semi-conductrices dans un même composant électronique.

Les DMSs doivent être ferromagnétiques par ce qu'ils permettraient d'intégrer certains composants de la spintronique dans la technologie de la microélectronique comme un composé de type II.VI. Ils sont caractérisés par des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et de ce fait, la combinaison des avantages de la microélectronique et des possibilités de l'électronique de spin donne naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optique, électronique et magnétique [6].

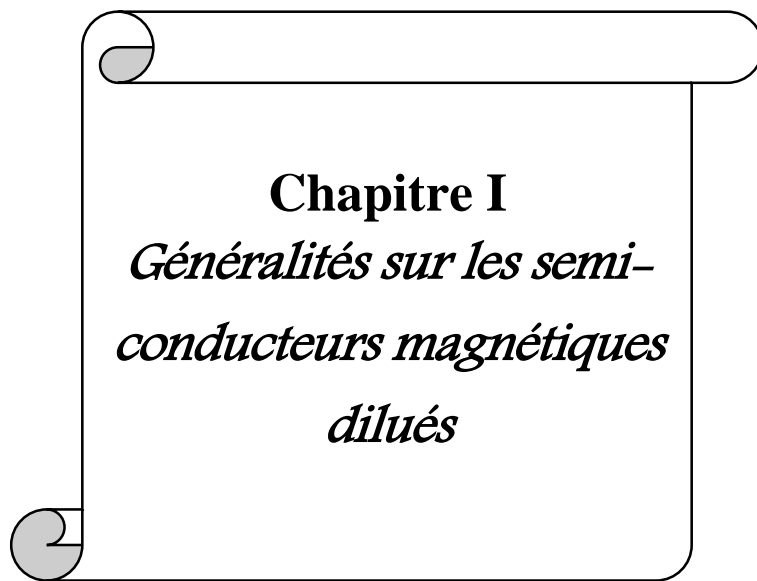
L'objectif de ce mémoire est d'étudier les propriétés structurales (paramètres de maille, modules de compressibilités et leurs dérivées), électroniques (structures de bandes d'énergie, densités d'états) et magnétiques des semi-conducteurs de type II-VI. Le calcul des propriétés est basé sur la méthode ab-initio avec la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (FP-LMTO), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation.

Le présent mémoire comporte une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale :

- ❖ **Le premier chapitre** présente le domaine d'application de la spintronique et les principales familles des matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs).
- ❖ **Le deuxième chapitre** est consacré à la présentation des outils théoriques utilisés dans notre étude, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO).
- ❖ **Le troisième chapitre** expose les résultats de l'étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CdS pur et des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).

## Références

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angewandte Chemie International Edition* **46(5)**, (2007) 668.
- [2] E.Y. Tsybal, I. Zutic, *Handbook of spin transport and magnetism*, CRC press, 2011.
- [3] H. Sukegawa, Y. Miura, S. Muramoto, S. Mitani, T. Niizeki, T. Ohkubo, K. Abe, M. Shirai, K. Inomata, K. Hono, *Physical Review* **B 86**, (2012) 184401.
- [4] T. Nozaki, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, *Applied physics express* **6**, (2013) 053005.
- [5] J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64 (4)**, (1988) R29.
- [6] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Physical Review* **B62**, (2000) R4790.



**Chapitre I**  
*Généralités sur les semi-  
conducteurs magnétiques  
dilués*



### I.1 Introduction

Ce premier chapitre est consacré à la présentation du domaine de l'électronique de spin ou spintronique et les semi-métaux qui sont des candidats essentiels pour des applications en spintronique ainsi que les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) de la famille II-VI comprenant les matériaux choisis pour être étudié dans ce modeste travail.

### I.2 L'électronique de spin

L'électronique de spin est basée sur deux caractères qui sont la charge de l'électron et son spin quantifié selon deux valeurs opposées (spin up  $+1/2$  et spin down  $-1/2$ ) [1]. La charge de l'électron assure le transport électrique, tandis que son spin assure le stockage de l'information.

La spintronique a déjà connu de nombreux succès suite à la découverte en 1988 de l'effet magnéto résistif géant (GMR) par A. Fert et P. Grunberg (Prix Nobel 2007) dans des multicouches alternants métaux ferromagnétiques et oxydes isolants [2, 3].

Dans l'électronique classique, le transport de charge est assuré par des semi-conducteurs, alors que le stockage de l'information est réalisé sur le spin des métaux ferromagnétiques. Dans un matériau non magnétique (métallique, isolant ou semi-conducteur), le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même, mais dans un matériau magnétique le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent ce qui leur donne un moment magnétique égal au nombre d'électrons célibataires.

La nécessité de réaliser des dispositifs capables de stocker et de traiter l'information en même temps a poussé les scientifiques à chercher de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent leur réalisation. Les DMS sont les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de ce type de dispositifs, car ils peuvent devenir des matériaux ferromagnétiques tout en gardant leur caractère semi-conducteur.

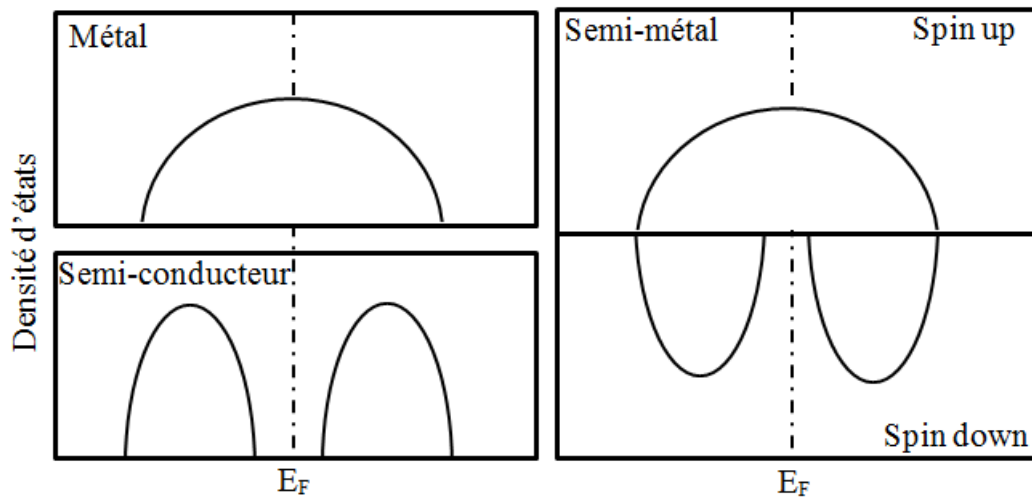
### I.3 les semi-métaux

Les semi-métaux sont des éléments chimiques qu'on trouve dans le tableau périodique entre le bore et l'aluminium. Ils ont des propriétés des métaux et des non-métaux. Ce sont des matériaux qui présentent une asymétrie de spin égale à 100% à leur niveau de Fermi [4], utilisés pour fabriquer des semi-conducteurs et des polymères.

La structure de la densité d'états énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et les états de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi (Figure I.1). La polarisation P de spin au niveau  $E_F$  de Fermi est exprimée par la relation :

$$p = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (\text{I. 1})$$

$N^\uparrow(E_F)$  et  $N^\downarrow(E_F)$  sont respectivement les densités d'états de spin up et de spin down autour du niveau de Fermi.



**Figure I.1** : Représentation schématique de la densité d'états d'un métal, un semi-conducteur et un semi-métal.

Par conséquent, un matériau qui a un comportement métallique pour l'une des directions de spin, et un comportement semi-conducteur pour l'autre direction peut être décrit comme un semi-métal.

### **I.4 Pourquoi Rendre ferromagnétiques certains semi-conducteurs**

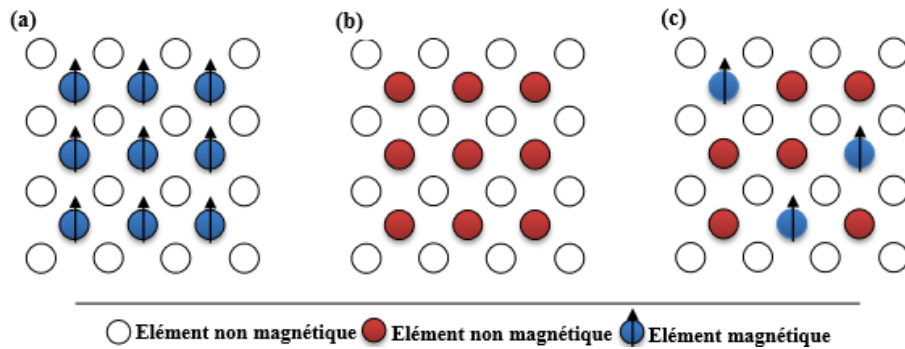
Rendre ferromagnétiques certains semi-conducteurs permettrait d'obtenir une nouvelle classe de matériaux pouvant être intégrés dans un même composant spintronique pour assurer les fonctions de stockage et de traitement de l'information [5].

Un semi-conducteur ordinaire peut devenir un semi-conducteur magnétique dilué lorsqu'on y introduit une impureté magnétique comme les métaux de transition qui ont la couche 3d incomplète et donc ils ont un moment magnétique. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés magnétiques [6].

### **I.5 Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)**

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) sont des matériaux ayant des propriétés magnétiques et semi-conductrices suite à l'introduction, par substitution, d'une certaine quantité d'atomes magnétiques de métaux de transition ou de terres rares dans la matrice du semi-conducteur hôte. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [6].

On peut classer les DMSs en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes en plusieurs types ; les DMSs à base des semi-conducteurs III-V, II-VI, IV-VI ou IV. La figure I.2 montre les différents types de semi-conducteurs magnétiques d'après H. Ohno [7], où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure I.1.a) ou sont substitués d'une manière aléatoire (Figure I.1.c).



**Figure I.2 :** (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique, (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques et (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire [7].

Dans ce travail, nous nous intéressons aux DMSs de la famille II-VI parce qu'ils sont très présents dans les recherches sur la spintronique grâce à leurs avantages intrinsèques comme le grand temps de vie, les porteurs polarisés, la forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins. Les principales caractéristiques de ces semi-conducteurs est de permettre aussi de moduler la densité de porteurs de charge par application de tension électrique. Ceci offre des possibilités inédites de control des propriétés magnétiques des composants spintroniques par des tensions électriques, ce qui a été montré par exemple dans  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  par le groupe de H, Ohno à l'université de Tohoku (Japon) [8].

