

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



Faculté de Mathématique, Informatique et Sciences de la Matière
Département de Sciences de la Matière
Laboratoire de 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

BORDJIBA Zeyneb

Intitulé

Etude théorique par la DFT des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés $Mg_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn$ et Cr) et des propriétés thermodynamiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$.

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme CHETTIBI Sabah	Pr	Université 8 mai 1945-Guelma	Présidente.
Mr MEDDOUR Athmane	Pr	Université 8 mai 1945-Guelma	Directeur de thèse.
Mr BAAZIZ Hakim	Pr	Université Mohamed Boudiaf-M'sila	Examinateur.
Mme BOUTARFA Bariza	MCA	Université 8 mai 1945-Guelma	Examinatrice.

*Tous les succès qui ont jalonné le cours de mon existence, je les dois sans conteste à **ma mère** et c'est à elle que je dédie le travail que j'entreprends actuellement, un travail qui m'a coûté peines et efforts, certes, mais dans l'espoir d'arriver à un résultat satisfaisant.*

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je ne saurais assez louer DIEU et lui rendre grâce pour l'assistance dont il m'a entouré afin de mener à bien la réalisation de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à mon encadreur Monsieur Athmane MEDDOUR Professeur à l'université de Guelma, pour ses conseils, sa patience et ses encouragements. Merci pour tous vos efforts et votre confiance totale en moi. Grace à vous, j'ai beaucoup appris dans le domaine de la spintronique, qui constituera une étape pour le début de ma carrière de chercheur, et je vous promets que je continuerai toujours à faire de la recherche. Vous savez très bien à quel point je suis passionnée par la recherche scientifique et de tout ce qui est nouveau...

Je tiens également à remercier Madame Sabah CHETTIBI Professeur à l'université de Guelma et directrice du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), d'avoir consenti à présider le jury et d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je remercie sincèrement les membres du jury : Monsieur Hakim BAAZIZ, Professeur à l'université de M'sila, Madame Bariza BOUTARFA maître de conférences à l'université de Guelma, d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de faire partie du jury.

Mes grands remerciements vont à Madame Chahrazed BOUROUIS, Docteur à l'université de Guelma pour ses précieuses aides le long de la préparation de ma thèse. Ce fut une période difficile pour moi et votre aide fut plus qu'appréciable. Merci n'est qu'un mot trop simple et ce que je souhaiterais exprimer est au-dessus de cela. Je suis à la fois touchée et reconnaissante pour l'aide que vous m'aviez apportée et je ne pourrai jamais

vous remercier assez. Merci encore une fois pour toutes vos aides aussi importantes.

Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs permanents et les doctorants du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), sans oublier de remercier mes ami(e)s et mes collègues, tous ceux qui m'ont soutenu et travaillé avec moi et la liste est longue, mais sachez que vous avez tous une place dans mon cœur et dans ma mémoire.

Particulièrement à mes chers parents, je dirai que de simples remerciements sont loin de valoir les services et les manières dont ils employés, les peines qu'ils ont endurées pour me faire arriver là, où je suis, le tout parfois entrecoupé par le sentiment doublé d'une peur de me voir flancher en pleine avancée de mon parcours. C'est ainsi que dans la situation où je me trouvais, livrée à moi-même pendant la période du COVID-19 à l'étranger, j'avais grandement besoin d'un soutien moral, et seuls l'empressement et le dévouement de ma mère ont pu m'insuffler un dynamisme sans précédent pour continuer sur ma lancée. Aujourd'hui encore tu participes à mon bonheur. Merci maman pour tout ce que tu fais pour moi, merci pour ton amour et ton soutien inconditionnel. Merci aussi d'être souvent (tout le temps ?) je te souhaite tout le bonheur du monde.

Quant à mon père, je le remercie de tout cœur pour les marques de compréhension qu'il m'a continuellement prodiguées. Malgré l'agitation sociale qui sévit actuellement, il ne s'est jamais interposé entre mes rêves et mes désirs car il n'est pas un conservateur à l'extrême et sans lui je n'aurais rien pu faire.

A vous deux, mon cher frère et ma chère sœur, merci énormément de votre soutien continu. L'occasion m'est offerte ici de vous souhaiter une joyeuse vie parsemée de succès dans tous les domaines de la vie car vous méritez pleinement le meilleur.

Au final, quitte à me répéter, j'adresse à mes parents, à mon frère et ma sœur, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la préparation de ma thèse et à tous ceux qui sont cités ci-dessus. J'implore DIEU de les couvrir tous de son assistance dans ce qu'ils entreprennent.

TABLE DES MATIERÈS

LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
RESUME	I
ABSTRACT	II
RESUME EN ARABE	III
INTRODUCTION	01
BIBLIOGRAPHIE	05
CHAPITRE I. LE ROLE DU SPIN DANS L'ELECTRONIQUE	07
I.1 Introduction	07
I.2 Historique de la Spintronique	07
I.3 La magnétorésistance géante GMR	10
I.4 La magnétorésistance tunnel TMR	12
I.5 Développements applicatifs de l'électronique de spin	14
I.5.1 Têtes de lecteurs de disques durs d'ordinateurs	14
I.5.2 Les capteurs de champ magnétique	16
I.5.3 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)	17
I.6 Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS comme une nouvelle classe de matériaux pour l'électronique de Spin	19
I.6.1 Les applications des semi-conducteurs magnétiques dilués	23
I.6.1.1 Le transistor à effet de champ de spin (Spin-FET)	24
I.6.1.2 Le transistor de Spin à base de Diode électroluminescente « Spin Light Emitting Diode » (Spin-LED)	25
I.7 Les demi-métaux et leur intérêt pour l'électronique de spin.	26
I.8 Les interactions magnétiques dans les DMS	30
I.9 L'état de l'art sur les semi-conducteurs magnétique dilué II_A-VI_B à base de MgSe	31
BIBLIOGRAPHIE	34
CHAPITRE II. CONTEXTE THEORIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE	39
II.1 Mécanique quantique de la physique de la matière condensée	39
II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	40
II.3 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock	41
II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité	42
II.5 Équations de Kohn-Sham	43
II.6 Les fonction d'échange et de corrélations	46
II.6.1 Approximation de densité locale (LDA)	47
II.6.2 Approximations de gradients généralisées (GGA)	47
II.6.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	48
II.7 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	49
II.8 Méthode d'ondes planes augmentées linéaires (LAPW)	50

II.9	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total [FP L/APW]	52
II.10	Structure du code Wien2k	52
	II.10.1 Initialisation	53
	II.10.2 Calcul auto cohérent	53
II.11	Thermodynamique atomistique ab-initio	53
	II.11.1 Introduction au programme Gibbs2	54
	BIBLIOGRAPHIE	57

**CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES
DU COMPOSE « MgSe » DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA
PHASE ZINC-BLENDE.**

III.1	Introduction	59
III.2	Considérations techniques	60
III.3	Résultats et discussion	61
	III.3.1 Optimisation de la structure	61
	III.3.2 Propriétés électroniques	66
	III.3.2.1 Structures de bandes d'énergie électroniques	66
	III.3.2.2 La densité d'états électronique (DOS)	72
III.4	Propriétés magnétiques et couplage d'échange	77
	BIBLIOGRAPHIE	81

**CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,
ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET
THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA
PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS
SPINTRONIQUE.**

VI.1	Introduction	84
IV.2	Considérations techniques	85
IV.3	Résultats et discussion	87
	IV.3.1 Optimisation de la structure	87
	IV.3.2 Propriétés électroniques	90
	IV.3.2.1 Structure de bande et densité d'états électronique	90
	IV.3.2.2 Densité de charge électronique	99
	IV.3.3 Propriétés magnétiques et couplage d'échange	100
	IV.3.4 Propriétés thermodynamiques	103
	IV.3.4.1 Capacité calorifique	103
	IV.3.4.2 L'entropie	105
	IV.3.4.3 Le volume	105
	IV.3.4.4 Le coefficient de dilatation	106
	IV.3.4.5 Le module de compressibilité	107
	BIBLIOGRAPHIE	108
	CONCLUSION GENERALE	112

1.	Annexe 1	116
2.	Annexe 2	118

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
Figure I.1	(a) Schéma du mécanisme de la GMR et (b) Premières observations de la magnéto-résistance géante à Orsay sur des multicouches Fe/Cr(001)	11
Figure I.2	Empilement simple d'une jonction tunnel magnétique.	12
Figure I.3	(a) Jonction tunnel magnétique dans la configuration parallèle, les états disponibles au niveau de Fermi dans la première électrode trouvent des états disponibles dans la seconde électrode (b) Jonction tunnel magnétique dans la configuration antiparallèle, les électrons présents à l'énergie de Fermi ne trouvent pas d'états disponibles pour les accueillir	13
Figure I.4	(a) Schémas de principe d'un disque dur et (b) d'une tête de lecture/écriture magnéto résistive	15
Figure I.5	(a) Schéma et photo d'une tête GMR et (b) d'une tête TMR. Le courant de lecture (I) est indiqué par des flèches rouges.	16
Figure I.6	Architecture cross point pour une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques.	18
Figure I.7	MRAM 4Mb commercialisée par Freescale depuis juillet 2006 et vue agrandie d'une cellule simple	18
Figure I.8	Classifications des semi-conducteurs (a) Semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS) : les éléments magnétiques forment un sous réseau de semi-conducteurs. (b) Semi-conducteurs magnétiques dilués : les atomes magnétiques sont aléatoirement positionnés dans le réseau du semi-conducteur hôte. (c) Semi-conducteurs non magnétiques, dans ce cas, le matériau est un semi-conducteur binaire (d'après Ohno)	21
Figure I.9	Schéma de fonctionnement d'un transistor Spin-FET.	24
Figure I.10	Fonctionnement d'une diode Spin-LED basée sur le GaAs. (a) Schéma d'une Spin-LED basée sur du GaAs multicouche. (b) Courbe de l'intensité électro lumineuse émise par la Spin-LED	

	avec $T = 6 \text{ K}$ et $H = 1000 \text{ Oe}$, la distance d sur le schéma vaut 20 nm	26
Figure I.11	(A) Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau-demi métallique.	27
Figure II.1	Les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.	45
Figure II.2	Dans la méthode FP-LAPW, l'espace cellulaire est divisé en deux régions, à savoir la région de l'étain de muffin et la région interstitielle	49
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ avec $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 . Les courbes sont calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA.	63
Figure III.2	Variation du paramètre de maille $a_0(\text{Å})$ des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en fonction de la concentration x . Les calculs sont faits en utilisant l'approximation WC-GGA.	65
Figure III.3	Variation du module de compressibilité B_0 (GPa) des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en fonction de la concentration. Les calculs sont faits en utilisant l'approximation WC-GGA.	65
Figure III.4	Structure de bande d'énergie du binaire MgSe ($x = 0$) dans la phase non magnétique.	67
Figure III.5	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$.	68
Figure III.6	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$.	68
Figure III.7	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$.	69
Figure III.8	Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin (up) et spin (dn)] du composé MnSe ($x = 1$).	69
Figure III.9	Gap énergétique des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en fonction de la concentration de Mn pour les deux directions de spin up et down.	71

Figure III.10	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle des états (2p, 3s) de Mg et (4s, 4p) de Se pour le composé binaire MgSe dans la phase non magnétique.	73
Figure III.11	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Mn dans le composé Mg _{0.75} Mn _{0.25} Se.	74
Figure III.12	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Mn dans le composé Mg _{0.50} Mn _{0.50} Se.	74
Figure III.13	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Mn dans le composé Mg _{0.25} Mn _{0.75} Se.	75
Figure III.14	Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (4s, 4p) de Se, et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Mn du binaire MnSe (x=1)	75
Figure IV.1	Structures cristallines (Figures a jusqu'à d) des composés Mg _{1-x} Cr _x Se (x = 0, 0.25, 0.50, et 0.75) Les sphères grises, bleues et jaunes claires, indiquent respectivement les atomes de Cr, Mg et Se.	86
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Mg _{1-x} Cr _x Se (x = 0, 0.25, 0.50, et 0.75). Les courbes sont calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA.	88
Figure IV.3	Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé Mg _{0.75} Cr _{0.25} Se. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.	91
Figure IV.4	Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé Mg _{0.50} Cr _{0.50} Se. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.	92
Figure IV.5	Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé Mg _{0.25} Cr _{0.75} Se. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.	92
Figure IV.6	Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p,	

	3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Cr du composé Mg _{1-x} Cr _x Se.	95
Figure IV.7	Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Cr du composé Mg _{0.50} Cr _{0.50} Se.	96
Figure IV.8	Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t _{2g} , 3d _{eg}) de Cr du composé Mg _{0.75} Cr _{0.25} Se.	97
Figure IV.9	Courbes de densité de charge électronique des composés Mg _x Cr _{1-x} Se (x = 0.25, 0.50 et 0.75) pour les deux configurations de spins (Up et Down).	100
Figure IV.10	Variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température des composés Mg _x Cr _{1-x} Se à différentes valeurs de la pression.	104
Figure IV.11	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes valeurs de la pression, des composés Mg _x Cr _{1-x} Se.	104
Figure IV.12	Variation de l'entropie S des composés Mg _x Cr _{1-x} Se en fonction de la température, à différentes valeurs de la pression.	105
Figure IV.13	Variation du volume V en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression des composés Mg _x Cr _{1-x} Se.	106
Figure IV.14	Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de la pression pour les composés Mg _x Cr _{1-x} Se.	106
Figure IV.15	Variation du module de compressibilité B des composés Mg _x Cr _{1-x} Se en fonction de la température à différentes valeurs de la pression.	107

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Pages
Tableau III.1	Valeurs calculées de la constante de réseau a_0 , et du module de compressibilité B_0 des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) calculées par l'approximation WC-GGA. Les valeurs sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.	64
Tableau III.2	Valeurs du gap énergétique (cas des spins majoritaires et minoritaires) des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	70
Tableau III.3	Valeurs calculées du moment magnétique total et des moments magnétiques partiels en (μ_B) dans les alliages $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).	78
Tableau III.4	Valeurs calculées du moment magnétique total et des moments magnétiques partiels en (μ_B) dans les alliages $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)	80
Tableau IV.1	Valeurs de la constante de réseau a_0 (Å), du module de compressibilité B_0 (GPa), de l'énergie de formation E_f , et de l'énergie de cohésion E_c des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt, calculées par l'approximation WC-GGA.	89
Tableau IV.2	Valeurs du gap énergétique (gap direct) $E_g^{\Gamma-\Gamma(\text{Down})}$ (eV) et du gap demi-métallique G_{HM} (eV) des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$.	94
Tableau IV.3	Valeurs de l'énergie d'échange $\Delta_x(d)$, de l'énergie du champ cristallin ionique E_{crys} et de l'énergie d'interactions (pd) des composés $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$.	99
Tableau IV.4	Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux ainsi que des constantes d'échange des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) Les calculs sont effectués via l'approximation TB-mBJ-PBE.	101

Résumé

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux promoteurs pour les futures applications spintroniques. Nous les avons investigués, dans le cadre de cette thèse, en dopant le semi-conducteur binaire MgSe par des éléments de transition tels que le manganèse (Mn) et le chrome (Cr). Leurs principales propriétés physiques ont été obtenues par des calculs de premier principe en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, en spin polarisé (SP-DFT) et sur la méthode des ondes planes augmentées et linearisées avec un potentiel complet (FP-LAPW), qui est implémentée dans le code WIEN2K.