## I.6 Caractéristiques du CdS

### I.6.1 Structure cristalline

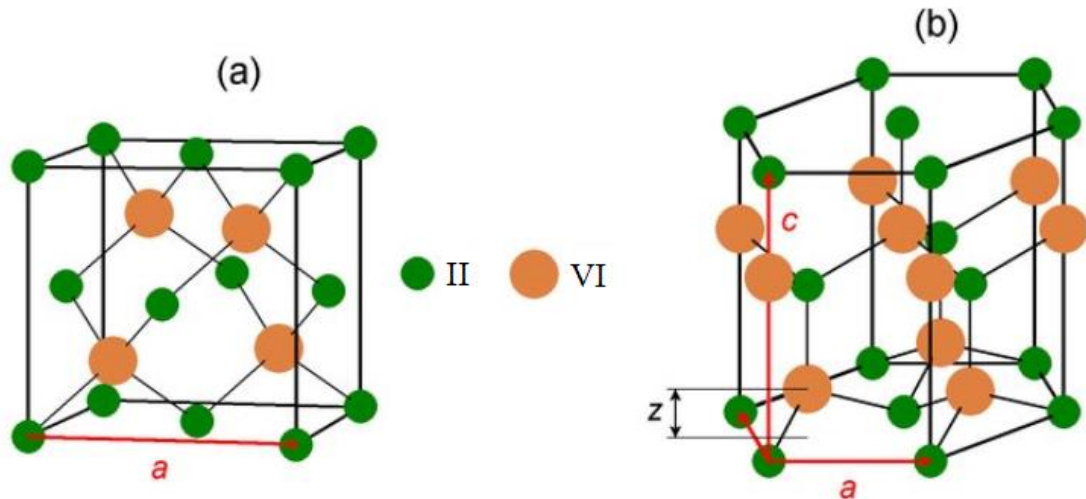
Le CdS fait partie de la famille des semi-conducteurs II-VI. Il cristallise selon plusieurs formes cristallines ; les plus stables entre elles sont les structures zinc blende (cubique à faces centrées) et wurtzite (hexagonale).

La structure zinc blende (Figure I.3.a), appartenant au groupe de symétrie ( $F\bar{4}3m$ ), est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA. Les atomes de la colonne II du tableau périodique occupent les positions  $(0, 0, 0)$ ;  $(0,1/2,1/2)$ ;

$(1/2, 0, 1/2)$  et  $(1/2, 1/2, 0)$ , et les atomes de la colonne VI du tableau périodique occupent les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/4, 3/4, 1/4)$ ,  $(3/4, 1/4, 1/4)$  et  $(1/4, 3/4, 3/4)$ .

La structure wurtzite, (Figure I.3.b), appartenant au groupe de symétrie ( $P63mc$ ), est formée d'un empilement de type ABABAB. Les atomes de la colonne II du tableau périodique occupent les positions  $(0, 0, 0)$  et  $(1/3, 1/3, 1/2)$ , tandis que ceux de la colonne VI, ils occupent les positions  $(0, 0, 3/8)$  et  $(1/3, 2/3, 1/2+3/8)$ .

En général, les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions  $A^{2-}$  ( $A=O, S, Se, Te$ ) et de cations  $B^{2+}$  ( $B=Zn, Cd, Hg$ ). La liaison II-VI est covalente avec une part ionique qui provient de l'électronégativité entre l'anion  $A^{2-}$  et le cation  $B^{2+}$ .



**Figure I.3 :** Représentation schématique des structure (a) zinc blende et (b) wurtzite.

Dans les deux phases zinc blende (ZB) et wurtzite (WZ), chaque atome d'un élément donné est entouré, dans un environnement tétraédrique (Td), par quatre atomes de l'espèce opposée. Cependant, elles se distinguent seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes et diffèrent très peu énergétiquement, car pour chaque atome le voisinage est identique jusqu'aux deuxièmes voisins. Ainsi, la différence d'énergie  $\Delta E_{WZ-ZB}$  entre les deux phases WZ et ZB est de  $-1.1$  MeV/atome [9].

## I.6.2 Structure électronique

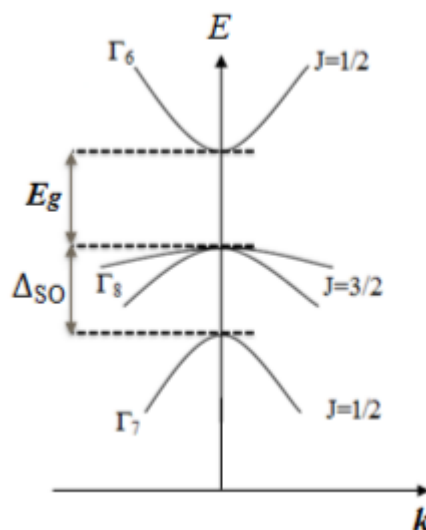
Le CdS est un semi-conducteur à gap direct, car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , situé au centre de la zone de Brillouin. De ce fait, la transition énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde et permet ainsi l'absorption et la transmission de la lumière de manière beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

Des calculs basés sur des expériences de réflexion et de transmission optiques, effectuées sur le CdS, ont permis d'exprimer la largeur de la bande interdite en fonction de la température :

$$E_g = 2.58 - (5.2 \times 10^{-4}) T$$

où T est la température absolue. A la température ambiante, le gap énergétique  $E_g$  du CdS vaut 2.42 eV et la densité de porteurs intrinsèques est très faible, ainsi la conductivité est contrôlée par la présence de défauts et des impuretés [10].

La figure I.4 représente la structure de bandes d'énergie du CdS de structure zinc blende au voisinage du centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin.



**Figure I.4 :** Structure de bandes d'énergie du semi-conducteur CdS de structure zinc blende au voisinage du centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin [11].

Compte tenu du couplage spin-orbite (SO), la bande d'énergie au centre de la zone de Brillouin ( $k \approx 0$ ) se décompose en trois niveaux distincts de symétries ;  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ . Au point  $\Gamma_6$ , la bande de conduction est vide et deux fois dégénérée. Elle est formée de fonctions d'onde de symétrie sphérique et possède un moment cinétique total  $J = 1/2$ . Au point  $\Gamma_8$ , la bande de valence est quatre fois dégénérée et possède un moment cinétique total  $J = 3/2$ . Le quadruplet situé au point  $\Gamma_8$  est composé de deux bandes de courbures différentes ; la bande de grande courbure est appelée bande de trous légers (lh : light hole), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, tandis que celle de moindre courbure est appelée bande de trous lourds (hh : heavy hole). La levée de dégénérescence de ces deux bandes, en  $k = 0$ , se fasse en exerçant une contrainte sur le matériau. Enfin, le niveau d'énergie situé au point  $\Gamma_7$  le plus bas, de moment cinétique total  $J = 1/2$ , vient de la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite, qui est d'environ 1 eV dans les semi-conducteurs II-VI [11].

## Références

- [1] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Reviews of Modern Physics* **76**, (2004) 323.
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61 (21)**, (1988) 2472.
- [3] G. Binasch, P.A. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Physical Review* **B 39**, (1989) 4828.
- [4] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Physical Review Letters* **50**, (1983) 2024.
- [5] I. Zutic et al., « Spintronics: Fundamentals and applications », *Reviews of Modern Physics* **76**, (2004) 323.
- [6] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette et J. Cibert, « Semi-conducteurs magnétiques dilués », *Bulletin de la S.F.P.* (153) mars 2006.
- [7] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, (2000) 1019.
- [8] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, H. Ohno, *Science* **301**, (2003) 943.
- [9] D. Lincot, M. Froment, H. Cachet, in : R. C. Alkine, D. M. Kolb, (Eds). *Advanced in Electrochemical Science and Engineering*, **vol. 6**, Wiley-VCH, Weinheim, (1999) 165.
- [10] B.O. Seraphin, *Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects*, Eds. Springer-Verlag, New York **31**, (1979) 220
- [11] H. Yahi, Thèse de Doctorat, Université 8 mai 1945, Guelma, (2016).





## **Chapitre II**

*Théorie de la fonctionnelle de*

*la densité et méthode*

*de calcul FP-LMTO*

## II.1 Introduction

Parmi les diverses méthodes permettant la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant entre eux est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Sham [2]. Cette théorie permet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique, dans des codes de calculs numériques dits ab-initio, pour déterminer les propriétés électroniques des solides.

## II.2 Equation de Schrödinger

C'est l'équation de base de la physique théorique des solides, car elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Elle est donnée par l'équation [3]:

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

Où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental du cristal, décrite par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal,  $H$  est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons), donné par la relation :

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 2})$$

$T_e$  est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \Delta_i \quad (\text{II. 3})$$

$T_N$  est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_K^M \Delta_K \quad (\text{II. 4})$$

$V_{N-N}$  est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive entre noyaux :

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_K^M \sum_{l \neq K}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K Z_l}{|\vec{R}_K - \vec{R}_l|} \quad (\text{II. 5})$$

$V_{e-e}$  est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 6})$$

$V_{e-N}$  est l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau :

$$V_{e-N} = - \sum_K^M \sum_{i \neq K}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 7})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Pour cela, il faut faire des approximations.

### II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer

Born et Oppenheimer [4] ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents. De ce fait, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien  $H_e$  donné par :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 8})$$

Cette approximation consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau, donc elle est qualifiée d'être adiabatique [5].

## II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

Malgré l'approximation faite par Born-Oppenheimer, le problème reste beaucoup trop difficile à résoudre. L'approximation de Hartree-Fock, décrite dans de nombreux manuels sur la matière condensée, est une méthode historiquement très importante. Elle fonctionne très bien pour les atomes et les molécules et est donc très utilisée en chimie quantique. Pour les solides, elle est cependant moins précise.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière condensée (atomes, molécules, solides) [6]. Dans cette théorie, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique  $\rho$ .

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\mathbf{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné, et la fonctionnelle énergie s'exprime [2] :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II. 9})$$

Avec,  $T[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie cinétique,  $V_{e-e}[\rho]$  le potentiel d'interaction et  $V_{ext}[\rho]$  le potentiel externe.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons, soit :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II. 10})$$

### II.3.2 Equation de Kohn-Sham

Kohn et Sham [2] ont proposé une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité en considérant l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Ainsi, l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham sera de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] | \varphi_i(r) \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i(r) \rangle \quad (\text{II. 11})$$

Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \quad (\text{II. 12})$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$  est alors donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie  $E_{XC}$  par rapport à la densité  $\rho$ .

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 13})$$

La densité  $\rho$  est définie comme étant une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N | \varphi_i(r) |^2 \quad (\text{II. 14})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions  $\varphi_i$  sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

### II.3.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la DFT est que le potentiel d'échange et de corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les plus utilisées sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4].

#### II.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation consiste que les électrons du système forme un gaz homogène qui est le seul système pour lequel la forme de l'énergie de corrélation d'échange est connue avec précision. La LDA ne dépend que de la densité locale, et l'énergie totale s'écrit généralement comme suit [9] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}(r) dr \quad (\text{II. 15})$$

Où  $\varepsilon_{XC}(r)$  est l'énergie de corrélation d'échange par électron d'un gaz électronique homogène et dont la densité électronique est précisément  $\rho_0(r)$  à chaque point  $r$ . Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}$  est obtenu à partir de l'équation :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (\text{II. 16})$$

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow] dr^3 \quad (\text{II. 17})$$

### II.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  de l'approximation de la densité locale LDA. Elle considère que le gaz électronique est inhomogène et dans ce cas l'énergie dépend non seulement de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$  [10]. L'énergie  $\varepsilon_{xc}$  s'écrit alors sous la forme suivante :

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

$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r) | \nabla\rho(r) |]$  Représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

## II.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière auto cohérente (self consistent). On commence par la définition du système étudié, en introduisant les positions atomiques ( $R_{at}$ ) et les numéros atomiques ( $Z_{at}$ ) des atomes appropriés. Ensuite, une densité électronique initiale  $\rho^{in}$ , correspondant à la superposition des densités atomiques  $\rho^{at}$  du système, est injectée. La densité initiale  $\rho^{in}$  permettra alors de construire le potentiel effectif  $V_{eff}(\rho^{in})$  et de résoudre par la suite, l'équation de Schrödinger pour trouver les états propres  $\varepsilon_i$  et  $\phi_i$  de Kohn-Sham. Ainsi, une nouvelle valeur de la densité électronique  $\rho^{out}$ , construite à partir des fonctions d'ondes  $\phi_i$ , sera utilisée pour calculer l'énergie totale  $E[\rho]$ . Si le critère de convergence de cette énergie est rempli, le calcul s'arrête, sinon la densité  $\rho^{out}$  sera mélangée à  $\rho^{in}$ , selon l'expression  $\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i$  ( $\alpha$  est un paramètre de mixage), pour être réintroduite dans le cycle de convergence et ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'une densité électronique  $\rho^{out}$  auto-cohérente.

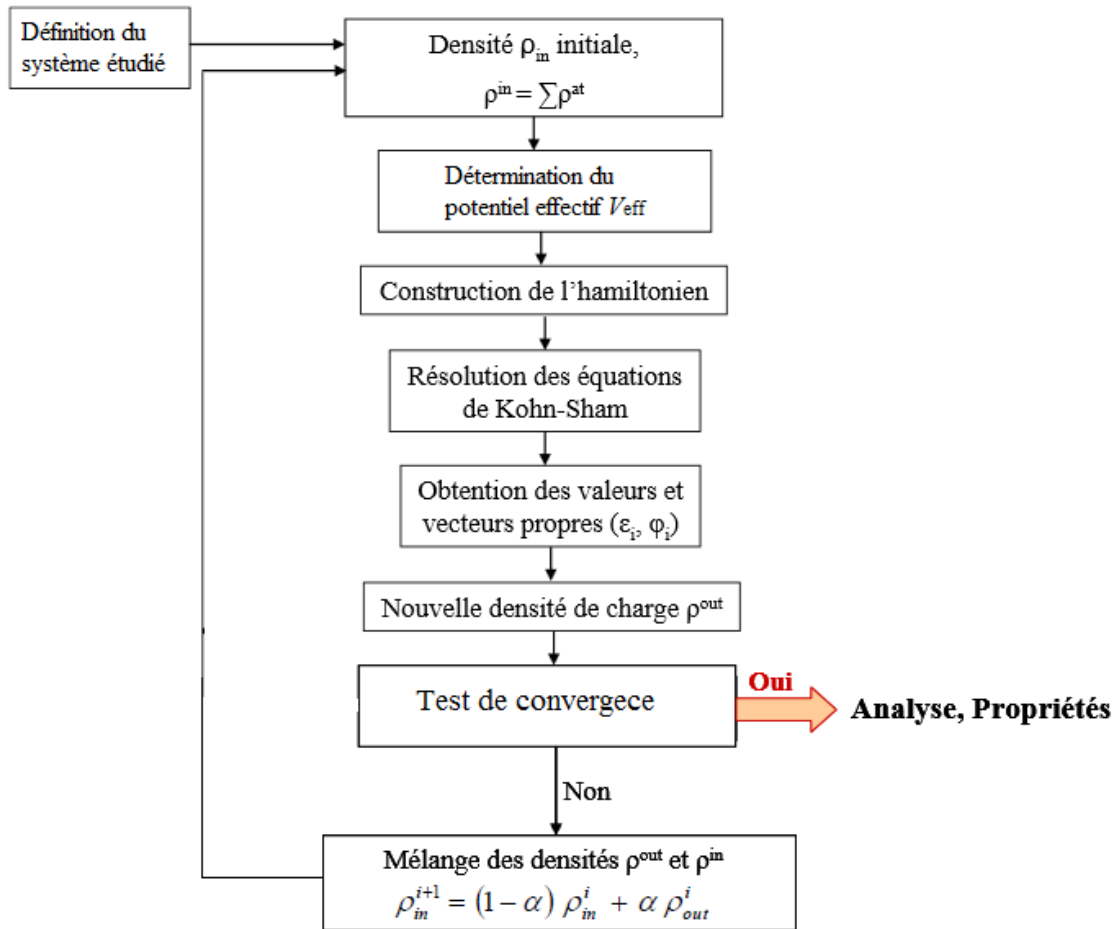


Figure II.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## II.5 Méthode des Orbitales Muffin-Tin : MTO's

La méthode des orbitales Muffin-Tin permet de résoudre les équations individuelles de Kohn-Sham en calculant les solutions propres variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$  et les énergies  $E_{jk}$  correspondantes aux états électroniques  $\{|jk\rangle\}$ . Les fonctions d'ondes variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$ , représentées dans la base MTO's, sont construites à partir d'une combinaison linéaire de MTO's  $|\chi_{RL}\rangle$  qui sont des fonctions indépendantes de l'énergie, de symétrie  $L \equiv (l, m)$  et centrées sur des sites atomiques  $\vec{R}$  en chaque point  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin [11] :



$$|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle A_{jk,RL} \quad (\text{II. 19})$$

où  $\vec{k}$  désigne le vecteur d'onde électronique,  $j$  l'indice de la bande,  $L$  l'abréviation du moment angulaire ( $l,m$ ) et  $A_{jk,RL}$  désigne les coefficients d'expansion. L'utilisation de la forme de l'Eq. (II.22) et le développement des équations individuelles de Kohn-Sham sont à l'origine de leur transformation en un problème général de valeurs propres :

$$\sum_{RL} \{H_{jk,R'L'RL} - E_{jk} \cdot O_{jk,R'L'RL}\} \cdot A_{jk,RL} = 0 \quad (\text{II. 20})$$

$H_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | H_{jk} | \chi_{RL} \rangle$  représente les éléments des matrices hamiltoniennes dans la base des MTO's et  $O_{jk,R'L'RL} \equiv \langle \chi_{R'L'} | \chi_{RL} \rangle$  sont les éléments de matrices de recouvrement (overlap matrices), calculés de manière self-consistante sur un nombre limité de points  $\vec{k}$  appartenant à la partie irréductible de la zone de Brillouin pour chacune des bandes électroniques  $j$ .

Les coefficients  $A_{jk,RL}$  étant trouvés, ils seront utilisés pour construire les solutions variationnelles  $|\Psi_{jk}\rangle$  puis les densités électroniques  $\rho$  des états occupés, soit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_{jk}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 21})$$

La base MTO's, construite à partir de la combinaison des solutions des équations de Schrödinger, constitue une base convenable pour calculer les solutions propres  $|\Psi_{jk}\rangle$  et les énergies correspondantes  $E_{jk}$ .

### II.5.1 Linéarisation des orbitales MTO's

La procédure de linéarisation a pour but de construire une base d'orbitales Muffin-Tin linéarisées LMTO's  $|\chi_{RL\nu}\rangle$ , entièrement indépendante de l'énergie. Ainsi, l'application du principe variationnel à la solution propre  $|\Psi_{jk}\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle \cdot A_{jk,RL}$ , construite à partir de la combinaison linéaire de ces LMTO's, donne lieu à un problème de valeurs propres.

La linéarisation de l'orbitale MTO, à l'intérieur de la sphère  $\vec{R}$ , est introduite en termes d'un développement de son onde partielle radiale sous la forme :

$$\begin{aligned} |\varphi_{Rl}(E_{jk})\rangle &= |\varphi_{Rl\nu}\rangle + \sum_{R'L'} \underbrace{(E_{jk} - E_{Rl\nu}) \cdot \delta_{RR'} \cdot \delta_{LL'}}_{\text{}} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'\nu}^\alpha\rangle \\ &= |\varphi_{Rl\nu}\rangle + \sum_{R'L'} h_{k,R'l'RL} \cdot |\dot{\varphi}_{R'l'\nu}^\alpha\rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 22})$$

avec  $|\dot{\varphi}_{Rl}^\alpha\rangle = |\dot{\varphi}_{Rl\nu}\rangle + o_{Rl}^\alpha \cdot |\varphi_{Rl\nu}\rangle$ .

Le coefficient  $o_{Rl}^\alpha$  décrit le paramètre de recouvrement de l'onde partielle avec sa dérivée par rapport à l'énergie, et la grandeur matricielle  $h_{k,R'l'RL}$  est choisie de manière à assurer les conditions de continuité et de dérivabilité des orbitales sur la sphère (pour  $r_R = S_R$ ).

De ce fait, l'orbitale LMTO résultante du développement de l'Eq. (II.22) est explicitée sous la forme :

$$|\tilde{\chi}_{Rl\nu}\rangle = \frac{1}{N_{Rl\nu}} |\chi_{Rl\nu}\rangle = |\varphi_{Rl\nu}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'l'\nu}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'l'RL} \quad (\text{II. 23})$$

D'une manière générale, un terme supplémentaire est ajouté à l'Eq. (II.23) pour constituer une orbitale LMTO incluant les contributions interstitielles (enveloppes) :

$$|\tilde{\chi}_{RL\nu}\rangle = |\varphi_{RL\nu}\rangle + \sum_{R'L'} |\dot{\varphi}_{R'L'\nu}^\alpha\rangle \cdot h_{k,R'L'RL} + \frac{1}{N_{RL\nu}} |K_{RL\nu}\rangle^i \quad (\text{II. 24})$$

Le dernier terme additionné  $\frac{1}{N_{RL\nu}} |K_{RL\nu}\rangle^i$  représente la partie de l'orbitale LMTO dans la région interstitielle

### II.5.2 Densité électronique et potentiel effectif

La densité électronique est représentée par la relation suivante :

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \sum_R \tilde{n}_R(\vec{r}) - n_R(\vec{r}) \quad (\text{II. 25})$$

Le premier terme désigne la fonction lisse dans la zone interstitielle tandis que le second et le troisième terme correspondent à la partie de la densité électronique à l'intérieur de la sphère MT.