Les composés qui ont fait l'objet de cette thèse admettent la formule générale $Mg_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn, Cr$ et $x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Nous avons calculé leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les calculs des propriétés thermodynamiques n'ont concerné que les composés dopés au chrome (Cr).

Le calcul des propriétés structurales des alliages ($Mg_{1-x}Mn_xSe$ et $Mg_{1-x}Cr_xSe$) a été effectué en utilisant l'approximation WC-GGA ; les résultats obtenus ont servi au calcul des propriétés thermodynamiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$. Quant aux propriétés électroniques et magnétiques, c'est l'approximation TB-mBJ combinée avec l'approximation PBE-GGA qui a été utilisée.

Les résultats ont montré que les composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ sont des semi-conducteurs ferromagnétiques pour les deux directions de spins (up et down) tant dis que les composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ sont des demi-métaux.

Les mots clé : Premier-principe, MgSe, Semi-conducteurs magnétiques dilués, Spintronique.

Abstract

Diluted magnetic semiconductors (DMS) are promoter materials for future spintronic applications. We have investigated them, as part of this thesis, by doping the binary semiconductor MgSe with transition elements such as manganese (Mn) and chromium (Cr). Their main physical properties were obtained by first-principle calculations based on the spin-polarization density functional theory (SP-DFT) under the framework of the full potential linearized augmented plane waver (FP-LAPW) which is implemented in the WIEN2K code.

The compounds which were the subject of this thesis have the general formula $Mg_{1-x}TM_xSe$ ($TM = Mn, Cr$ and $x = 0.25, 0.50$ and 0.75). We calculated their structural, electronic, and magnetic properties. The calculation of thermodynamic properties concerned only the compounds doped with chromium (Cr).

Calculation of structural properties of alloys ($Mg_{1-x}Mn_xSe$ and $Mg_{1-x}Cr_xSe$) was performed using the WC-GGA approximation; the results obtained were used to calculate the thermodynamic properties of the $Mg_{1-x}Cr_xSe$ compounds. As for the electronic and magnetic properties, the TB-mBJ approximation, combined with the PBE-GGA approximation, was used.

The results showed that the $Mg_{1-x}Mn_xSe$ compounds are ferromagnetic semiconductors for the two types of spins (up and down) as long as the compounds $Mg_{1-x}Cr_xSe$ are half-metals.

Keywords: First-principle, MgSe, Diluted magnetic semiconductors, Spintronic.

ملخص

أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) هي مواد محفزة لتطبيقات السبينترونيك المستقبلية. لقد درسناها كجزء من هذه الأطروحة، عن طريق تنشيط أشباه الموصلات الثنائية MgSe بعناصر انتقالية مثل المنغنيز (Mn) والكروم (Cr) تم الحصول على خواصها الفيزيائية الرئيسية من خلال حسابات المبدأ الأول بناءً على النظرية الوظيفية لكثافة الاستقطاب الدوراني (SP-DFT) في إطار تردد المستوى الخطي المعزز المحتمل الكامل (FP-LAPW) والذي تم تنفيذه في رمز WIEN2K.

المركبات التي كانت موضوع هذه الأطروحة لها الصيغة العامة $Mg_{1-x}TM_xSe$ حيث $(TM = Mn, Cr)$ و $(x = 0.25, 0.50, 0.75)$ حسبنا خصائصها الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية. يتعلق حساب الخصائص الديناميكية الحرارية فقط بالمركبات المنشطة بالكروم (Cr).

تم إجراء حساب الخصائص الهيكلية للسبائك ($Mg_{1-x}Cr_xSe$ و $Mg_{1-x}Mn_xSe$) باستخدام تقريب WC-GGA؛ النتائج التي حصلنا عليها من الخصائص الهيكلية استخدمت للحصول على الخصائص الديناميكية الحرارية لمركبات $Mg_{1-x}Cr_xSe$ اما بالنسبة للخصائص الإلكترونية والمغناطيسية، تم استخدام تقريب TB-mBJ.

أظهرت النتائج أن مركبات $Mg_{1-x}Mn_xSe$ هي أشباه موصلات مغناطيسية اما المركبات $Mg_{1-x}Cr_xSe$ عبارة عن أنصاف معادن.

الكلمات المفتاحية: المبدأ الأول، MgSe، أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة، السبينترونيك.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux sont exploitées dans les technologies de l'information modernes. Comme aux premiers temps de l'informatique, le traitement de l'information dans les ordinateurs et toutes les machines numériques, tablettes, téléphones portables, etc ..., est effectué dans des circuits à l'état solide où les états logiques "1" et "0" sont associés au potentiel électrique, et sont représentés par des transistors ou positions de mémoire (bits) qui prennent l'une ou l'autre valeur selon le courant électrique reçu.

Contrairement à l'électronique classique, le but de l'électronique de spin (spintronique) [1] est de créer de nouveaux composants électroniques qui exploitent à la fois la charge de l'électron ainsi que son moment de spin. De tels systèmes, permettent de stocker un grand volume d'informations.

L'une des avancées majeures dans le domaine de la spintronique est la magnétorésistance géante (GMR) [2], découverte en 1988 par A. Fert et P. Grünberg et couronnée par le prix Nobel de la physique en 2007. Ce phénomène a été observé pour la première fois dans un système multicouche, formé d'un empilement de couches alternées de Fer (Fe) et de Chrome (Cr) selon la configuration (Fe/Cr/Fer/Substrat) [3]. La conductance d'un tel système dépend fortement du champ magnétique appliqué, qui peut commuter le couplage entre les couches formant l'empilement. Ce phénomène (GMR) s'applique dans le dispositif à vannes de spin [4] et il est utilisé dans les têtes de lecture de disques durs dans les ordinateurs [5].

Dans ce contexte, la réalisation de matériaux avec des propriétés à la fois semi-conductrices et magnétiques à température ambiante (ou à haute température) reste toujours d'actualité et constitue un défi pour la communauté des chercheurs dans le domaine de la physique des matériaux. A la fin des années

1970, Jaczynski et al (1978) [6], et Gaj et al (1978) [7] ont mis une stratégie pour créer de tels systèmes en introduisant des moments magnétiques locaux dans les matrices de semi-conducteurs. Cette stratégie a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués, en abrégé (DMS) [8].

Depuis, les recherches en spintronique ont été principalement axées sur les semi-conducteurs magnétiques dilués à trois dimensions (les semi-conducteurs classiques II-VI, III-V ...etc.) mais depuis la découverte du graphène en 2004 [9], elles ont été étendues aux systèmes à deux dimensions comme : le Nitrure de bore, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), nitrure de bore hexagonal (h-BN), Cristaux à boucle monoatomique émergents 'Xenes'...etc.)

Des recherches approfondies continuent dans ce domaine, elles ont comme objectif la magnétisation de matériaux semi-conducteurs par des procédés tels que le dopage par substitution [10-12], par l'adsorption d'atomes en surface [13] et par création des défauts (des lacunes) dans le système [14].

Dans ce travail de thèse, nous étudions l'effet du dopage par substitution sur les propriétés du semi-conducteur MgSe qui constitue la matrice hôte. Ce composé est parmi les éléments les plus importants de la famille des semi-conducteurs de type II-VI, en raison des avantages qu'il présente, comme nous le ferons dans cette thèse. Les dopants choisis sont des éléments magnétiques : le chrome (Cr) et le manganèse (Mn) qui possèdent tous les deux des électrons de type 'd'.

Pour se faire, nous calculons les différentes propriétés de nos composés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une méthode de calcul ab-initio et elle est de nos jours la plus appropriée pour prédire le plus fidèlement possible les propriétés des solides.

D'une manière générale, les outils de la simulation numérique ne cessent de se développer pour une meilleure prise en charge de la caractérisation des matériaux se présentant sous formes multiples. Ces outils ont l'avantage d'être indépendants des mesures expérimentales et ne prennent en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique, ...etc.) des éléments considérés.

Les résultats délivrés par les calculs ab-initio sont dans la plupart du temps en parfait accord avec les résultats obtenus par les études expérimentales. L'un des exemples est la demi-métallicité, connue dans le domaine de la spintronique. Cette caractéristique a été découverte pour la première fois avec des calculs théoriques (ab-initio) [15], et elle a été confirmée plus tard expérimentalement [16].

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons un aperçu sur le rôle du spin dans l'électronique et quelque généralité sur les semi-conducteurs magnétiques dilués.

Le second chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les notions de base et les différentes approximations utilisées dans le cadre de cette théorie sont présentées. Nous avons également présenté dans les détails la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ainsi que le code de calcul WIEN2K que nous avons utilisé.

Dans le troisième chapitre, nous avons discuté les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé MgSe dopé au manganèse (Mn) dans la structure zinc-blende (ZB).

Dans le chapitre quatre, nous avons étudié les mêmes propriétés mentionnées précédemment du composé MgSe dopé au Chrome (Cr) dans la structure rock-salt (RS), avec en plus les propriétés thermodynamiques.

Enfin, une conclusion englobant les résultats les plus importants est donnée avec des perspectives ouvrant la voix sur l'investigation d'autres propriétés comme complément aux résultats réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [3] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, U. Walz, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Journal of Applied Physics* **61**, 3750 (1987).
- [4] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, *Journal of Applied Physics* **69**, 4774 (1991).
- [5] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* **3**, 1 (1988).
- [6] M. Jaczyński, J. Kossut, and R. R. Galazka, *Physica Status Solidi (B)* **88**, 73 (1978).
- [7] J. A. Gaj, J. Ginter, and R. R. Galazka, *Physica Status Solidi (B)* **89**, 655 (1978).
- [8] A. Barthélémy, M. Bowen, and J. Cibert, *Reflète de la physique* **17**, 6 (2009).
- [9] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [10] B. Li, T. Xing, M. Zhong, L. Huang, N. Lei, J. Zhang, J. Li, and Z. Wei, *Nature Communications* **8**, 1 (2017).
- [11] A. Hashmi and J. Hong, *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9198 (2015).
- [12] C. Bourouis and A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 1040 (2012).

- [13] H. González-Herrero, J. M. Gómez-Rodríguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J. Y. Veillen, F. Yndurain, and I. Brihuega, *Science* **352**, 437 (2016).
- [14] Y. Tong, Y. Guo, K. Mu, H. Shan, J. Dai, Y. Liu, Z. Sun, A. Zhao, X. C. Zeng, C. Wu, and Y. Xie, *Advanced Materials* **29**, 1 (2017).
- [15] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. *Physical Review Letters*, **50**, 2024 (1983).
- [16] C. N. Borca, T Komesu, H Jeong, P. A. Dowben, D Ristoiu, Ch. Hordequin, J. P. Nozières, J. Pierre, S Stadler, and Y. U. Idzerda *Physical Review B* **64**, 052409 (2001).

CHAPITRE I. LE ROLE DU SPIN DANS L'ELECTRONIQUE

CHAPITRE I. LE ROLE DU SPIN DANS L'ELECTRONIQUE

I.1 Introduction

Dans cette partie de thèse, nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'électronique de spin, appelée aussi « spintronique » qui est une nouvelle branche de la physique, située à l'interface entre l'électronique et le magnétisme. Le concept général de cette branche est d'utiliser le spin de l'électron, comme second degré de liberté, en plus de sa charge, pour traiter le transport dans les solides.

Nous allons tout d'abord présenter en revue l'histoire du magnétisme dans l'électronique et notamment la découverte de la magnétorésistance géante et de la magnétorésistance tunnel, ainsi que les domaines d'applications de l'électronique de spin et les bouleversements technologiques importants qu'elle a créés dans le domaine de la microélectronique. Nous donnerons ensuite un aperçu sur les nombreuses directions de la spintronique et sur la nouvelle classe de matériaux qu'elle regroupe à l'image des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) qui ont fait l'objet d'une grande partie des travaux de recherche dans le cadre de cette thèse de doctorat.

Enfin, nous présenterons les interactions magnétiques observées dans les DMS ainsi que l'origine du ferromagnétisme dans ce type de matériaux.

I.2 Historique de la Spintronique

La microélectronique a réellement commencé en 1947 avec la découverte de l'effet transistor par les trois physiciens américains J. Bardeen, W. Brattain et W. Shockley [1] qui ont obtenu, suite à cette invention, le prix Nobel en 1956. Cependant, le premier transistor à effet de champ n'a fonctionné qu'en 1959 (par Atalla) [2] ; cette invention a booster l'électronique qui, jusque-là, s'est

basée sur les porteurs de charges (électron ou trous) pour coder et traiter l'information.

Par ailleurs, les progrès technologiques accomplis en matière de composants microélectroniques ont connu une croissance exponentielle. Gordon Moore, un des fondateurs d'intel [3], a parlé du principe du doublement, tous les deux ans, du nombre de transistors présents sur une puce. Cependant, cette course à la miniaturisation a atteint aujourd'hui ses limites, et il devient de plus en plus difficile de continuer à améliorer de manière significative les performances des composants électroniques.

Dans l'électronique classique, la fonction de stockage et le traitement des informations restent toujours physiquement et technologiquement séparés ; l'information est véhiculée par les courants de charge dans les canaux de conduction, alors que le stockage des données est réalisé par des composants magnétiques, cela nous amène directement à une nouvelle branche appelée électronique de spin ou encore la spintronique [4]. C'est une nouvelle branche de la physique, en plein expansion ; elle est basée sur la combinaison de la charge de l'électron et de son spin, chose qui a été négligée par l'électronique classique.

L'utilisation du spin dans le stockage de l'information conduit à des avantages tel que :

- (1) La non volatilité de l'information stockée quand on éteint l'ordinateur.
- (2) L'obtention des vitesses de traitement des bits d'information beaucoup plus rapides.
- (3) La baisse significative de la consommation de l'électricité (un processeur standard utilise énormément de courant et doit-être refroidit efficacement).
- (4) Le stockage d'une forte densité d'informations.

La découverte en 1921 du spin grâce à l'expérience de Stern et Gerlach a mis en évidence le moment magnétique propre appelé moment de spin. Il prend deux valeurs opposées : $+1/2$ (désigné par up, vers le haut) et $-1/2$ (désigné par down, vers le bas). Il est responsable des propriétés magnétiques des matériaux solides. Dans un matériau non magnétique (métallique, isolant ou semi-conducteur), le spin ne joue aucun rôle par ce que le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même, ce qui donne un moment magnétique total nul. Par contre, dans les matériaux magnétiques, en plus de la charge électrique, le spin des électrons peut être exploité comme facteur important des porteurs électriques où le nombre des électrons de spin up et de spin down est différent ; en effet, c'est cette différence qui donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. L'asymétrie de spin des porteurs du courant est le premier principe de base de la spintronique.

La spintronique [4] désigne l'ensemble des phénomènes physiques qui s'intéressent aux propriétés des courants de spin dans les matériaux, ainsi qu'à leur control en la présence ou en l'absence d'un champ magnétique externe et ceci dans le but d'améliorer les capacités de stockage de l'information.

Un de ces phénomènes physiques est l'anomalie observée par Nevill Mott [5] en 1936 sur la résistivité des métaux ferromagnétiques au voisinage de la température de Curie. Cette anomalie a été expliquée par le rôle primordial du spin dans le transport.

Cette idée a été reprise par Albert Fert et Peter Grünberg, dans les années 70, quand ils ont montré expérimentalement l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans des métaux magnétiques et ont abouti sur la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [6,7] puis la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) [8,9]. Ces découvertes ont été à l'origine de beaucoup d'applications dans les domaines des mémoires non volatiles (MRAM), des

composants pour la logique, des composants radiofréquences pour les télécommunications, et des capteurs de champs magnétiques hypersensibles.

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

I.3 La magnétorésistance géante GMR

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR : *Geant Magnetic Resistance*) a eu lieu en 1988 [6,7,10] par deux équipes de chercheurs : l'équipe d'Albert Fert et celle de Peter Grünberg ; cette découverte a donné naissance à la spintronique.

Ce n'est qu'après le développement des techniques de dépôt sous ultravide, exemple de l'épitanaxie par jets moléculaires (EJM) au milieu des années 80, qu'il est devenu possible de déposer des multicouches ultrafines, notamment les multicouches magnétiques.

Ainsi, le phénomène de la magnétorésistance géante a été observé, la première fois, dans des multicouches composées de couches ultraminces de fer (Fe) ferromagnétiques, séparées par de très fines couches de chrome (Cr) non magnétiques Fe/Cr/Fe [6,7] et dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques couches atomiques. A cette échelle de la matière (échelle nanométrique), c'est la physique quantique qui dicte ses lois et on se tourne vers l'exploitation du spin au lieu de la charge comme c'est le cas de l'électronique.

La figure I.1, est un schéma illustrant le mécanisme général de la magnétorésistance géante dans des structures multicouches ferromagnétiques alternant deux couches F_1 et F_2 séparées par une couche non magnétique d'épaisseur inférieure au libre parcours moyen des électrons.

À gauche, dans la configuration magnétique antiparallèle (AP) figure I.1(a), les électrons circulent plus facilement quand leur aimantation pointe dans le même sens que l'aimantation des couches. Dans ces conditions, les électrons sont tous bloqués au début ou à la fin et la résistance de la bicouche est donc grande figure I.1(b) Quand on applique un champ magnétique externe, on inverse l'aimantation d'une couche et on tombe dans ces conditions sur la configuration magnétique parallèle (P) figure I.1(a). Dans ce cas-là, la moitié des électrons ne sont plus bloqués et la résistance est bien plus faible.

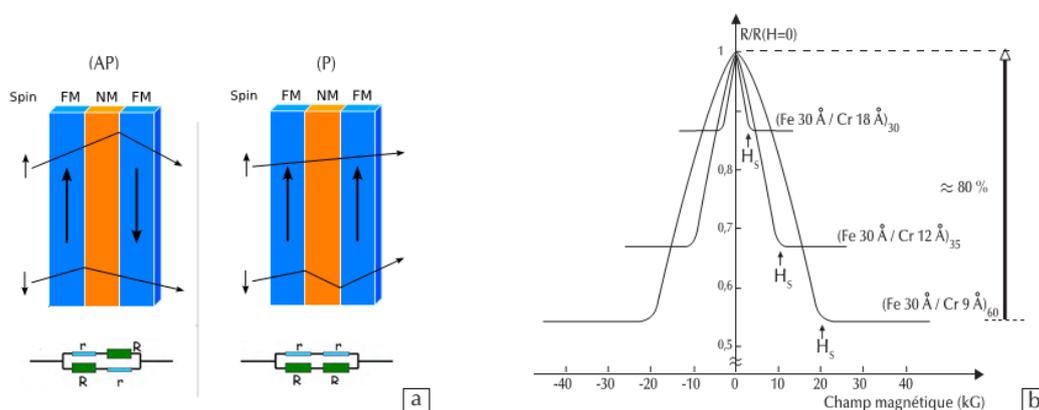


Figure I.1 : (a) Schéma du mécanisme de la GMR et (b) Premières observations de la magnétorésistance géante à Orsay sur des multicouches Fe/Cr(001) [6].

En résumé, la GMR représente la différence relative en pourcentage entre les valeurs mesurées des résistances selon les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle, elle fut nommée « géante » car elle peut atteindre des valeurs importantes. Elle a la forme suivante :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (I.1)$$

Où R_P et R_{AP} sont les résistances équivalentes du système dans les configurations parallèle et antiparallèle respectivement :

$$R_P = \frac{2R.r}{R+r} \quad (I.2)$$

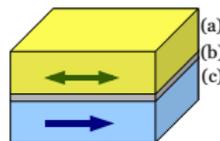
$$R_{AP} = \frac{R+r}{2} \quad (I.3)$$

Cette découverte, couronnée par un prix Nobel de physique en octobre 2007 [11,12], a attiré l'attention, aussi bien sur les possibilités d'applications que sur l'intérêt fondamental d'expériences de transport électronique exploitant le spin.

Ensuite, beaucoup d'efforts ont été consentis en matière de recherches expérimentales et théoriques pour l'exploitation de la GMR, dans le domaine de la spintronique et la plus connue de ses applications concerne les têtes de lecture des disques dur d'ordinateurs [13,14].

I.4 La magnéto-résistance tunnel TMR

La magnéto-résistance à effet tunnel est aussi dans des multicouches de type F1/NM/F2 ressemblant à celle de la GMR sauf que cette fois-ci on a deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche d'un matériau isolant (d'épaisseur de l'ordre du nanomètre) constituant une barrière d'énergie pour les électrons de conduction figure I.2. Dans ce cas, le passage du courant entre les deux électrodes ferromagnétiques se fait par effet tunnel.



*Couche (a) : couche ferromagnétique « libre »
Couche (b) : barrière tunnel isolante
Couche (c) : couche ferromagnétique « piégée »*

Figure I.2 : Empilement simple d'une jonction tunnel magnétique.

Dans le modèle de la TMR, la probabilité de transmission des électrons à travers la barrière isolante dépend de l'angle formé par le moment de spin des électrons et l'aimantation de l'électrode qui reçoit les électrons ayant traversé la barrière. De ce fait, quand on applique entre les deux électrodes de la jonction une tension électrique, le courant à travers celle-ci va dépendre de l'angle entre les aimantations des deux électrodes. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975, par le Français, Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium [15]. D'après la figure I.3, la magnétorésistance tunnel est définie comme la variation relative de la résistance du système parallèle (PR) et du système antiparallèle (AP) des aimantations.

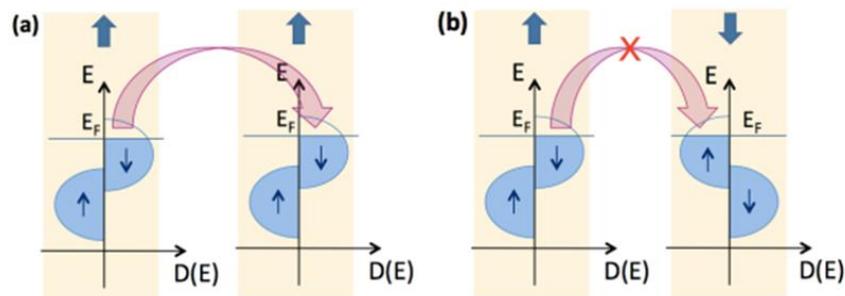


Figure I.3 : (a) Jonction tunnel magnétique dans la configuration parallèle, les états disponibles au niveau de Fermi dans la première électrode trouvent des états disponibles dans la seconde électrode (b) Jonction tunnel magnétique dans la configuration antiparallèle, les électrons présents à l'énergie de Fermi ne trouvent pas d'états disponibles pour les accueillir.

- Dans la configuration parallèle : les électrons up et down au niveau de Fermi vont trouver la même densité d'états de l'autre côté de la barrière tunnel. Le courant tunnel est donc important.
- Dans la configuration antiparallèle : les électrons up auront une densité plus importante alors que les électrons down auront une densité plus faible. Il en résulte un courant tunnel plus faible.

On peut écrire alors la TMR :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (I.4)$$

P_1 et P_2 sont les polarisations des électrodes 1 et 2. Cette formule s'applique si les deux électrodes ferromagnétiques possèdent la même polarisation de spin P .

Mais l'intérêt pour les jonctions tunnel n'a vraiment pas connu d'essor qu'après les travaux expérimentaux de l'équipes de Jagadeesh Moodera en 1995, effectués sur des jonctions amorphes à base d'alumine [8] réalisées à température ambiante et qui présentent des amplitudes de magnétorésistance trois fois supérieures à la GMR, de l'ordre de 30 % à 70 % .

Le phénomène de la jonction tunnel suscite un intérêt considérable du point de vue fondamental et applications notamment pour le stockage de l'information, les composants logiques ou les capteurs magnétiques.

I.5 Développements applicatifs de l'électronique de spin

Dès la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance à effet tunnel (TMR), le transfert de l'électronique de spin vers les applications a été très rapide. Dans cette partie, on donnera un aperçu sur les développements applicatifs de la spintronique dans plusieurs domaines.

I.5.1 Têtes de lecteur de disques durs d'ordinateurs

Un disque dure figure I.4 est composé d'un disque métallique qui peut tourner jusque à 15 mille Tours par minute et d'une tête de lecture/écriture fixée au bout d'un bras. Le disque métallique recouvert d'une très fine couche magnétique est un alliage de cobalt dans lequel chaque grain représente un minuscule aimant.

En mode écriture, le courant qui parcourt la bobine crée un champ magnétique qui polarise tout une zone de grain. Chaque zone matérialise un bit¹ d'information 0 ou 1 selon le sens du courant qui traduit le langage binaire de l'ordinateur.

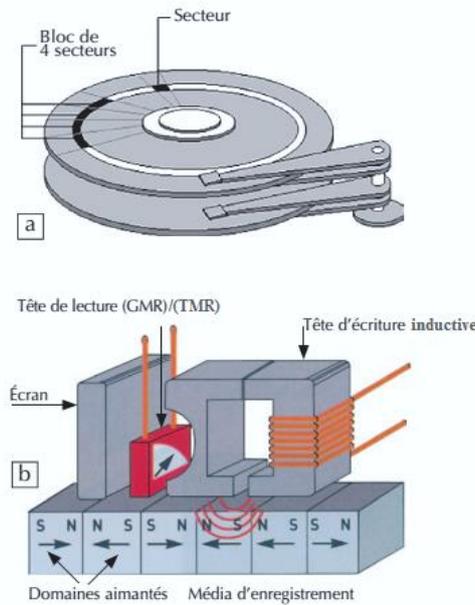


Figure I.4 : (a) Schéma de principe d'un disque dur et (b) d'une tête de lecture/écriture magnéto résistive.

En 1997, les disques durs ont été équipés d'une double tête (figure I.5), la tête d'écriture inductive classique et la tête de lecture contenant un capteur qui intègre soit un élément GMR soit un élément TMR, donc basé sur le phénomène de magnétorésistance. Ces têtes sont indépendantes dans leur fonctionnement, mais collées l'une à l'autre et fabriquées simultanément sur le même substrat qui forme le patin de vol. La tête GMR/TMR permet de détecter un fin champ magnétique généré par une centaine de grains de cobalt seulement.