Dans la région interstitielle, le potentiel peut simplement être obtenu par la résolution de l'équation de Poisson. A l'intérieur des sphères, il est développé en harmoniques sphériques.

## Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review **136**, (1964) B864.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Physical Review **140**, (1965) A1133.
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [4] M. Born. J. R. Oppenheimer, Annals of Physics **84**, (1927) 457.
- [5] Density Functional Theory and the Family of LAPW-methods: a step-by-step introduction S. Cottenier August **6**, (2004).
- [6] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, Journal of Molecular Structure **762**, (2006) 1.
- [7] L.H. Thomas, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**, (1927) 542.
- [8] E.Z. Fermi, Zeitschrift für Physik **48**, (1928) 73.
- [9] P.G. Jambrina and J. Aldegunde, "In Computer Aided Chemical Engineering", (2016).
- [10] R. G. Parr and W. Yang., "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, (1989).
- [11] O.K. Andersen, Physical Review. **B 12**, (1975) 3060.



## **Chapitre III**

*Présentation des Résultats et*

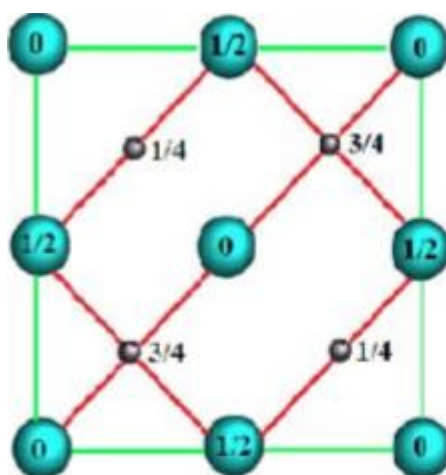
*Discussion*

### III.1 Introduction

Dans ce travail, nous avons fait une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ). Cette étude est effectuée en utilisant le code « LM Suite 7 », basée sur la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est utilisée pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation [3].

### III.2 Détails de calculs

Dans le but de calculer les différentes propriétés des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ), nous avons construit une supercellule  $1 \times 1 \times 1$  de structure zinc blende, composée de huit atomes ; quatre atomes de cadmium (Cd) et quatre atomes de soufre (S), occupant les positions indiquées dans la figure III.1.



**Figure III.1:** Représentation des positions atomiques de Cd et de S par projection sur une face du cube.

Les configurations électroniques du cadmium et du soufre sont les suivantes :

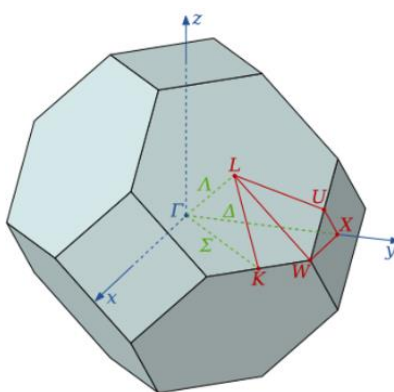
Cd :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2$ .

S :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$ .

Les états de valence sont considérés comme suit :

Cd :  $4d^{10} 5s^2$ , et S :  $3s^2 3p^4$ .

L'étude de différentes propriétés est effectuée dans la première zone de Brillouin de la structure zinc blende. C'est la maille élémentaire représentant l'espace réduit du réseau réciproque. Elle a une forme d'un octaèdre tronqué (Figure III.2) et caractérisée par des directions et des points de haute symétrie qui jouent un rôle fondamental dans le calcul de structures de bandes d'énergie. Ces points sont :  $\Gamma$  (0, 0, 0), X (1/2, 0, 1/2), L (1/2, 1/2, 1/2), W (1/2, 1/4, 3/4) et K (3/8, 3/8, 3/4),



**Figure III.2** : Représentation de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec les points de haute symétrie.

La méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) est basée sur le partage de l'espace en sphères Muffin-Tin de rayon  $R_{MT}$  et une région interstitielle qui les sépare (Figure III.3). Ainsi, les valeurs des rayons Muffin-Tin prises dans notre travail sont les suivantes :  $R_{MT} = 2.43$  a.u. pour l'atome Cd et  $R_{MT} = 2.33$  a.u. pour l'atome S. Le calcul auto cohérent est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives est inférieure à  $10^{-5}Ry$ .

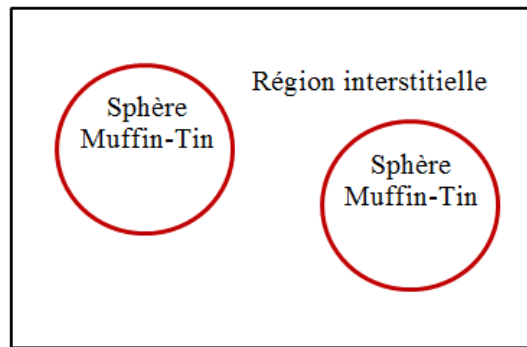


Figure III.3 : Représentation de la répartition de la maille élémentaire en sphères Muffin-Tin et en région interstitielle.

### III.2.1 Tests de convergence

Avant le lancement des calculs, des tests de convergence doivent être effectués pour déterminer deux valeurs importantes qui sont le nombre de partition de la zone de Brillouin  $nk$  et l'énergie de coupure  $GMAX$ .

Pour ce faire, nous avons tracé la courbe représentant la variation de l'énergie totale du système en fonction de  $nk$  pour une valeur fixe de  $GMAX$  (Figure III.4). Puis, en fixant la valeur de  $nk$ , nous avons tracé une deuxième courbe représentant la variation de l'énergie totale en fonction de  $GMAX$  (Figure III.5). Ainsi, les valeurs retenues pour ces deux paramètres sont :  $nk = 8$  et  $GMAX = 10$ .

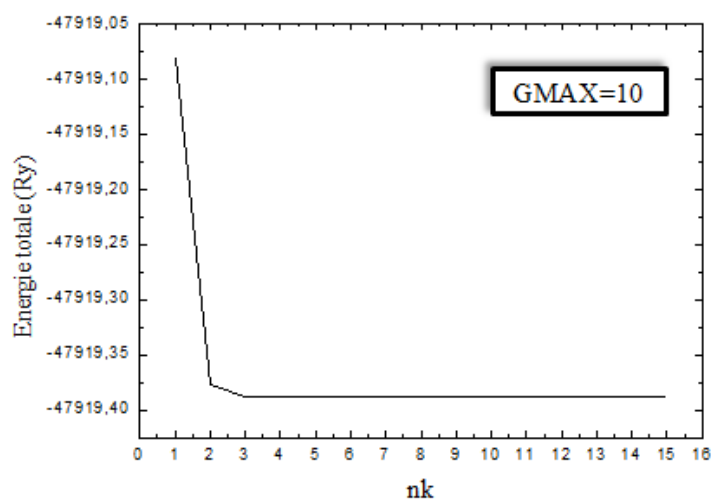


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions  $nk$  pour une valeur fixe  $GMAX$ .



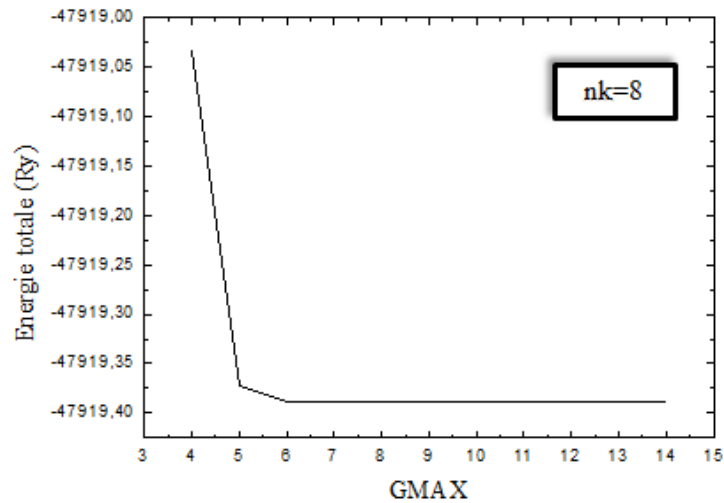


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction de GMAX pour une valeur fixe nk.

### III.3 Etude du semi-conductrice hôte (CdS)

#### III.3.1 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres structuraux du matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . Elle permet également de donner une idée sur la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs de l'état d'équilibre.

L'étude des propriétés structurales commence par le calcul de l'énergie totale du système en fonction des valeurs du paramètre de maille situées autour de la valeur expérimentale  $a_{exp} = 5.83 \text{ \AA}$  [4]. Par la suite, les différentes propriétés à l'équilibre, tels que le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ , seront déterminées en ajustant la courbe obtenue par l'équation de Murnaghan [5]:

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

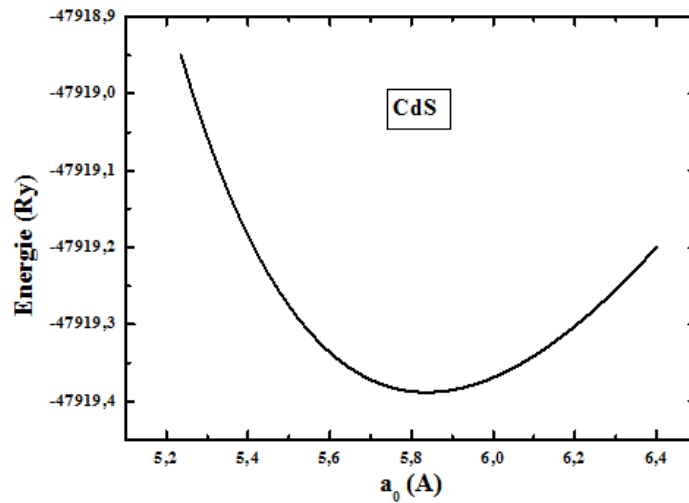
Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement, l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compression, qui mesure la résistance du matériau envers un changement de son volume, est évalué par la relation :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 2})$$

La dérivée du module de compression est donnée par la relation:

$$B'_0 = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

La figure III.6 représente la variation de l'énergie totale du CdS en fonction de la constante de réseau  $a_0$ . Les valeurs calculées des paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$  sont illustrées dans le tableau III.1. Les résultats sont comparés à d'autres valeurs théoriques [6, 7] et expérimentales [4, 8].