¹Un bit c'est une unité élémentaire d'information électrique pouvant prendre deux valeurs : 0 (il n'y a pas de courant), ou 1 (il y a du courant)

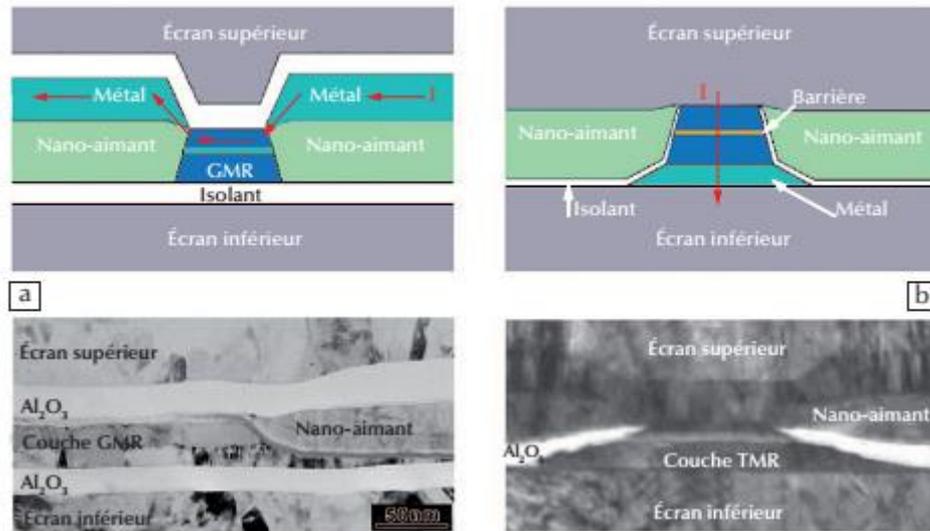


Figure I.5 : (a) Schéma et photo d'une tête GMR et (b) d'une tête TMR. Le courant de lecture (I) est indiqué par des flèches rouges.

Le premier disque dur commercialisé par IBM en 1956, est constitué de 50 disques de 61 cm de diamètre, il peut stocker 5 millions d'octets (=5 Mo ; un octet =8bits), pour un poids dépassant la tonne. Aujourd'hui, plus de 300.000 milliards d'octets (300.000 Go) de données peuvent être accumulées sur cette même surface et la quasi-totalité des têtes de lecture pour disques durs utilise la GMR/TMR, permettant des densités de plus de 20 milliards de bits (gigabits) par centimètre carré de disque : l'équivalent d'environ 2500 romans par centimètre carré. Plus de 600 millions d'ordinateurs équipés de telles têtes de lecture sont produits chaque année.

I.5.2 Les capteurs de champ magnétique

Les capteurs magnétiques constituent un domaine où l'électronique de spin a permis d'apporter une nouvelle richesse, en amenant la possibilité d'une grande sensibilité sur une petite échelle spatiale basé sur le phénomène de la GMR ou TMR. Ils sont implantés dans un très grand nombre d'objets technologiques qui nous entourent : dans un réfrigérateur, une machine à laver et même certaines chaussures de sport.

Les capteurs de champ magnétique ont de nombreuses applications : lecture de disque dur, contrôle de positionnement dans l'espace, codage de position et d'angle, mesure de courant électrique sans contact, imagerie magnétique, contrôle non destructif, imagerie médicale, ils permettent en effet de détecter et mesurer un champ magnétique créé par un objet magnétique (aimant ou bobine) ou par un courant électrique (à travers son champ magnétique rayonné).

Il y a environ une quinzaine de types de capteurs magnétiques. Certains sont des capteurs de champ (c'est-à-dire des capteurs mesurant directement la valeur du champ magnétique selon un ou plusieurs axes), d'autres, des capteurs de flux (c'est-à-dire mesurant l'intégrale du champ passant à travers une surface).

Actuellement, la plupart des entreprises dominant le marché se sont lancées dans ce développement, et il est probable que dans un proche avenir les capteurs magnétiques basés sur l'électronique de spin auront une place prépondérante dans cet ensemble.

I.5.3 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)

De nombreuses recherches ont été menées pour trouver une mémoire à l'état solide qui pourrait concurrencer les mémoires mécaniques telles que les disques durs.

Les mémoires magnétiques à accès aléatoire sont un nouveau type de mémoire informatique à priori très rapides non volatiles et avec une endurance quasi infinie. Dans cette mémoire, les données sont stockées sous forme d'aimantation sur des nœuds d'un réseau plans bidimensionnel à l'état solide (une architecture matricielle). Comme nous allons le voir, ces lignes servent à la fois à lire le bit et à l'écrire. La figure I.6, représente une vue schématique de cette matrice mémoire.

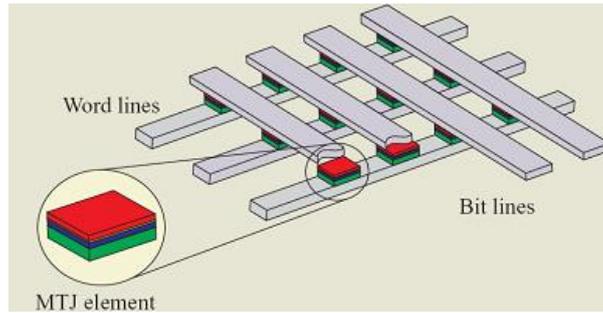


Figure I.6 : Architecture cross point pour une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [16].

Le principe de fonctionnement du MRAM est simple, comme on le voit dans la figure I.7, il y a un maillage de lignes électriques où à chaque intersection se trouve une jonction magnétique tunnel qui forme un bit. Ce bit est lu par effet TMR et il est écrit par le champ magnétique induit par un courant placé à proximité sur le "bit line". Plus la TMR de la jonction tunnel magnétique est importante, plus les deux niveaux de résistance seront séparés, et donc mieux les bits "0" ou "1" seront définis.

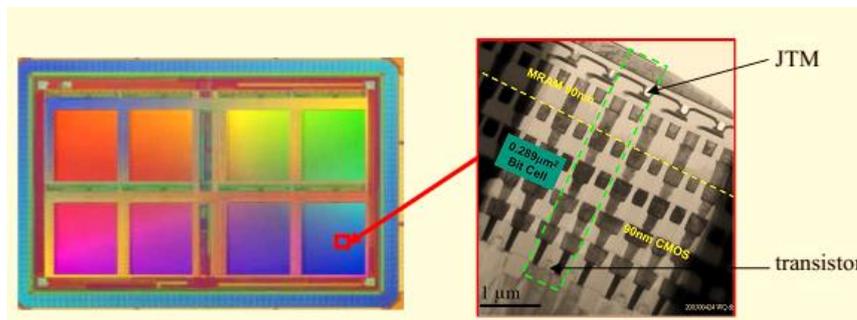


Figure I.7 : MRAM 4 Mb commercialisée par Freescale depuis juillet 2006 avec vue agrandie d'une cellule simple [17].

En pratique, une TMR de l'ordre de 100 % assure la bonne discrimination de ces niveaux et ces mémoires, en cours de développement, combine de nombreux avantages potentiels : vitesse, endurance et non volatilité. Ce concept de mémoire, mis sur le marché en 2006 par Freescale, est en plein essor.

I.6 Les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS comme une nouvelle classe des matériaux pour l'électronique de Spin

Après la découverte de la GMR et de la TMR [6,7], la conception et la fabrication de nouveaux matériaux ont été accélérées et ont fait l'objet de beaucoup de recherches aussi bien sur le plan théorique (fondamental) que sur le plan application.

Néanmoins, la problématique de l'injection d'électrons avec une direction de spin contrôlée dans l'électronique traditionnelle a poussé au développement futur de la discipline à travers la fabrication de structures et de composants hybrides, associant métaux magnétiques et semi-conducteurs. En effet, depuis près de quatre décennies, les méthodes connues pour générer un déséquilibre entre les populations de porteurs de spin minoritaire et majoritaire dans un semi-conducteur sont l'injection par pompage optique et l'injection électrique.

La technique de pompage optique utilise une lumière polarisée circulairement pour exciter les électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction, c'est une méthode de polarisation des porteurs dans un semi-conducteur, antérieure aux développements récents de la spintronique. Cependant, l'injection optique a rencontré un obstacle fondamental pour créer des dispositifs efficaces industrialisables.

La technique de l'injection électrique se présente comme la solution la plus appropriée dans laquelle on utilise le courant d'un matériau fortement polarisé dans un semi-conducteur à l'aide d'une jonction métal ferromagnétique/semi-conducteur (MF/SC), et le résultat souhaité est que ce courant doit conserver sa polarisation lorsqu'il traverse le semi-conducteur; c'est le cas des composés légèrement dopés par des ions d'éléments de transition. Dans ce contexte, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [17,18] répondent bien à ce besoin et possèdent les caractéristiques souhaitées.

Les recherches actuelles sur les semi-conducteurs magnétiques dilués portent sur deux axes :

- D'une part, une grande valeur de la température de Curie pour améliorer la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant carrément des matériaux plus favorables pour permettre leur utilisation dans des conditions normales de température (température ambiante).
- D'autre part, fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

En effet, le comportement semi-conducteur dans les matériaux ferromagnétiques a été découvert dans les années 60. On peut citer les chalcogénures d'euporium [19-21] comme le EuO ($T_c = 69$ K) et EuS ($T_c = 16,5$ K) et les semi-conducteurs de type spinelle [22-25] comme le $CdCr_2S_4$ ($T_c=84$ K), $HgCr_2Se_4$ ($T_c=106$ K) et $CdCr_2Se_4$ ($T_c=130$ K).

Ces matériaux sont caractérisés par une forte concentration d'atomes magnétiques et sont appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors) ; ces éléments magnétiques forment un réseau périodique figure I.8 (A), donc une structure cristalline très différente de celle des semi-conducteurs « traditionnels » tels que Si et GaAs ; de plus, leur température de Curie est très basse, inférieure à 200 K , et par conséquent, leurs applications dans les technologies semi-conductrices modernes sont limitées.

Pour pallier à cette contrainte, dans les années 70 et au début des années 80, le groupe de Robert Galazka [26,27] a réalisé les premiers DMS, plus proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique par l'introduction du manganèse (Mn), comme impureté magnétique, dans la matrice d'un semi-conducteur hôte de la famille II-VI. Dans ce type de matériaux, l'élément magnétique vient en substitution du cation de l'hôte semi-conducteur figure I.8 (B), et présente des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques.

Le premier composé étudié dans la famille des semi-conducteurs de type III-V fut l'arséniure d'indium (InAs), dopé au Mn sous forme de couche mince [28]. Le groupe de H. Ohno a rapporté en 1989 l'existence d'une phase homogène d' $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique [28], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [29].

Les travaux de recherche publiés sur ces matériaux ont conduit à d'autres recherches sur les semi-conducteurs du groupe III-V mais la température de curie reste toujours la limitation majeure de ces DMS.

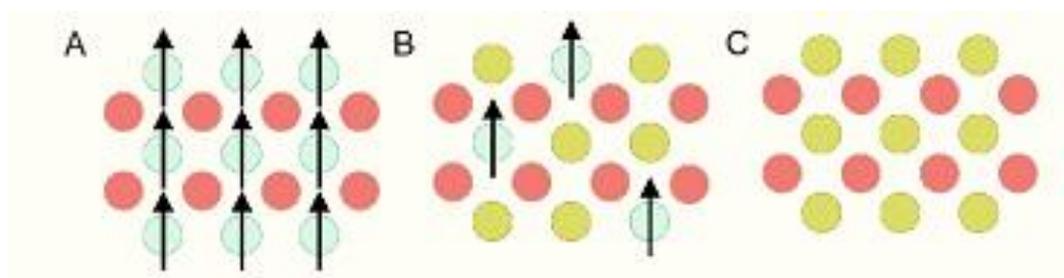


Figure I.8 : Classifications des semi-conducteurs : **(A)** Semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS) : les éléments magnétiques forment un sous-réseau de semi-conducteurs. **(B)** Semi-conducteurs magnétiques dilués : les atomes magnétiques sont aléatoirement positionnés dans le réseau du semi-conducteur hôte. **(C)** Semi-conducteurs non magnétiques, dans ce cas, le matériau est un semi-conducteur binaire (d'après Ohno) [28,29].

Nous pouvons distinguer différents types de semi-conducteurs magnétiques dilués selon la matrice semi-conductrice hôte avant le dopage par une impureté magnétique ; et comme nous l'avons dit précédemment, les DMS à base des semi-conducteurs II-VI [27] étaient les premiers étudiés par rapport aux DMS des groupes III-V, IV et II-VI-VI₂ récemment étudiés.

La famille des semi-conducteurs magnétiques dilués de la colonne IV est généralement compatible avec les technologies actuelles de la microélectronique mais jusqu'à présent elle a fait objet de peu d'études. Ces

matériaux sont composés d'un seul type d'atomes (Si et Ge) dopés par exemple au Cr, Mn, Ni. On peut noter que les premiers résultats concluants sur des films de GeMn remontent à 2002 [30] ; ces résultats ont montré une relation directe entre la concentration en Mn et la température de Curie (qui varie entre 25 K et 116 K) dans des films minces déposés par épitaxie par jet moléculaire.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de la famille IV-VI sont des semi-conducteurs composites fabriqués à partir d'un ou de plusieurs éléments de la colonne IV du tableau périodique des éléments et d'un ou de plusieurs éléments de la colonne VI, ils présentent une très grande densité de porteurs suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. Toutefois, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux de l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

La famille des DMS à base des semi-conducteurs II-VI-VI₂ (appelés aussi les chalcopyrites) a l'avantage de donner des températures de Curie supérieures à 300 K, mais ces composés sont difficiles à incorporer dans les structures IV ou III-V et ne sont pas de bons candidats pour la réalisation de dispositifs en raison de la difficulté de leur élaboration. Cependant, seulement des résultats pour les matériaux massifs ($Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ et $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$) ont été rapportés (T_c 310 K) [31,32].

Comme on l'a vu, les premiers travaux ont porté sur les semi-conducteurs II-VI, la recherche s'est ensuite orientée vers les semi-conducteurs III-V.

En effet, dans les semi-conducteurs II-VI le dopage avec les métaux de transition a montré de bonnes propriétés de solubilité, à cause de la valence identique entre les éléments de la colonne II et les métaux de transition où, en effet, la solubilité atteint les 80 % [33]. Ces mêmes valeurs de solubilité ont même été prédites pour le manganèse dans les composés ZnTe et CdTe (Mn

remplaçant alors Zn et Cd), comparativement aux semi-conducteurs III-V (GaAs, InAs, GaN, AlN,...), dans lesquels les valeurs de solubilité des métaux de transition sont beaucoup plus faibles, ce qui donne des difficultés à obtenir des matériaux suffisamment concentrés pour avoir des propriétés magnétiques intéressantes. Cependant, même si ces prédictions théoriques ont été confirmées expérimentalement, les propriétés magnétiques de ces matériaux étaient en deca des aspirations des chercheurs.

Néanmoins, ils possèdent de nombreux avantages : ils possèdent des structures cristallographiques compatibles avec des dispositifs existants comme le GaAs, et ils sont efficaces dans la polarisation et l'injection de spins, ils sont caractérisés par des durées de vie plus importantes (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres. Bien évidemment, ils ont des propriétés magnétiques et présentent une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante.

I.6.1 Les applications des semi-conducteurs magnétiques dilués

L'utilisation des semi-conducteurs dans l'électronique de spin a favorisé une intense recherche qui donnera certainement une nouvelle génération de composants électroniques. Tout d'abord, un des avantages de la spintronique (dans les semi-conducteurs) est le temps de vie du spin qui est plus long que dans les métaux, et donc l'information de spin peut se propager sur des distances plus grandes.

Ainsi, l'intégration du spin dans les semi-conducteurs favorisera un vaste champ de dispositifs très efficaces, et constitue un nouveau défi. Parmi ces dispositifs les plus célèbres le Transistor à effet de Champ de Spin (Spin-FET) et le transistor de Spin à base de Diodes électroluminescentes « Spin Light Emitting Diode » (Spin-LED).

I.6.1.1 Le transistor à effet de champ de spin (Spin-FET)

Le transistor à effet de champ (Spin-FET) est un futur dispositif de spintronique semi-conducteur doté de performances meilleures par rapport à celle obtenue avec la technologie actuelle des transistors.

Un schéma illustratif du Spin-FET est représenté sur la figure I.9. Ce transistor est composé de deux contacts ferromagnétiques (source et drain), qui prennent en sandwich la région semi-conductrice, les contacts ferromagnétiques contiennent principalement des électrons polarisés en spin et jouent le rôle de polariseur et d'analyseur comme décrit en 1990 par les deux chercheurs américains Datta et Das [34].

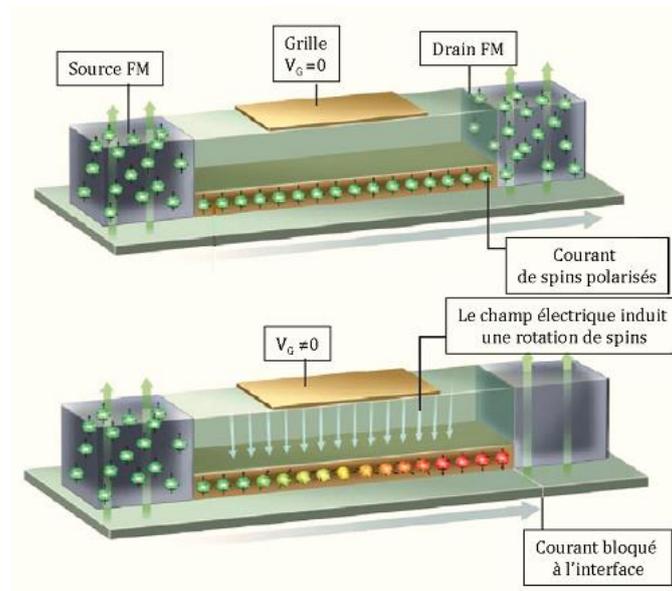


Figure I.9 : Schéma de fonctionnement d'un transistor Spin-FET.

Le contact de source ferromagnétique injecte des électrons polarisés en spin dans la région semi-conductrice (Si, GaAs, ...etc). En raison de l'interaction spin-orbite non nulle, le spin de l'électron se propage dans le canal. Au contact du drain, seulement les électrons avec le spin aligné à l'aimantation du drain peuvent facilement quitter le canal et contribuer au courant. Ainsi, le courant total à travers le dispositif dépend de l'angle relatif entre la direction d'aimantation du contact de drain et la polarisation de spin électronique à

l'extrémité du canal semi-conducteur. Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. La modulation du courant est obtenue en accordant la force de l'interaction spin-orbite dans la région semi-conductrice et donc le degré de précession de spin.

I.6.1.2 Le transistor de Spin à base de Diode électroluminescente « Spin Light Emitting Diode » (Spin-LED)

Les sources lumineuses à polarisation de spin constituent une nouvelle classe de dispositifs dans lesquels la recombinaison radiative de porteurs polarisés en spin entraîne une luminescence présentant une polarisation circulaire nette. Le transistor de Spin à base de Diode électroluminescente est un composant électronique qui permet de produire de la lumière quand il est parcouru par un courant électrique, il est constitué d'un semi-conducteur photoémissif dont les caractéristiques électriques correspondent à celles d'une diode. La mesure de la polarisation circulaire de la lumière émise par la spin-LED renseigne directement sur la polarisation en spin des électrons injectés dans le semi-conducteur.

Dans un tel dispositif (figure I.10), la première couche de GaAs (substrat) est dopée n, sur laquelle est déposée par épitaxie une autre couche de GaAs dopée n, les trois couches suivantes GaAs-InGaAs-GaAs ne sont pas dopées, la dernière couche est constituée du DMS GaAs : Mn dopé p.

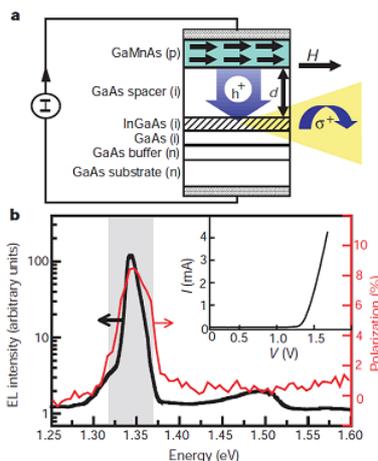


Figure I.10 : Fonctionnement d'une diode Spin-LED basée sur le GaAs. **(a)** Schéma d'une Spin-LED basée sur du GaAs multicouche. **(b)** Courbe de l'intensité électro lumineuse émise par la Spin-LED avec $T = 6$ K et $H = 1000$ Oe, la distance d sur le schéma vaut 20 nm [35].

Notons que le courant de spin-polarisé est transporté dans la couche non magnétique GaAs au puit quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement.

La production en grande série de Spin-LED vient seulement de commencer, par exemple dans la référence [36], l'injecteur CoFe/MgO était déposé sur une diode photoluminescente (LED) à base de puits quantiques GaAs/AlGaAs/GaAs et aussi d'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [37].

I.7 Les demi-métaux dans les DMS et leur intérêt pour l'électronique de spin.

Récemment, plusieurs nouveaux matériaux magnétiques ont été découverts comme les demi-métaux ferromagnétiques. Ce caractère a été présenté pour

la première fois par de Groot et al [38] en 1983 quand ils ont étudié la structure de bande des alliages semi-Heusler NiMnSb et PtMnSb.

La propriété exceptionnelle d'un demi-métal est qu'il est semi-conducteur pour une orientation du spin et métal pour la seconde. Il a une polarisation de spin égale à 100 % au niveau de fermi (E_F) ($P=1$), voir figure I.11.

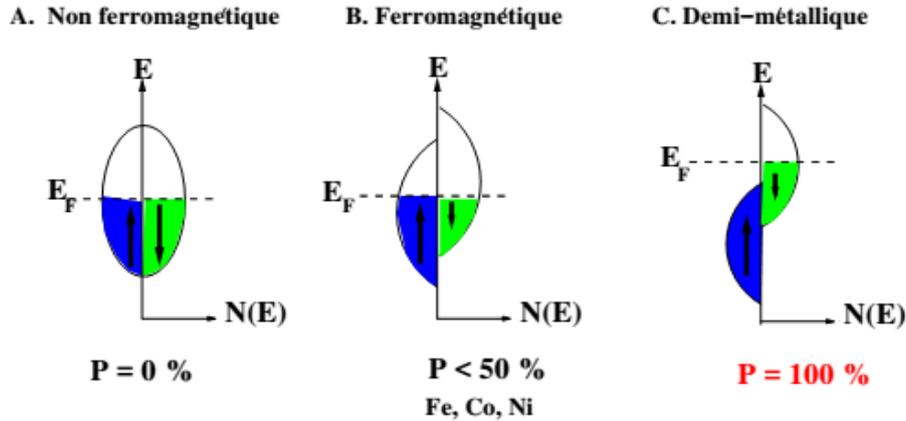


Figure I.11 : (A) Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau-demi métallique.

La polarisation en spin d'un système est définie par l'équation (I.5)

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (I.5)$$

$N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont les densités d'états au niveau de fermi pour les deux directions de spins up et down respectivement.

Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes '3d' du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes '4s', qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées ; des électrons « up » ou « down » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes '3d' et '4s' pour que le niveau de Fermi ne se trouve

plus dans la bande '4s'. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique.

Depuis l'étude de Groot et al [38], d'autres demi-métaux ont été prédits dans d'autres structures, tels que le graphène [39], les oxydes métalliques Fe_3O_4 [40], CrO_2 [41, 42], les demi-Heusler Co_2MnSi [43], Co_2FeSi [44], les alliages pérovskites $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [45], Sr_2FeMoO_6 [46] et différents semi-conducteurs binaires dopés avec des impuretés magnétiques dans la phase rock-salt [47] et aussi dans la phase zinc-blende [48].

D'une manière plus claire, les demi-métaux ferromagnétiques peuvent répondre aux trois grands défis technologiques dans le domaine de l'électronique de spin.

On commence avec le défi de la magnétorésistance (MR) qui est un effet principal dans la spintronique et concerne la variation de la résistance électrique d'un conducteur sous l'application d'un champ magnétique. Aujourd'hui, des valeurs très élevées de MR sont hautement recherchées pour le développement des dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques (MRAM). Il existe plusieurs types de MR mais les plus utilisées sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'effet GMR, observé dans les systèmes de multicouches qui sont composées alternativement d'une couche magnétique et d'une couche métallique non-magnétique, est utilisé généralement dans les capteurs magnétiques et dans les têtes de lecture des disques durs. Un autre effet de magnétorésistance similaire à la GMR, est la TMR qui a été observé dans les structures type jonctions magnétiques tunnel (MTJ : magnetic tunnel junctions) obtenues en remplaçant la couche séparatrice dans les structures GMR par une fine couche isolante (barrière) comme Al_2O_3 , MgO . Ce taux de MR est proportionnel à la polarisation en spin, P, des électrodes selon le modèle de Jullière d'où la nécessité d'utiliser des électrodes demi métalliques.

L'application principale de la TMR se situe dans la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM : magnetic random access memory).

L'autre défi de ce domaine concerne l'injection d'un courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un autre matériau semi-conducteur où la désadaptation de résistance entre ces deux matériaux constitue l'obstacle majeur pour cette injection. Il existe deux solutions pour obtenir une injection efficace de spin dans les semi-conducteurs. La première est d'utiliser un semi-conducteur magnétique à la place d'un ferromagnétique. Cependant, la température de ces semi-conducteurs ferromagnétiques comme GaMnAs reste largement au-dessous de la température du Curie. La deuxième solution consiste à utiliser un matériau ferromagnétique ayant une forte polarisation en spin à la température ambiante tel qu'un demi-métal.

Le troisième et dernier défi important est le transfert de spin (STT : spin transfer torque) permettant le contrôle et la manipulation de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique nanométrique par un courant polarisé en spin. Depuis la découverte du phénomène STT en 1996, un intérêt considérable a été prêté au développement des dispositifs à base de STT tels que les MRAM ou les oscillateurs hyperfréquences. En effet, écrire une information dans les mémoires magnétiques en utilisant un courant polarisé en spin simplifiera leur architecture et réduira leur consommation électrique. Cependant, pour être plus compétitif et pour augmenter plus significativement la densité de stockage des mémoires et la vitesse de retournement de l'aimantation, la densité de courant doit être réduite d'avantage. Cette densité de courant est proportionnelle au coefficient d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin des matériaux utilisés. L'utilisation de certains semi-conducteurs magnétiques dilués pourrait réduire significativement cette densité de courant.

I.8 Les interactions entre les porteurs localisés et délocalisés dans les DMS

Pour déterminer l'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, la compréhension des interactions magnétiques est bien évidemment nécessaire. Ces interactions sont principalement dues à la coexistence de deux aspects électroniques : une contenant des électrons présents dans la bande de valence ou dans la bande de conduction, et des électrons d'impuretés magnétiques portant un moment magnétique.

Parmi les interactions qui dominent les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués, nous notons : les interactions entre les électrons de type 'd' des ions magnétiques et les porteurs délocalisés.

Les interactions 's-d' et 'p-d' viennent de la présence de deux systèmes électroniques, un système de spin lié aux électrons 's-p' des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur, l'autre système lié aux électrons '3d' des ions magnétiques de l'élément de transition.

L'Hamiltonien de Heisenberg qui décrit l'échange 'sp-d' est le suivant [49] :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) S_i \sigma \quad (\text{I.6})$$

Où :

- S_i est le spin des ions magnétiques (en position R_i).
- σ est le spin des porteurs délocalisés (en position r).
- J_{sp-d} : l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons des ions magnétiques.

Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin S_i par sa moyenne $\langle S \rangle$, c'est l'approximation du champ moyen. Donc, l'hamiltonien

d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés dans la bande de conduction et dans la bande de valence peut s'écrire comme suit :

$$H_{sd} = -xN_0\alpha\langle S \rangle\sigma \quad (\text{I.7})$$

$$H_{pd} = -xN_0\beta\langle S \rangle\sigma \quad (\text{I.8})$$

Où :

- N_0 est la concentration volumique des sites cationiques.
- α l'intégrale de recouvrement entre les orbitales 's' et 'd'.
- β l'intégrale de recouvrement des orbitales 'p' et 'd'.