**Figure III.6 :** Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau du CdS.

**Tableau III.1** : Paramètre de réseau  $a_0(\text{Å})$ , module de compression  $B_0$  (GPa) et sa dérivée  $B'_0$  du composé CdS à l'équilibre.

CdS	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$
Nos calculs	5.8373	65.89	4.444
Résultats théoriques	5.836 <sup>a</sup> , 5.85 <sup>b</sup>	65.71 <sup>a</sup>	4.494 <sup>a</sup>
Résultats expérimentaux	5.83 <sup>c</sup> , 5.833 <sup>d</sup>	64.3 <sup>c</sup>	-

<sup>a</sup> Ref. [6].

<sup>b</sup> Ref. [7].

<sup>c</sup> Ref. [4].

<sup>d</sup> Ref. [8].

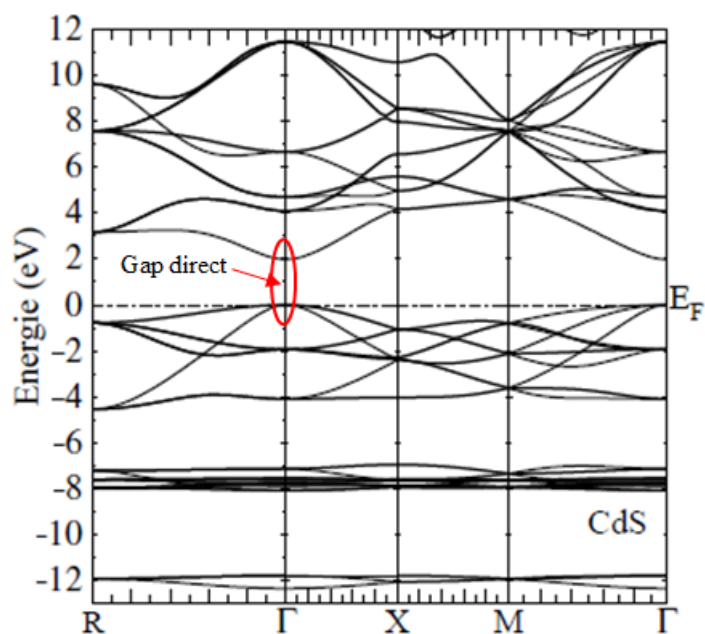
D'après le tableau III.1, on remarque que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

### III.3.2 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électronique permet de donner une idée sur les bandes d'énergie qui peuvent être occupées ou pas par les électrons. Ces bandes, représentant la fonction de dispersion  $E(k)$ , permettent de donner des informations sur la nature du matériau ainsi que la nature et la valeur du gap énergétique, s'il existe. Les propriétés électroniques comprennent aussi les densités d'états qui sont essentielles pour connaître les contributions atomiques dans chaque bande d'énergie.

#### III.3.2.1 Structure de bandes d'énergie

Nous avons calculé les bandes d'énergie du composé CdS dans la phase zinc blende en utilisant l'approximation GGA. Ces bandes sont représentées le long des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (Figure III.7). La figure III.7 montre clairement que le CdS est un semi-conducteur à gap direct, parce que le maximum de la bande de valence  $E_V$  et le minimum de la bande de conduction  $E_C$  sont situés au même point  $\Gamma$ .



**Figure III.7 :** Structure de bandes d'énergie du CdS dans la phase zinc blende.

Le tableau III.2 comprend les valeurs calculées du maximum de la bande de valence  $E_V$ , du minimum de la bande de conduction  $E_C$ , ainsi que la valeur du gap énergétique  $E_g$ . Ces valeurs sont comparées à d'autres résultats théoriques [7, 9, 10] et expérimental [11].

**Tableau III.2 :** Valeurs calculées du maximum de la bande de valence  $E_V$ , du minimum de la bande de conduction  $E_C$ , ainsi que la valeur du gap énergétique  $E_g$  du CdS.

CdS	$E_V$ (eV)	$E_C$ (eV)	$E_g$ (eV)
Nos calculs	-0.0005	1.9851	1.9856
Résultats théoriques	-	-	1.98 <sup>a</sup> , 0.917 <sup>e</sup> , 1.45 <sup>f</sup>
Résultat expérimental	-	-	2.42 <sup>g</sup>

<sup>a</sup>Ref. [6].

<sup>e</sup>Ref. [9].

<sup>f</sup>Ref. [10].

<sup>g</sup>Ref. [11].

La valeur calculée du gap énergétique est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est largement sous-estimée comparée avec la valeur expérimentale.

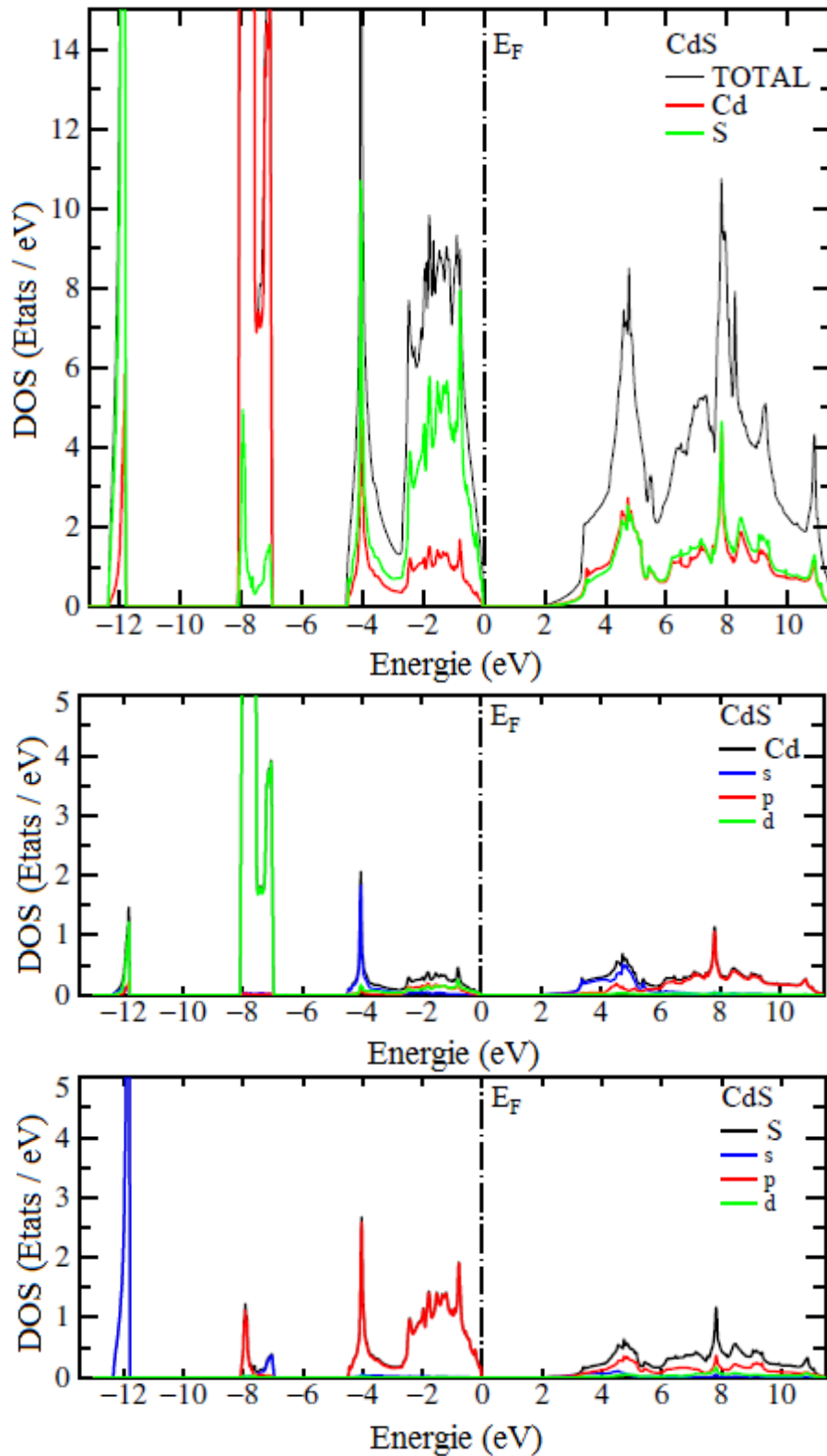
Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [2].

### III.3.2.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états électroniques est définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie (eV). C'est une grandeur physique importante qui nous donne des informations sur les contributions atomiques du composé dans chaque bande. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les densités d'états totales et partielles, obtenues à partir des calculs, sont représentées sur la figure III.8. Nous pouvons distinguer, à partir de cette figure, l'existence de quatre régions ; trois régions situées au-dessous du niveau de Fermi  $E_F$  (bande de valence BV) et une région située au-dessus de  $E_F$  (bande de conduction BC). La région inférieure de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de  $-12.35$  à  $-11.79$  eV, est dominée par les états S-*s* avec une faible contribution des états Cd-*d*. La région intermédiaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de  $-8$  à  $-6.95$  eV, est dominée par les Cd-*d* avec une légère contribution des états *p* et *s* de S. La région supérieure de la bande de valence, située entre  $-4.52$  eV et  $E_F$ , est constituée principalement des états S-*p* avec une faible contribution des états Cd-*s*. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de  $E_F$ , elle est dominée par les états Cd-*s* et S-*p*.

Enfin, la figure III.8 montre l'existence d'une forte hybridation entre l'état *s* et *p* de Cd et les états *p* de S.



**Figure III.8 :** Densités d'états électroniques totales et partielles du CdS dans la phase zinc blende.

### III.4 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ )

Pour voir l'influence du dopage par le chrome (Cr) sur les propriétés électroniques et magnétiques du CdS dans la phase zinc blende, on a effectué des calculs ab-initio dans la première zone de Brillouin avec une supercellule  $1 \times 1 \times 1$ .

Trois niveaux de dopage sont utilisés pour obtenir les trois composés qu'on a étudiés. Pour la concentration  $x = 0.25$ , on substitué un seul atome de Cd par un atome de Cr, pour la concentration  $x = 0.50$ , on a remplacé deux atomes de Cd par deux atomes de Cr et pour la concentration  $x = 0.75$ , on a remplacé trois atomes de Cd par trois atomes de Cr.

#### III.4.1 Propriétés structurales

Pour déterminer les propriétés structurales des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x= 0.25, 0.50, 0.75$ ), on a étudié la variation de l'énergie totale de différents composés en fonction des paramètres de réseaux  $a_0$ , et on les a représentées sur les courbes de la figure III.9.

Les résultats obtenus des paramètres de réseau  $a_0$ , à l'équilibre, des modules de compression  $B_0$  et leurs dérivées  $B'_0$  des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x= 0.25, 0.50, 0.75$ ) sont reportés dans le tableau III.3 et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

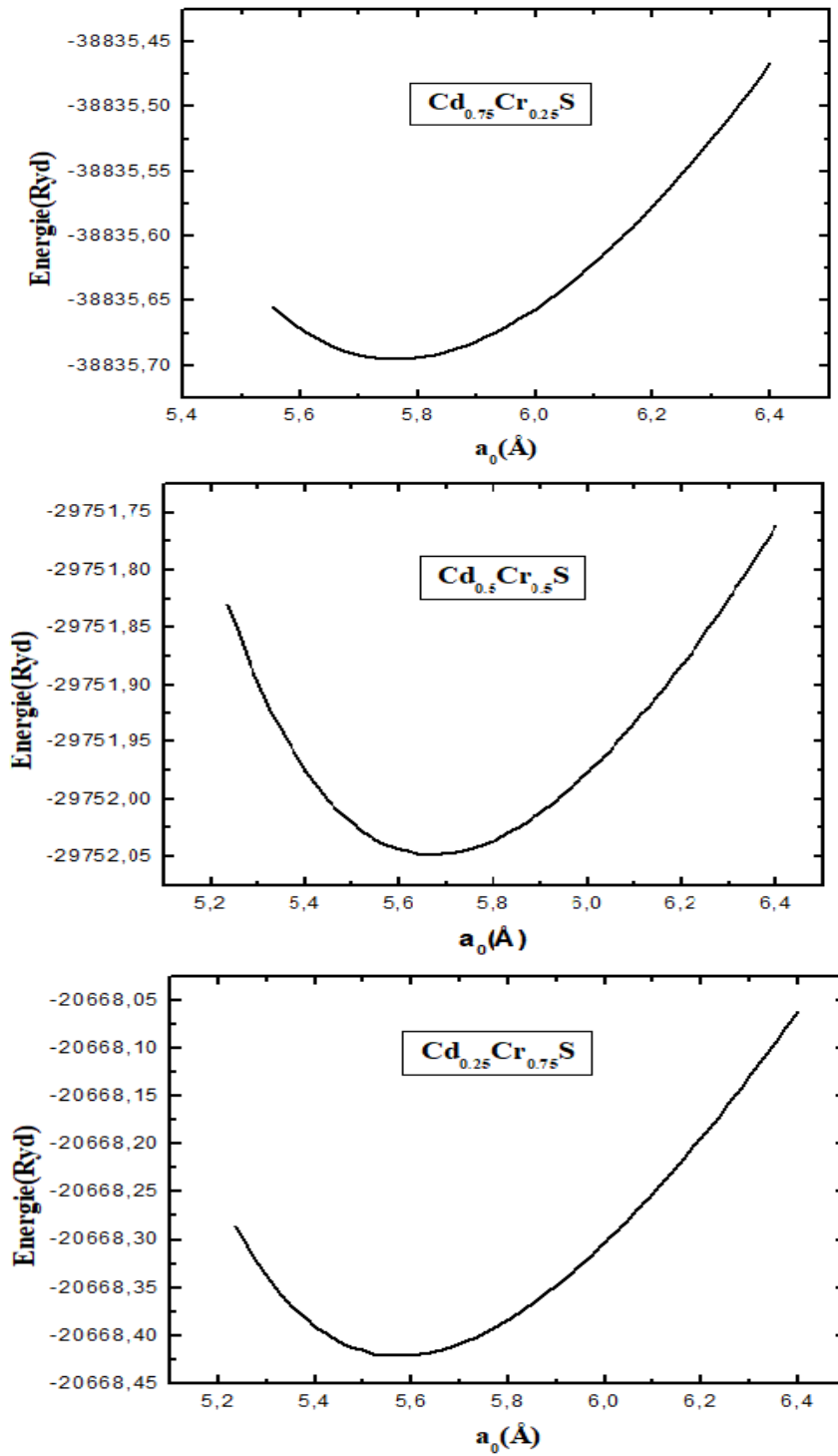


Figure III.9 : Variation de l'énergie totale en fonction des paramètres de réseaux des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).



**Tableau III.3** : Paramètres de réseaux  $a_0(\text{Å})$ , modules de compression  $B_0$  et leurs dérivées  $B'_0$  des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) calculés à l'équilibre.

Composé	$a_0(\text{Å})$			$B_0(\text{GPa})$			$B'_0$		
	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.	Nos cal.	Th.	Exp.
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	5.7620	5.72 <sup>h</sup>	-	66.68	79.59 <sup>h</sup>	-	4.775	4.37 <sup>h</sup>	-
$\text{Cd}_{0.5}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$	5.6718	-	-	69.34	-	-	4.921	-	-
$\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$	5.5745	-	-	75.72	-	-	5.397	-	-

<sup>h</sup>Ref. [12]

À partir des valeurs reportées dans le tableau III.3, on constate que les paramètres de réseaux des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) diminuent avec l'augmentation de  $x$  de 0.25 jusqu'à 0.75. Ceci est certainement dû à la substitution de l'élément magnétique Cr, de rayon ionique 0.81 Å, à la place de l'atome Cd, de rayon ionique 0.97 Å. On remarque également que les valeurs des modules de compression augmentent avec l'augmentation de la concentration  $x$ . De ce fait, l'ordre croissant de la concentration du dopant Cr, dans la maille CdS, augmente sa dureté.

Pour avoir des informations sur la stabilité des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ), nous avons calculé leurs énergies de formation  $E_f$ , donnée par la relation suivante [13] :

$$E_f = E_{tot} - E_{pur} + n(E_{atom}^{Cd} - E_{atom}^{Cr}) \quad (\text{III. 4})$$

Où  $E_{tot}$  est l'énergie totale de la supercellule contenant  $n\text{Cd}$  atomes remplacés par  $n\text{Cr}$  atomes et  $E_{pur}$  est l'énergie correspondante du CdS pur.  $E_{atom}^{Cd}$  et  $E_{atom}^{Cr}$  sont les énergies respectives, des atomes Cd et Cr à l'état libre.

Le tableau III.4 représente les résultats obtenus des énergies de formation  $E_f$  des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ). Il montre que ces valeurs sont négatives ce qui indique que les différents composés peuvent être réalisés expérimentalement.

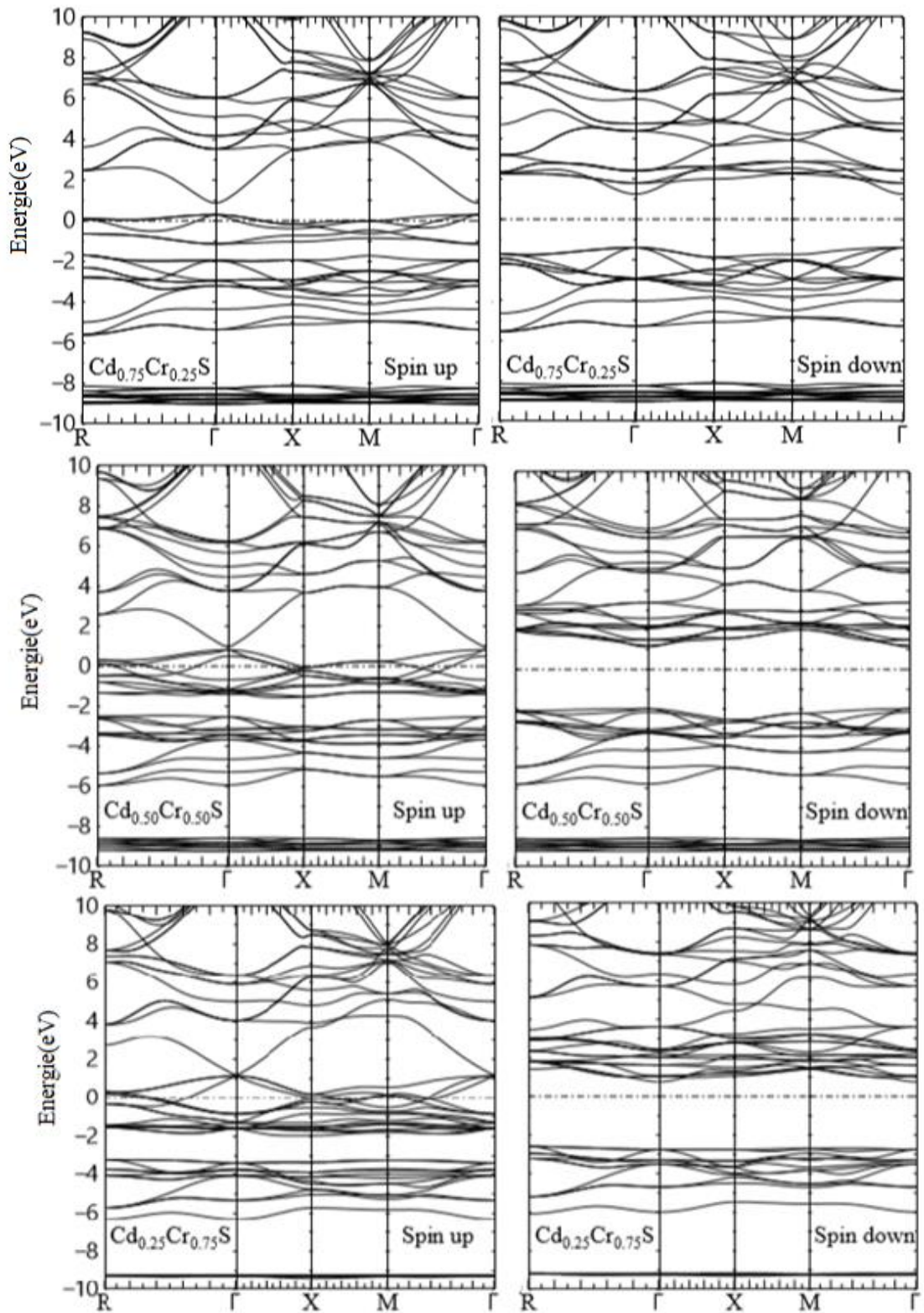
**Tableau III.4** : Energies de formation  $E_f$  (eV) des composés  $Cd_{1-x}Cr_xS$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) calculées à l'équilibre.