I.9 L'état de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques dilués II_A-VI_B à base de MgSe.

La recherche des matériaux multifonctions, à propriétés étendues pour une application variée avec une efficacité optimale, fût l'objectif de la communauté scientifique. Pour améliorer l'efficacité des différents dispositifs magnéto résistifs, de nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur les matériaux ferromagnétiques, et particulièrement sur les semi-conducteurs magnétiques dilués.

Depuis des années, les composés II_B – VI_B et II_A – VI_B dopés par un élément de transition ont été largement étudiés. Les propriétés magnétiques très particulières, dues à l'addition d'impuretés, apparaissent du fait que les états '3d' d'impuretés sont partiellement remplis. Les états 's-p' des binaires II_B – VI_B et II_A – VI_B s'hybrident fortement avec les états '3d' de l'ion magnétique pour donner naissance à des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes au plan technologique.

Dans ce contexte, les alcalo-chalcogénures des groupes II_A-VI_B (II_A = Be, Mg, Ca, Sr et Ba, VI_B = O, S, Se et Te), ont suscité un intérêt technologique considérable, en raison de leurs propriétés physiques importantes ; ils sont

caractérisés par une large bande interdite (Gap) et présentent également les propriétés des semi-conducteurs, ils sont aussi sélectionnés comme matériaux prometteurs dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques fonctionnant sur de larges régions spectrales [50].

En particulier, les chalcogénures de magnésium MgX ($X=S, Se, et Te$), sont un bon choix pour les revêtements protecteurs en raison de leur dureté, de leur point de fusion élevé, de leur conductivité thermique élevée et de leur module de compressibilité [51-53].

Plus précisément, le sélénium de magnésium ($MgSe$) est un semi-conducteur binaire intéressant de la famille II_A-VI_B , ses applications vont de la catalyse à la microélectronique [51]. Il peut être utilisé à haute température, dans les diodes laser (LD) et les diodes électroluminescentes (DEL) à base de $ZnSe$ en tant que matériau de revêtement [51,52], et comme dopant de type n et p [54-56].

Bien que, le composé $MgSe$ présente plusieurs phases cristallines [53] : rocksalt $NaCl$ (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4), et nickel arsenide $NiAs$ (B8), il a fait au cours des dernières années, l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Sur la base des caractéristiques des composés susmentionnés, nous avons essayé de collecter les études disponibles dans la littérature qui a porté sur les effets du dopage par des métaux de transition (TM) sur les semi-conducteurs II_A-VI_B à base de $MgSe$, notant qu'il n'y a pas encore de résultats expérimentaux sur ce composé.

M.Sajjad et al [57], a étudié théoriquement avec le code WIEN2K les propriétés structurales des composés $Mg_{1-x}V_xSe/Te$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase zinc blende en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Wu-Cohen. Ce groupe de chercheurs ont confirmé le ferromagnétisme demi-métallique (HMF) dans le $MgSe$ dopé au Vanadium

avec différentes concentrations en utilisant le potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ).

Noor et al [58], via l'approche de Wu-Cohen GGA, ont exploré le caractère HMF dans le composé MgSe dopé au Cr et ont montré par l'optimisation de la variation de l'énergie en fonction du volume que ces alliages sont stables dans la phase ferromagnétique. D'autres calculs de « premier principe » réalisés avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ont mené à des résultats similaires.

Cependant, dans le cas de MgSe dopé au Ti pour une concentration fixe ($x=0.25$), la stabilité magnétique de ce composé a été vérifiée par la différence d'énergie totale (ΔE) de l'état ferromagnétique à l'énergie totale de l'état verre de spin, où la valeur négative de (ΔE) indique que la phase FM est stable. En outre, les propriétés élastiques réalisés par Q. Mahmood et al [59] ont montré que ce composé a un fort comportement ductile, en plus de l'existence du comportement demi-métallique.

W.Tanverr et al [60], ont étudié l'effet du dopage par différents éléments magnétiques tels que Fe, Co, et Ni avec une concentration fixe ($x=0.25$) sur les propriétés physiques des composés MgS/Se/Te. Les résultats des propriétés électroniques ont conclu que le MgSe dopé au Fe et au Ni présente un comportement demi-métallique tandis qu'un comportement ferromagnétique semi-conducteur a été obtenu pour le MgSe dopé au Co. Le spectre optique a montré que la lumière maximale absorbée se situe dans la région visible et dans la région UV du spectre électromagnétique. Cette caractéristique optique fait de ces composés MgXSe ($X= Fe, Co, et Ni$) des candidats potentiels pour les applications dans des dispositifs optoélectroniques et spintronique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Bardeen, W. H. Brattain, and W. Shockley, the Journal of Chemical Physics **14**, 714 (1946).
- [2] M. Atalla, D. Khang, IEEE Trans. Electron. Devices **ED-9**,507 (1992).
- [3] G. E. Moore, IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter **38**, 114 (1965).
- [4] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, Reviews of Modern Physics **76**, 323 (2004).
- [5] N.F. Mott, Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences **153**, 699 (1936).
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Physical Review Letters **61**, 2472 (1988).
- [7] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Physical Review B **39**, 4828 (1989).
- [8] J.S. Moodera, L. R. Kinder, T.M, Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett, **74**, 3273 (1995).
- [9] T. Miyazaki and N. Tezuka, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **139**, 94 (1995).
- [10] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, U. Walz, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Journal of Applied Physics **61**, 3750 (1987).
- [11] A. Fert, Reviews of Modern Physics **80**, 1517 (2008).
- [12] P. A. Grünberg, Reviews of Modern Physics **80**, 1531 (2008).
- [13] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals **3**, 1 (1988).
- [14] S.S.P. Parkin, dans Spin Dependent Transport in Magnetic nanostructures (édité par S. Maekawa et T. Shinjo, Taylor and Francis 2002, p. 237.

- [15] M. Julliere, Physics Letters A **54**, 225 (1975).
- [16] R. W. Dave, G. Steiner, J. M. Slaughter, J. J. Sun, B. Craigo, S. Pietambaram, K. Smith, G. Grynkewich, M. DeHerrera, J. Åkerman, and S. Tehrani, IEEE Transactions on Magnetics **42**, 1935 (2006).
- [17] J. Cibert et D. Ferrand, Physical Review B, **63** (8), 2001.
- [18] L. Besombes, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert, Bulletin de La Société Française de Physique **5** (2006).
- [19] L. Passell, O. W. Dietrich, and J. Als-Nielsen, Physical Review B **14**, 4897 (1976).
- [20] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, and J. H. Van Vleck, Physical Review Letters **7**, 160 (1961).
- [21] T.R. Mac Guire et al. APL (1962).
- [22] P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, and M. Robbins, Physical Review Letters **15**, 572 (1965).
- [23] H. W. Lehmann, Physical Review **163**, 488 (1967).
- [24] G. Harbeke and H. Pinch, Physical Review Letters **17**, 1090 (1966).
- [25] G. Busch, B. Magyar, and P. Wachter, Phys. Letters **23**, 438 (1966).
- [26] R. R. Galazka, in Proceedings of the 14th International Conference on the Physics of Semiconductors (ed. Wilson, B. L. H.) **133** (Institute of Physics, Bristol) (1978).
- [27] J. K. Furdyna, Journal of Applied Physics **64**, (1988).
- [28] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Physical Review Letters **68**, 2664 (1992).
- [29] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmiller, L. L. Chang, and L. Esaki, Physical Review Letters **63**, 1849 (1989).
- [30] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, Science **295**, 651 (2002).

- [31] S. Cho, S. Choi, G.-B. Cha, S. C. Hong, Y. Kim, Y.-J. Zhao, A. J. Freeman, J. B. Ketterson, B. J. Kim, Y. C. Kim, *Phys. Rev. Lett*, **88** (2002) 257203.
- [32] G. A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys*, **39** (2000) 949.
- [33] I. Hwang, H. Kim, J. E. Kim, , H. Y. Park, H. Lim, *Physical Review B*, **50**, 8849 (1994).
- [34] S. DATTA, B. DAS, *Applied Physics Letters* **56**, 667 (1990).
- [36] X. Jiang, R. Wang, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, S. R. Bank, J. S. Harris, and S. S. P. Parkin, *Physical Review Letters* **94**, 1 (2005).
- [35] Y. Ohno, I. Arata, F. Matsukura, H. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, and D. D. Awschalom, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **10**, 489 (2001).
- [37] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, and A. Petrou, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **62**, 8180 (2000).
- [38] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. V. Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* **50**, 2024 (1983).
- [39] Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
- [40] F. J. Jedema, A. T. Filip, and B. J. Van Wees, *Nature* **410**, 345 (2001).
- [41] N. E. Brener and J. M. Tyler, *Physical Review B* **61**, 582 (2000).
- [42] K. Schwarz, *Journal of Physics F: Metal Physics* **16**, L211 (1986).
- [43] I. Galanakis, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71**, (2005).
- [44] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. J. Lin, *Applied Physics Letters* **88**, 1 (2006).
- [45] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, A. Barry, J.M. D. Coey, *Science* **282** (1998) 85.

- [46] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [47] Z. Bordjiba, A. Meddour, and C. Bourouis, *Journal of Electronic Materials* **48**, 3248 (2019).
- [48] C. Bourouis, A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 1040.
- [49] S. Sanvito, P. Ordejón, and N. A. Hill, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **63**, 1 (2001).
- [50] G. Kalpana, B. Palanivel, R. M. Thomas, and M. Rajagopalan, *Physica B: Condensed Matter* **222**, 223 (1996).
- [51] R. Ali, S. Mohammad, H. Ullah, S.A. Khan, H. Uddin, M. Khan, and N.U. Khan, *Phys. B Condens. Matter.***410**, 93 (2013).
- [52] S. Duman, S. Bagci, H.M. Tutuncu and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **73**, 205201 (2006).
- [53] S. H. Mir, P. C. Jha, S. Dabhi, and P. K. Jha, *Materials Chemistry and Physics* **175**, 54 (2016).
- [54] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, and K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* **117**, 139 (1992).
- [55] M.T. Litz, K. Watanabe, M. Korn, H. Ress, U. Lunz, W. Ossau, and A. Waag, *J. Cryst. Growth* **159**, 54 (1996).
- [56] H. Elsayed, D. Olguin, A. Cantarero, and I. Hernandez Calderon, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 663 (2015).
- [57] M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, and A. Shaukat, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27**, 2327 (2014).
- [58] N. A. Noor, S. M. Alay-E-Abbas, M. U. Sohaib, S. M. Ghulam Abbas, and A. Shaukat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **374**, 164 (2015).

- [59] Q. Mahmood, S. M. Alay-e-Abbas, M. Yaseen, A. Mahmood, M. Rashid, and N. A. Noor, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29**, 1387 (2016).
- [60] A. Mahmood, Q. Mahmood, M. A. Farid, M. Yaseen, S. M. Ramay, Asif Mahmood **30**, 3481 (2017).

CHAPITRE II. CONTEXTE THEORIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

CHAPITRE II. CONTEXTE THEORIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

II.1 Mécanique quantique de la physique de la matière condensée

La détermination de la structure électronique d'un matériau passe nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) [1] d'un système à N corps dans lequel de multiples interactions peuvent avoir lieu : les interactions entre électrons, les interactions entre les électrons et les noyaux et les interactions entre noyaux. Prendre en considération toutes ces interactions rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exception du cas particulier de systèmes ne contenant qu'un seul électron et un seul noyau tel que l'atome d'hydrogène ou la molécule H_2^+ .

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

Où

- Φ est l'état propre (fonction d'onde totale de l'état fondamental à déterminer).
- H est l'hamiltonien total du système.
- E est la valeur propre de l'énergie de l'état propre.

L'expression de l'Hamiltonien H (en unités atomiques) est donnée par l'équation (II.2).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{M_i} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_i} - \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.2})$$

Où

- M et m sont respectivement les masses du noyau et de l'électron.

- Z est la charge nucléaire.
- \vec{R} et \vec{r} sont respectivement les vecteurs de position du noyau et de l'électron.

Les cinq termes de l'équation (II.2) s'écrivent :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{m_i}; \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla^2}{M_i}; \hat{V}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i,j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}; \hat{U}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

Donc l'hamiltonien peut être écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{U}_{ee} \quad (\text{II.5})$$

Les premier et deuxième termes de (II.5) sont les énergies cinétiques de l'électron et des noyaux, respectivement, les troisième et quatrième termes sont respectivement la répulsion noyaux-noyaux et l'attraction coulombienne noyaux-électrons, et le cinquième terme est la répulsion électron-électron.

Comme mentionné auparavant, l'équation de Schrödinger est trop difficile à résoudre avec cet hamiltonien et des approximations s'imposent pour résoudre les systèmes complexes.

II.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est celle de Born Oppenheimer [2] qui tient compte des différences des vitesses de déplacements des électrons et des noyaux pour raison de leurs masses. Tenant compte du fait que la masse des électrons est relativement trop faible devant celle des noyaux, il est par conséquent possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

Dans ces conditions \hat{T}_n est pris égal à zéro et \hat{V}_{nn} est une constante. Le terme \hat{V}_{ne} s'écrit alors \hat{V}_{ext} car il s'agit maintenant d'un potentiel «externe» dû aux noyaux stationnaires auxquels sont soumis les électrons.

Suite à ces nouvelles considérations, l'Hamiltonien complet prend la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad (\text{II.6})$$

Cet Hamiltonien est mieux allégé que l'original sauf que le problème du grand nombre de corps reste toujours posé d'où la persistance de la difficulté à résoudre l'équation (II.6). D'autres approximations non traitées ici, telle que celle de Hartree-Fock [3,4], ont tenté de trouver une solution à ce problème mais vainement.