Composé	$E_f$ (eV)
$Cd_{0.75}Cr_{0.25}S$	-0.33
$Cd_{0.5}Cr_{0.50}S$	-0.72
$Cd_{0.25}Cr_{0.75}S$	-1.12

#### III.4.2 Structures de bandes d'énergie

Pour voir l'effet du Cr sur les propriétés électroniques des composés  $Cd_{1-x}Cr_xS$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ), nous avons calculé leurs structures de bandes d'énergie polarisées en spin, en utilisant la méthode FP-LMTO. On remarque, d'après les courbes représentées sur la figure III.10, que les composés  $Cd_{1-x}Cr_xS$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) ont un comportement semi métallique, caractérisé par un spin majoritaire (Spin up) de comportement métallique, parce que les états électroniques coupent le niveau de Fermi, et un spin minoritaire (Spin down) de comportement semi-conducteur, à cause de l'existence d'un gap énergétique autour du niveau de Fermi.

De plus, on remarque que dans le cas du spin minoritaire des composés  $Cd_{1-x}Cr_xS$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ), le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, ce qui préserve la nature du gap direct de CdS.



**Figure III.10 :** Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).

Les composants utilisés en spintronique sont caractérisés par un paramètre important qui est le gap semi-métallique  $G^{\text{HM}}$ ; il est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie la plus haute de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de valence [14]. Les valeurs calculées des gaps énergétiques  $E_g$  et des gaps semi-métalliques sont reportées dans le tableau III.5. À partir de ces résultats, on remarque que les valeurs des gaps énergétiques  $E_g$  augmentent, tandis que les gaps semi-métalliques  $G^{\text{HM}}$  diminuent avec la concentration  $x$ .

**Tableau III.5:** Valeurs calculées des gaps énergétiques  $E_g$  (eV) et des gaps semi-métalliques  $G^{\text{HM}}$  (eV) des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).

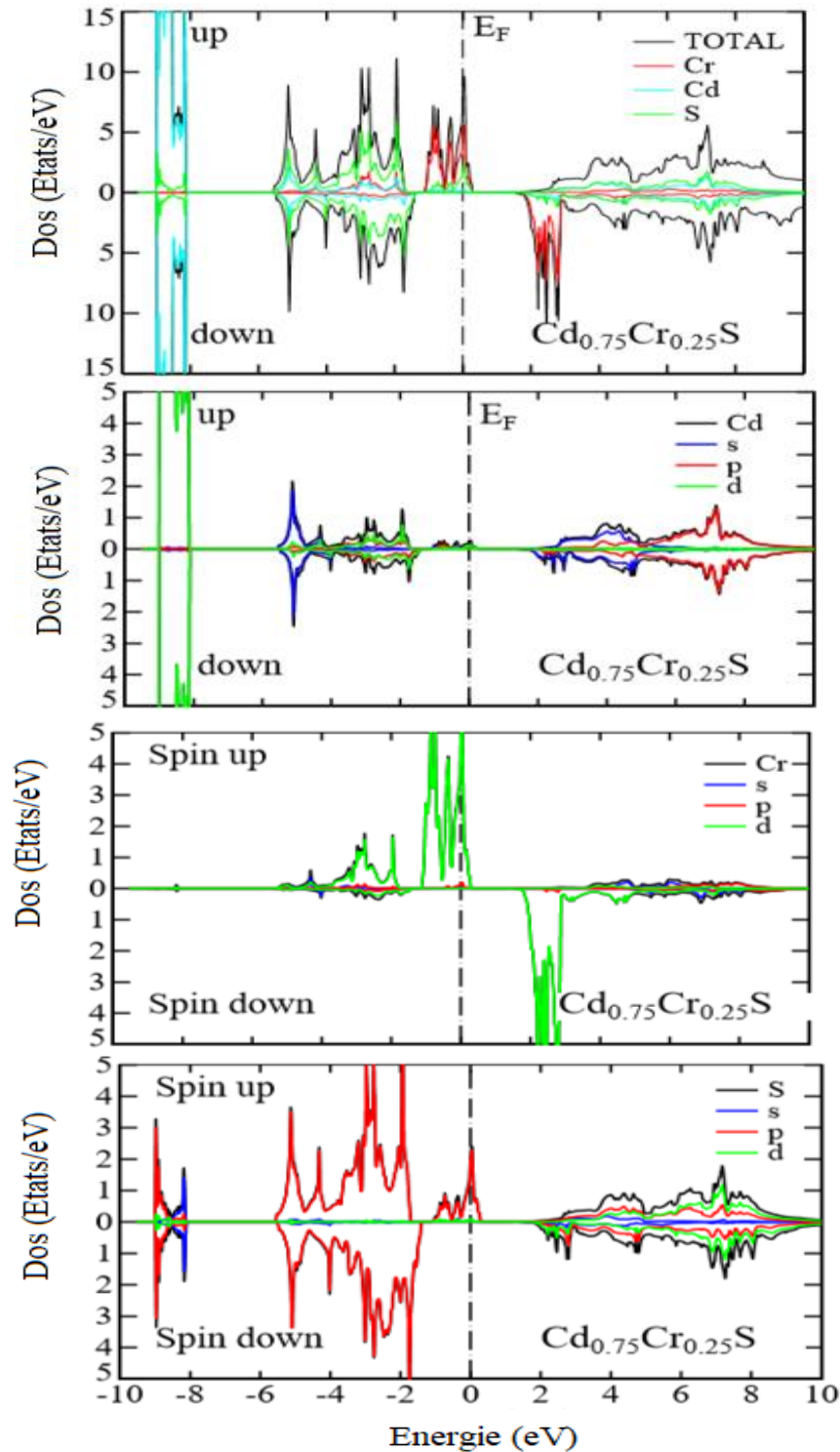
Composé	$E_c$ (eV)	$E_v$ (eV)	$E_g$ (eV)	$G^{\text{HM}}$ (eV)
$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	1.2488	-1.4019	2.6507	1.2488
$\text{Cd}_{0.5}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$	1.1468	-1.9908	3.1376	1.1468
$\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$	0.7575	-2.7594	3.5169	0.7575

### III.4.3 Densités d'états électroniques (DOS)

Pour avoir des informations sur la nature des contributions atomiques dans les bandes d'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales et partielles (TDOS) et (PDOS) des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.11, III.12 et III.13. Comme nous l'avons déjà mentionné, les résultats illustrés sur ces figures montrent que les composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) présentent un comportement semi-métallique avec une polarisation de spin, au niveau de Fermi, égale à 100%.

La figure III.11 montre que la région inférieure de la bande de valence du composé  $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$  pour les spins majoritaire et minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de -9 eV à -8 eV, est constituée principalement des états Cd- $d$  avec une faible contribution des états S- $p$  et S- $s$ . La figure III.11 montre aussi que la région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de -5.6 eV à -1.7 eV provient des états S- $p$  avec une petite

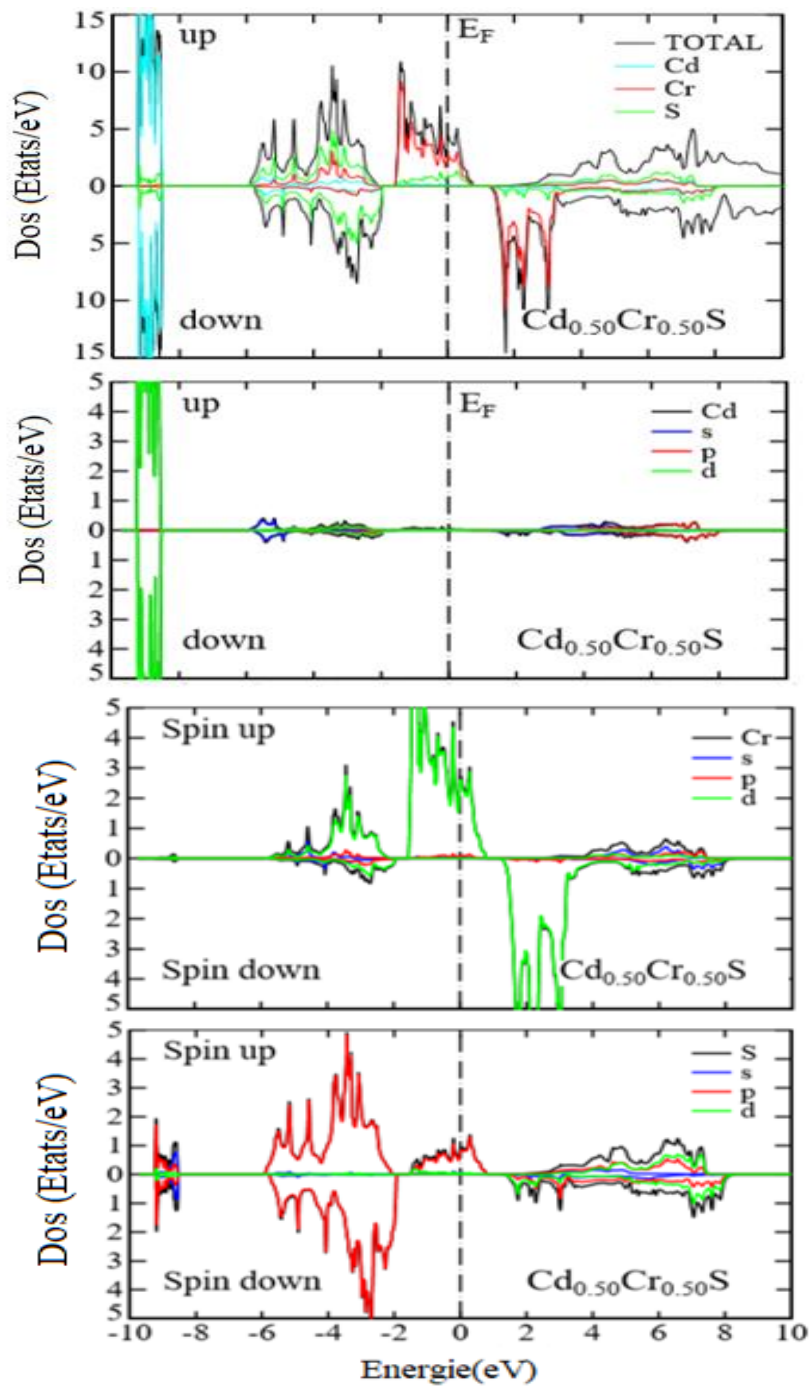
contribution des états Cr-*d* et Cd-*s*. Enfin, la région supérieure du spin majoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de -1.12 eV à 0.27 eV, est constituée des états Cr-*d* et S-*p*.