II.3 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Appelée aussi l'approximation mono électronique [3,4], elle consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif, V_{eff} qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde du système à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes à un seul électron, qui sont solutions de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Le potentiel $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est donné par la somme de l'interaction électron-noyaux, \hat{V}_{ne} et d'un potentiel \hat{U}_H , dit de Hartree (ou champs moyen), qui doit tenir compte des interactions coulombiennes répulsives entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

En 1930, Fock a noté que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli, car il néglige un terme important qui est le terme d'échange ce qui suppose que les électrons sont considérés sans spin, et les solutions ne sont pas antisymétriques.

Fock a remplacé alors la fonction d'onde par un déterminant de Slater de fonctions d'onde mono électroniques, qui sont antisymétriques dans l'échange de deux électrons et le principe de Pauli ici est donc satisfait. Les équations de Hartree-Fock contiennent, en plus des termes de Hartree, un terme dit d'échange, c'est lui qui fait la différence entre les deux méthodes.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_{ne}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{U}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + U_X(\vec{r}_i) \right] \Phi(\vec{r}_i) = E_i \Phi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de HF est assez précise pour décrire les atomes et les molécules mais moins appropriée pour le système qui comprend un grand nombre d'électrons ce qui est le cas dans les solides. Une théorie plus efficace pour les solides est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une théorie mise en œuvre pour apporter des solutions au problème à plusieurs corps tout en contournant la solution qui passe par l'équation de Schrödinger basée sur un Hamiltonien dans sa forme la plus complète. Cette théorie a comme fondements les deux théorèmes (Postulats) de Hohenberg et de Kohn, établis en 1964 [5].

***Théorème I :** Il existe une relation un-à-un unique entre le potentiel externe $\vec{V}_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(\vec{r})$.*

Énoncé : La valeur d'espérance fondamentale de tout élément observable, telle que \hat{H} est une fonction unique de la densité d'électrons à l'état fondamental. Cela indique que la densité de l'état fondamental contient autant d'informations que les fonctions d'onde de l'état fondamental.

***Théorème II :** L'énergie totale de l'état fondamental $E[\rho]$ est une fonction de la densité d'état fondamental $\rho(\vec{r})$ et est de la forme :*

$$E[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{ext} | \Phi \rangle \quad (\text{II.10})$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

Où $F[\rho]$ est une fonction universelle pour tout système à plusieurs électrons, $E[\rho]$ est variationnelle au sens qu'elle est minimisée par la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} .

Enoncé : la fonctionnelle $F[\rho]$ est indépendante de toute information sur les noyaux et est donc universelle pour tout système à plusieurs électrons.

En résumé, ces théorèmes stipulent que le potentiel de tout système est uniquement défini par la densité de l'état fondamental, et l'énergie minimale totale de l'état fondamental correspond à la densité de l'état fondamental. Nous avons seulement besoin de résoudre la densité car elle contient autant d'informations que la fonction d'onde. Nous avons aussi besoin que de la fonctionnalité universelle $F[\rho]$ pour résoudre tout le problème ; malheureusement, une expression explicite pour $F[\rho]$ n'est pas connue. Kohn et Sham ont fourni une méthode pour trouver la densité de l'état fondamental pour pouvoir résoudre l'équation (II.9).

II.5 Équations de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [6] était de cartographier le véritable système d'auto-interaction pour un système auxiliaire de particules sans interaction. Cela permet d'inclure toutes les interactions dans un seul terme et simplifie les calculs. Les fonctions universelles peuvent être séparées en trois termes

$$F[\rho] = T_0 + V_H + V_{xc} \quad (\text{II.12})$$

Où

- T_0 est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction.
- V_H est le potentiel de Hartree qui est dû à l'interaction classique de Coulomb entre les électrons.
- V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation défini comme suite :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{II.13})$$

Les deux premiers termes de (II.12) sont connus exactement. Le terme échange-corrélation contient la différence entre les énergies cinétiques exactes et non interactives ainsi que les effets non classiques d'échange et de corrélation. C'est ce terme qui inclut les interactions complexes entre électrons et peut prendre différentes formes qui vont définir les approximations que nous allons voir plus loin.

L'hamiltonien d'un système s'écrit alors :

$$\hat{H}_{KS}[\rho] = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.14})$$

Le système auxiliaire est constitué de particules individuelles n'interagissant pas, de sorte que la fonction d'onde globale de l'état fondamental de ce système peut être donnée avec exactitude par un ensemble de fonctions d'onde à une seule particule.

La densité d'un tel système est construite à partir des fonctions d'onde $\varphi_i(\vec{r})$ d'une particule comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Nous pouvons, par conséquent, résoudre les équations de Schrödinger à une seule particule d'une manière simple une fois que $\hat{H}_{KS}[\rho]$ est connu:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (\text{II.16})$$

Les équations (II.14), (II.15), et (II.16) sont les équations de Kohn-Sham qui peuvent être résolues de manière itérative. D'abord, une première estimation pour la densité ρ_0 est faite et mise dans l'équation (II.14). L'Hamiltonien \widehat{H}_{KS_0} est formé et mis en équation (II.16) pour donner l'ensemble des φ_i . Finalement, les φ_i sont utilisées dans (II.15) pour donner une nouvelle densité ρ_1 .

Le cycle se poursuit jusqu'à ce qu'une densité auto cohérente finale soit trouvée. Cette densité finale est dite cohérente avec l'Hamiltonien et correspond à la densité de l'état fondamental du système réel. Un schéma décrivant les principes de la DFT est donné par la figure II.1.

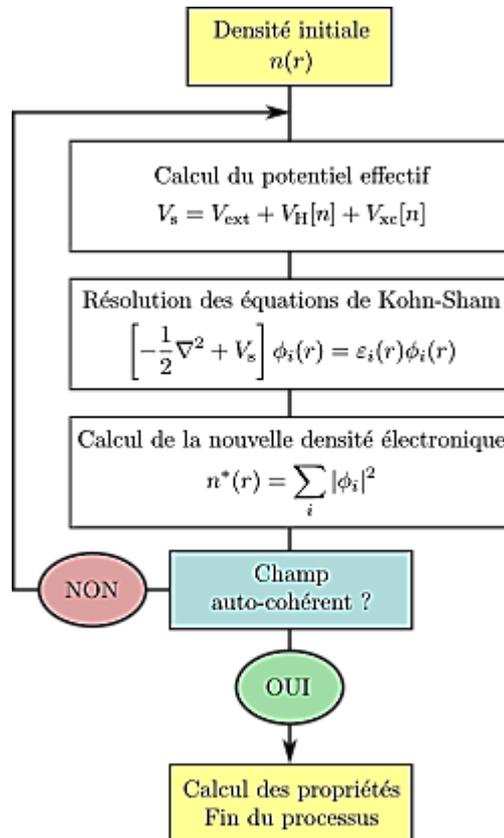


Figure II.1 : Les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Jusqu'ici, l'approche de Kohn-Sham est exacte, par comparaison avec l'approximation de Born-Oppenheimer. La structure électronique de la plupart des matériaux pourrait être résolue très précisément si le terme

d'échange-corrélation était connu avec précision. Le problème à ce stade est que nous ne connaissons pas encore le terme de d'échange-corrélation, en particulier celui qui modélise avec précision les systèmes qui contiennent les orbitales atomiques 'd'.

II.6 Les fonctions d'échange et de corrélation.

La détermination de la fonction d'échange-corrélation (désignée par XC) est la chose la plus importante à savoir pour l'applicabilité de la DFT.

Il existe de nombreuses fonctions différentes, selon les systèmes et les propriétés étudiées. Chaque fonction est valable dans des conditions particulières et possède ses avantages et des inconvénients ; elle à une forme générale qui est la suivante.

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

Où

- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie totale
- $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est la densité d'énergie.

Différentes fonctions peuvent être caractérisées par la façon dont elles échantillonnent la densité entourant chaque électron afin de construire $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$.

Le résultat simple pour la densité d'énergie XC est :

$$\varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.18})$$

Lorsqu'il est inséré dans (II.17), on obtient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.19})$$

Tout simplement, si $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ est connue, l'ensemble du problème de plusieurs corps serait résolu. L'attention est maintenant tournée vers une discussion sur les fonctionnalités de XC.

II.6.1 Approximation de densité locale (LDA)

La fonction la plus élémentaire est l'approximation de la densité locale (LDA) proposée par Hohenberg et Kohn La densité d'énergie XC est approximée comme celle d'un gaz d'électrons homogène de même densité que le système réel, $\varepsilon_{xc}^{HOM}[\rho(\vec{r})]$ [7].

L'énergie d'échange-corrélation donnée par la LDA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{HOM}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

ε_{xc}^{HOM} pour le gaz d'électrons homogène est connue numériquement, c'est une hypothèse de départ raisonnable et la LDA fonctionne relativement bien pour les systèmes dont la densité varie lentement. La prochaine étape dans l'avancement de la fonction énergie XC consistera à incorporer le gradient de la densité.

II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans cette approximation GGA, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée en fonction de la densité électronique et de son gradient. Le gradient de la densité peut être incorporé comme un facteur d'amélioration qui modifie ε_{xc}^{HOM} . La forme générale peut être écrite comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{HOM}[\rho(\vec{r})] F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

En général, les approximations GGA et LDA fonctionnent très bien pour de nombreux systèmes. Cependant, elles ne parviennent pas à bien prédire certaines propriétés électroniques tel que le gap énergétique qui est sous estimé, surtout quand il s'agit de systèmes hautement corrélés.

II.6.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Comme mentionné, la LDA et la GGA sous-estiment le gap énergétique. Becke et Johnson [8] ont développé une méthode basée sur la méthode du potentiel optimisé (OPE) qui est une méthode très exigeante en calcul mais qui améliore considérablement la valeur du gap énergétique.

La corrélation GGA ou LDA est utilisée conjointement avec l'échange BJ. Tran et Blaha [9,10] ont modifié la fonction BJ (MBJ), ce qui a encore amélioré les gaps énergétiques ; c'est cette forme qui est utilisée dans cette recherche.

Le potentiel mBJ peut être défini comme :

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

Où :

- $\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité électronique.
- $t_{\sigma} = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$ est la densité d'énergie cinétique.
- $v_{x,\sigma}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR).
- c est un paramètre dépendant du système, avec $c=1$ correspondant au potentiel original de Beck-Jonson.

Pour les matériaux cristallins, Tran et Blaha proposent de déterminer c par la relation empirique suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Où :

- V_{cell} est le volume unitaire de la cellule.

- $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ sont des paramètres ajustés en fonction de valeurs expérimentales.

II.7 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La solution de l'équation de Schrödinger avec un potentiel nul est une onde plane. Les électrons éloignés des noyaux se comportent comme des particules libres et peuvent être représentés par des ondes planes. Les électrons proches du noyau (niveaux de cœur) se comportent comme dans un atome libre et, par conséquent, des fonctions analogues à celle de l'atome peuvent être utilisées pour les représenter. Ce principe est adopté dans la méthode des ondes planes augmentées (APW) [11].

La méthode (APW) partage l'espace en deux régions, comme indiqué sur la figure II.2. La première est celle des sphères muffin tin sur laquelle la fonction d'onde est développée et elle est de type sphérique et la deuxième région est appelée espace interstitiel représenté par une fonction d'onde plane. L'onde plane augmentée (APW) utilisée dans l'expansion de $\Psi_{\mathbf{K}}^k(\vec{r}, E)$ est définie selon l'équation (II.24) :

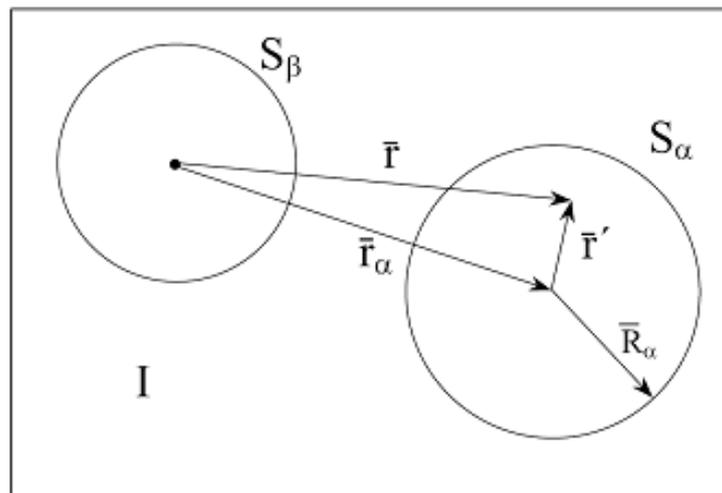


Figure II.2 : Méthode FP-LAPW : l'espace est divisé en deux régions : région des sphères muffin tin et région interstitielle.

$$\Psi_K^k(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

- Où
- \vec{k} est le vecteur d'onde.
- \vec{K} est le vecteur du réseau réciproque.
- \vec{r} est le vecteur de position.
- V représente le volume de la cellule unité.

L'ensemble de base APW est \vec{k} dépendant.

$A_{lm}^{\alpha,(\vec{k},\vec{K})}$ et E sont des paramètres à déterminer. $u_l^\alpha(r', E)$ sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre aux énergies E . D'autre part, cela implique que la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère de muffin tin dépend du paramètre d'énergie E .

La fonction d'onde ne peut pas être discontinue à la limite de la sphère. La continuité de cette fonction d'onde est nécessaire à la frontière séparant la sphère du reste de l'espace. Les conditions aux limites de cette frontière permettent de déterminer les coefficients A_{lm}^a . L'énergie E est la valeur propre de l'équation de Schrödinger ; elle est assujettie à une amélioration à l'aide des cycles auto cohérents (SCF).

II.8 Méthode d'ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'inconvénient de la méthode APW est la construction des fonctions $u_l^\alpha(r', E)$ avec les valeurs propres à rechercher $E = \epsilon_n^k$. Ceci a été résolu par la méthode LAPW (par Taylor) en développant u_l^α autour de l'énergie E_0 .