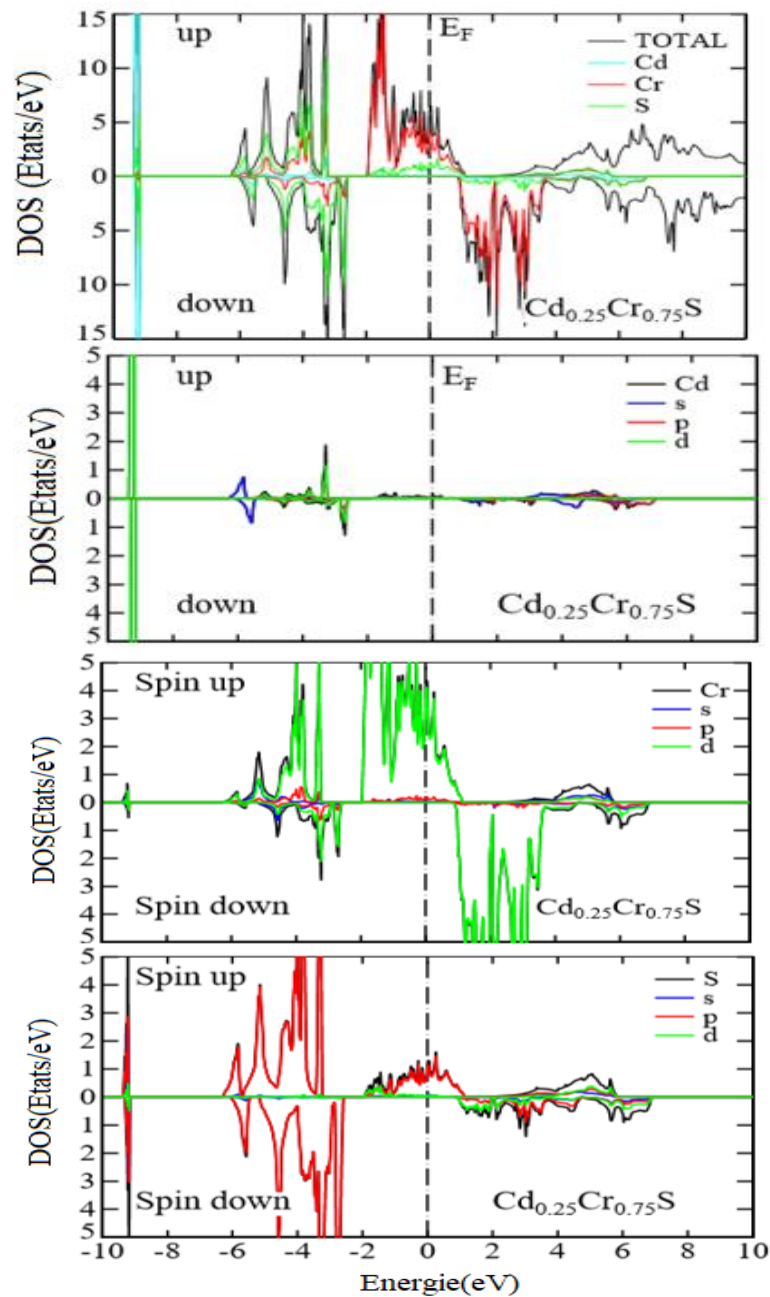
**Figure III.11:** Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé  $\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ .

De même, la figure III.12 montre que la région inférieure de la bande de valence de spins majoritaire et minoritaire du composé  $\text{Cd}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ , située dans l'intervalle d'énergie de  $-9.24$  eV à  $-8.54$  eV, est dominée par les états Cd-*d* avec une petite contribution des états S-*p* et S-*s*. Concernant la région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de  $-6$  eV à  $-2$  eV, elle est principalement constituée des états S-*p* et Cr-*d*. Enfin, la région supérieure de la bande de valence du spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de  $-1.5$  eV à  $0.8$  eV est dominée par les états Cr-*d* et S-*p*.

De manière semblable, la figure III.13 montre que la région inférieure de la bande de valence de spins majoritaire et minoritaire du composé  $\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ , située dans l'intervalle d'énergie de  $-9.4$  eV à  $-9.2$  eV, est dominée par les états Cd-*d* avec une petite contribution des états S-*p* et S-*s*. De plus, la région intermédiaire du spin majoritaire et supérieure du spin minoritaire de la bande de valence, située dans l'intervalle d'énergie de  $-6.3$  eV à  $-3.2$  eV, est principalement constituée des états S-*p* et Cr-*d*. Enfin, la région supérieure de la bande de valence du spin majoritaire, située dans l'intervalle d'énergie de  $-2$  eV à  $1.2$  eV est dominée par les états Cr-*d* et S-*p*.



**Figure III.12:** Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé  $\text{Cd}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ .



**Figure III.13:** Densités d'états totales et partielles dépendantes de spin du composé  $\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ .

### III.4.4 Propriétés magnétiques

L'objectif de notre étude est d'obtenir des semi-conducteurs magnétiques dilués ayant des propriétés magnétiques. Donc, les résultats obtenus de l'étude des propriétés électroniques montrent clairement que les composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) possèdent chacun d'eux un moment magnétique puisque que les courbes de densités



d'états électroniques présentent une asymétrie entre les états de spins majoritaires et minoritaires.

Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux et des moments magnétiques atomiques sont représentées dans le tableau III.6. On remarque, d'après ce tableau, que le moment magnétique total des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) de valeur entière  $4 \mu_B$  est indépendant de la concentration  $x$  de Cr. Cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétisme semi-métallique.

On remarque aussi que les atomes Cd et S, qui sont à la base non magnétiques, sont devenus magnétiques suite à l'hybridation entre les états S- $p$  et les états Cr- $d$  qui réduit le moment magnétique de Cr et a créé de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques de Cd et S.

**Tableau III.6:** Valeurs calculées des moments magnétiques totaux  $M^{\text{Tot}}(\mu_B)$  par atome Cr, moments magnétiques atomiques des éléments Cr, Cd et S  $m(\mu_B)$  et moments interstitiels  $m^{\text{Int}}(\mu_B)$  des composés  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x = 0.25, 0.50$  et  $0.75$ ).

Les moments	$\text{Cd}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$		$\text{Cd}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$		$\text{Cd}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$	
	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.	Nos cal.	Th.
$M^{\text{Tot}}(\mu_B)$	4.000	4.000 <sup>h</sup> , 4.001 <sup>i</sup>	4.000	-	4.000	-
$m^{\text{Cr}}(\mu_B)$	2.624	3.603 <sup>h</sup> , 3.603 <sup>i</sup>	2.592	-	2.571	-
$m^{\text{Cd}}(\mu_B)$	-0.202	0.017 <sup>h</sup> , 0.017 <sup>i</sup>	-0.032	-	-0.392	-
$m^{\text{S}}(\mu_B)$	-0.009	-0.027 <sup>h</sup> , -0.034 <sup>i</sup>	-0.009	-	-0.009	-
$m^{\text{Int}}(\mu_B)$	1.590	0.453 <sup>h</sup> , 0.453 <sup>i</sup>	1.449	-	1.830	-

<sup>h</sup>Ref.[12]

<sup>i</sup>Ref.[15]

En effet, le Cr introduit par substitution dans le semi-conducteur hôte CdS provoque des interactions magnétiques entre les ions des éléments Cd et S et modifie le nombre des états de spin majoritaire et de spin minoritaire dans la bande de valence.

Les figures III.11, III.12 et III.13 montrent également que les états de spin majoritaire de Cr sont partiellement vides parce qu'ils se trouvent au-dessus du niveau de Fermi, alors que ceux de spin minoritaire sont complètement vides. De plus, les valeurs des moments magnétiques locaux reportées dans le tableau III.6, montrent que

### **Chapitre III: Présentation des Résultats et Discussion**

---

le moment magnétique de Cr est positif alors que ceux de Cd et S sont négatifs. Cela signifie que le couplage magnétique entre les ions Cd et S et l'ion magnétique Cr est antiferromagnétique.

### Références

- [1] M. Methfessel, M. Van Schilfgaarde, R.A. Casali, ‘‘in Electronic Structure and Physical Properties of Solids, The use of LMTO Method’’ Eds. Hugues Dreyssé, Springer Lecture Notes, Workshop Mont Saint Odille, France, 1988, (Springer Berlin, 2000), p. 114-147.
- [2] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist’s Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [3] D.C. Langreth, M.J. Meht, Physical Review **B 28** (1983) 1809.
- [4] O. Madelung (Ed), Landolt Borenstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17b, Springer Berlin (1982).
- [5] F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences **30**, (1944) 244.
- [6] Ch. Bourouis, A. Meddour, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324**, (2012) 1040.
- [7] Ma Yandong, Y. Dai, B. Huang, Computational Materials Science **50**, (2011) 1661.
- [8] S. Natalia, A.A. Kozhevnikova, F. Rempel, A. Hergert Magerl, Thin Solid Films **517**, (2009) 2586.
- [9] F. Boutaina, A. Zaoui, M. Ferhat, Superlattices and Microstructures **46**, (2009) 823.
- [10] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica **B 373**, (2006) 124.
- [11] B.O. Seraphin, Solar Energy Conversion-Solid-State Physics Aspects, Eds. Springer-Verlag, New York **31**, (1979) 220.
- [12] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, A.H. Reshak, Current Opinion in Solid State & Materials Science **14**, (2010) 6.

- [13] H. Yahi, A. Meddour, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **401**, (2016)116.
- [14] K.L. Yao, G.Y. GAO, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Communications **133**, (2005) 301.
- [15] H.S. Sainia, M. Singha, A.H. Reshakb, M.K. Kashyap, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **331**, (2013) 1.



## Conclusion générale

## Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ). Cette étude est réalisée par la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO), dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales du CdS pur, tels que le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ . Les résultats obtenus concordent bien avec ceux de la littérature. Nous avons ensuite, calculé la structure de bandes d'énergie de ce composé binaire et nous avons trouvé qu'il est un semi-conducteur à gap direct, de valeur sous-estimée comparée avec la valeur expérimentale, mais en bon accord avec les valeurs théoriques.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés structurales des semi-conducteurs magnétiques dilués  $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ) et nous avons déterminé leurs paramètres de maille  $a_0$  ainsi que leurs modules de compressibilités  $B_0$  et leurs dérivées  $B'_0$ .

Pour vérifier la stabilité thermodynamique de nos composés, nous avons calculé leurs énergies de formation  $E_f$  et nous avons trouvé des valeurs négatives ce qui indique qu'ils peuvent être réalisés expérimentalement.

Le calcul des structures de bandes d'énergie et des densités d'états nous a permis de réaliser que nos composés sont des semi-métaux et que hybridation p-d entre les états S-p et les états Cr-d réduit le moment magnétique de Cr et produit de petits moments magnétiques locaux sur les sites non magnétiques Cd et S.

Enfin, les résultats obtenus nous permettent de dire que les composés étudiés sont des candidats potentiels pour des applications en spintronique.