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_n^k) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} + O(E_0 - \epsilon_n^k)^2 \quad (\text{II.25})$$

L'équation (II.25) permet une grande flexibilité dans le choix de E_0 . Les deux premiers termes sont les paramètres supplémentaires inclus dans l'extension APW pour former un ensemble de la base LAPW à une énergie E_0 fixe.

$$\Psi_K^k(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left\{ A_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} u_l^\alpha(r', E_0) Y_m^l \right\} Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où

- $(E_0 - \epsilon_n^k) = B_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$ et
- $\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} = \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)$.

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$ et $B_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$ sont déterminés à partir des conditions aux limites. Les principaux états électroniques à haute énergie et proches des états de valence sont appelés états semi-centraux. Le problème avec ces états est qu'ils sont fortement liés et vont parfois au-delà de la région des sphères muffin tin. Les états ayant le même nombre l , mais différent du nombre quantique principal n (états de valence et semi-noyau) doivent être traités avec précaution en utilisant la méthode LAPW + LO où LO signifie une orbitale locale de valeur nulle dans la région interstitielle et dans la région des sphères muffin tin ; en d'autres termes, c'est une orbitale localisée dans la sphère muffin tin.

La mise en œuvre de cet ensemble se fait en incluant un terme radial supplémentaire $C_{lm}^{\alpha,(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} u_l^\alpha(r', E_{l,l})$ dans la région des sphères muffin tin. Tout

compte fait, nous avons trois termes à déterminer en utilisant les conditions aux limites et la normalisation.

Semblable à la LAPW + LO, la base des fonctions d'ondes de la APW a été améliorée en incluant le concept des énergies fixes et des orbitales locales, conduisant à une méthode baptisée APW + lo où le terme lo est ajouté pour renforcer la base des fonctions d'ondes de la APW mais là aussi la première dérivée est discontinue comme dans la APW.

II.9 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total [FP L/APW]

La méthode FP-LAPW [12] combine l'ensemble de la base LAPW avec un potentiel complet et une densité de charge du système. Cela signifie qu'on ne recourt pas aux approximations qui prennent en compte le potentiel interstitiel (V_I^0) et le potentiel muffin tin ($V_{MT}^0(\vec{r})$) en raison de l'inclusion d'un potentiel enveloppé $\sum_K V_I^K e^{iK\vec{r}}$ et les termes non sphériques dans la région des sphères muffin tin comme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} V_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iK\vec{r}} & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

II.10 Structure du code Wien2k

Tous les calculs sont effectués principalement avec le code WIEN2k [13]. Dans cette section, nous allons brièvement présenter ce programme. Le code WIEN2k est basé sur la méthode à potentiel complet (L) APW + lo pour décrire des matériaux cristallins ; il est divisé en deux parties :

II.10.1 Initialisation

L'initialisation comprend la configuration du fichier de la structure cristalline et la vérification de ses informations relatives à la symétrie avec SGROUP et SYMMETRY. A l'étape qui suit, à l'aide de LSTART, les densités atomiques sont générées à partir des fichiers d'entrée. La densité de charge de départ pour le cycle SCF est générée sous la forme d'une superposition de la densité atomique à l'aide de la routine DSTART.

II.10.2 Calcul auto cohérent

Dans le calcul auto cohérent, la routine LAPW0 génère tout d'abord le potentiel de calcul à partir de la densité de charge, d'autre part la routine LAPW1 calcule les vecteurs propres et les valeurs propres de la bande de valence en diagonalisant la matrice. Habituellement, c'est la partie la plus fastidieuse dans le calcul. Dans l'étape qui suit, la routine LAPW2 génère la densité de valence à partir des vecteurs propres, LCORE calcule les états et la densité du noyau pour un potentiel de symétrie sphérique, puis le mélangeur mélange les densités d'entrée et de sortie pour générer l'entrée du cycle suivant et contrôle les critères de la convergence.

II.11 Thermodynamique atomistique ab-initio.

La DFT est connue comme une technique qui traite des systèmes dans leur état fondamental, où la température est prise égale à zéro. Souvent les études faites sur des matériaux doivent être réalisées en considérant des conditions normales de température et de pression. En thermodynamique, les paramètres les plus courants sont la température (T) et la pression (P) et toutes les autres grandeurs physiques y dépendent. Pour étendre le pouvoir prédictif des calculs ab initio aux températures et pressions, le formalisme ab initio de la thermodynamique a été formulé. L'idée de base est d'interpréter les valeurs de la DFT en termes de potentiel thermodynamique. Si l'un quelconque des potentiels thermodynamiques est connu à partir des calculs DFT, dans le

cadre existant de la thermodynamique, d'autres propriétés peuvent être aussi calculées.

Dans cette partie nous allons présenter les techniques développées pour le traitement des propriétés thermodynamiques des systèmes solides selon la nouvelle version du modèle quasi-harmonique du code Gibbs 2.

II.11.1 Introduction au programme Gibbs2

Gibbs2 est un programme de calcul qui prend en compte la dépendance en pression et en température des propriétés thermodynamiques en phase solide à partir de données ab initio, dans le cadre de l'approximation quasi harmonique. Le prédécesseur de ce code est Gibbs dont les auteurs sont M. A. Bianco, E. Francisco et V. Luaña [14].

Dans un calcul typique, pour une phase donnée, l'utilisateur sélectionne une maille de volume englobant la géométrie à l'équilibre. A ces volumes fixes, les autres paramètres structurels sont relâchés et une courbe $E(V)$ est obtenue, c'est l'énergie statique. Dans l'utilisation la plus simple possible de gibbs2, c'est la seule donnée nécessaire pour générer les propriétés thermodynamiques à pressions et températures arbitraires. Dans les cas les plus complexes, la structure de bande vibratoire complète de chaque volume est lue et les expressions exactes des formules quasi-harmoniques sont utilisées.

Dans un contexte théorique, l'effet de la pression est expliqué de manière simple en ajoutant un terme $+pV$. Cependant, l'effet de la température nécessite un modèle thermique : une manière d'inclure la contribution thermique des degrés de liberté des cristaux à l'énergie libre. Une fois le modèle thermique choisi, il est possible de construire l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle à n'importe quelle température (F_{Vib}) et de trouver ainsi le volume d'équilibre à température (T) et pression (P) données en minimisant l'énergie libre de Gibbs hors d'équilibre qui est donnée par :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + F_{Vib}(\theta_D(V); T) \quad (\text{II.28})$$

Où

- $E(V)$ est l'énergie totale par cellule du composé.
- θ_D est la température de Debye.
- F_{Vib} est le terme vibratoire de Helmholtz, qui peut être écrit comme :

$$A_{Vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T} - D(\theta_D/T)) \right] \quad (\text{II.29})$$

Où

- n est le nombre d'atomes
- $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye,

Le volume d'équilibre $V(P, T)$ est ensuite utilisé pour calculer le reste des propriétés thermodynamiques. Dans cette formulation, les degrés de liberté internes (c'est-à-dire ceux qui déterminent la géométrie en dehors du volume) sont supposés demeurer inchangés du fait des effets de vibration.

Par conséquent, nous pouvons trouver la courbe du volume d'équilibre $V(P, T)$ en minimisant la fonction $G^*(V, P, T)$ par rapport au volume V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{II.30})$$

De plus, en résolvant l'équation (II.30), on peut obtenir le module de compressibilité isotherme $B_T(T, P)$, les capacités thermiques C_V et C_P , le coefficient de dilatation thermique α_V [13,14] et l'entropie S :

$$B_T(T, P) = V \left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} \quad (\text{II.31})$$

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{II.32})$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha_V \gamma_{th} T) \quad (\text{II.33})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{II.34})$$

$$\alpha_V = \frac{\gamma_{th} C_V}{B_T V} \quad (\text{II.35})$$

Les grandeurs thermodynamiques ont été étudiées dans le chapitre IV, pour prédire les propriétés thermodynamiques de nos composés DMS.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung, Ann. D. Physik. **79** 361(1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. d. Physik. **84** 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24** 89 (1928).
- [4] V.Z. Fock. Phys. **61** 126 (1930).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. **136** 864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. Sham. J Phys. Rev. A **140** 1133 (1965).
- [7] P.A.M Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26** 376 (1930).
- [8] A D Becke and E R Johnson. J. Chem. Phys. **124** 221101(2006)
- [9] F Tran and P Blaha. Phys. Rev. Lett. **102** 226401(2009).
- [10] F Tran, P Blaha and K Schwarz, J. Phy. Condens. Matter **19** 196208 (2007).
- [11] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria), ISBN 2001.
- [13] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Solid State Commun. **145**, 91 (2008).
- [14] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Phys. **B 403**, 2851 (2008).

**CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES
PHYSIQUES DU COMPOSE « MgSe » DOPE AU
MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-
BLENDE.**

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE « MgSe » DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE.

III.1 Introduction

La conception et la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes est un domaine de recherche très actif et très intense. Sur la base de ce qui a été expliqué dans le premier chapitre, les semi-conducteurs dopés avec un élément magnétique (DMS) représentent une classe importante de matériaux incontournable dans l'industrie des nouvelles technologies. La recherche sur ces matériaux s'oriente souvent dans le sens de l'exploration et du contrôle de leurs propriétés électroniques et magnétiques en fonction de la quantité de l'élément magnétique ajouté dans le semi-conducteur constituant la matrice hôte.

Beaucoup de recherches ont été réalisées sur des matériaux DMS cristallisant dans la structure zinc-blende avec comme dopant l'élément de transition Mn [1-5]. Dans ce type de matériaux, le comportement dépend de la polarisation du spin ; en effet, il a été constaté qu'ils se comportent comme des semi-conducteurs pour les deux directions de spin, faisant de cette impureté (Mn) un bon choix pour avoir une excellente propriété magnétique, ce qui justifie notre choix de Mn comme dopant dans l'étude du semi-conducteur binaire MgSe.

Bien que le MgSe et ses alliages ont été abondamment étudiés et que la plupart de leurs propriétés sont considérées comme bien connues [6], il demeure que ce composé dopé au manganèse (Mn) n'a pas fait objet d'études expérimentales ni théoriques, ce qui nous a motivé à prendre en charge son étude au plan théorique.

Compte tenu de l'importance des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ dans diverses applications magnétiques et optoélectroniques, nous avons fixé comme objectif l'étude théorique de leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques dans la structure ferromagnétique zinc blende (B3) via des calculs ab initio.

Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans la référence [7].

III.2 Considérations techniques

Les calculs sont réalisés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en spin polarisé SP-DFT [8]. Nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total [FP L/APW] [9], implémentée dans le code WIEN2k [10] pour le calcul des propriétés physiques des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ dans la phase zinc blende (ZB) dont le groupe d'espace est F-43m.

Pour se faire, nous avons utilisé une super cellule standard ($1 \times 1 \times 1$) de symétrie cubique contenant huit atomes $Mg_{4-n}Mn_nSe$. Les composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ sont obtenus par remplacement des atomes de Mg par des atomes Mn de façon à réaliser les concentrations suivantes : $x = 0.25, 0.50, 0.75$.

L'approximation du gradient généralisée, développée par Wu et Cohen WC-GGA [11], utilisée pour estimer le potentiel d'échange-corrélation, sert à calculer les paramètres d'état fondamentaux, tel que la constante de réseau a_0 et le module de compressibilité B .

Pour les propriétés électroniques et magnétiques, c'est l'approche de Becke et Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) [12], associée à l'approximation PBE-GGA proposée par Perdew, Burck et Ernzenhorf [13] qui est utilisée.

Dans le cadre de la méthode [FP L/APW], les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères Muffin Tin non chevauchées entourant les sites atomiques et sur une base

d'ondes planes dans le reste de l'espace (espace interstitiel) de la maille unitaire.

On limite le nombre quantique orbital l du développement de la fonction d'onde dans la sphère atomique à $l_{max} = 10$. Le développement de Fourier de la densité de charge est limité au vecteur d'onde du réseau réciproque $G_{max} = 12 (a.u.)^{-1}$.

Le paramètre de convergence $R_{mt} \times K_{Max}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est pris égale à 8 (K_{Max} est la valeur maximale du module du vecteur d'onde K du réseau réciproque et R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et dont les valeurs respectives relatives aux atomes Mg, Mn et Se sont 2, 2.16 et 2.06 unités atomiques ($a.u.$)).

Pour le calcul des propriétés électroniques, l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de $12 \times 12 \times 12$ suivant la procédure de Monkhorst-Pack, équivalent à 2000 k points, il a été utilisé pour l'intégration de la zone de Brillouin (BZ). Le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal converge avec une précision de 10^{-4} Ry lorsque la charge du système est convergée à 0.0001 e .

III.3 Résultats et discussion

III.3.1 Optimisation de la structure

L'étude des propriétés structurales est une étape fondamentale, car elle nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous ne disposons pas de données expérimentales publiées des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ avec $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1. Par conséquent, nous avons calculé la constante du réseau de nos composés à partir la loi de Vegard obéissant à la formule suivante :

$$\bar{a}_{Mg_{1-x}Mn_xSe}(x) = (1 - x)a_{MgSe} + xa_{MnSe} \quad (III.1)$$

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE « MgSe » DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

Le paramètre de réseau du composé se présente alors sous la forme d'une combinaison linéaire des constantes de réseaux des deux composés binaires et sa valeur calculée est ensuite utilisée comme paramètre d'entrée dans le code de calcul WIEN2K.

Nous rappelons que les deux composés binaires MgSe et MnSe ont la structure de zinc blende (B3) et leurs paramètres de mailles respectifs sont 5.89 (Å) [14] et 5.90 (Å) [15] ; quant aux atomes Mg et Mn, ils occupent les positions respectives (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4).

Ainsi, pour déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre de maille a_0 et le module de compressibilité B_0 , on minimise l'énergie totale par rapport au volume et on l'ajuste à l'aide de l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [16] dont l'expression est la suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \cdot \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.2})$$

Où

- V_0 représente le volume de la maille unitaire à l'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation (III.3) ci-dessous :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

Les courbes calculées exprimant la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont illustrées sur la figure III.1.

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE
 « MgSe » DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

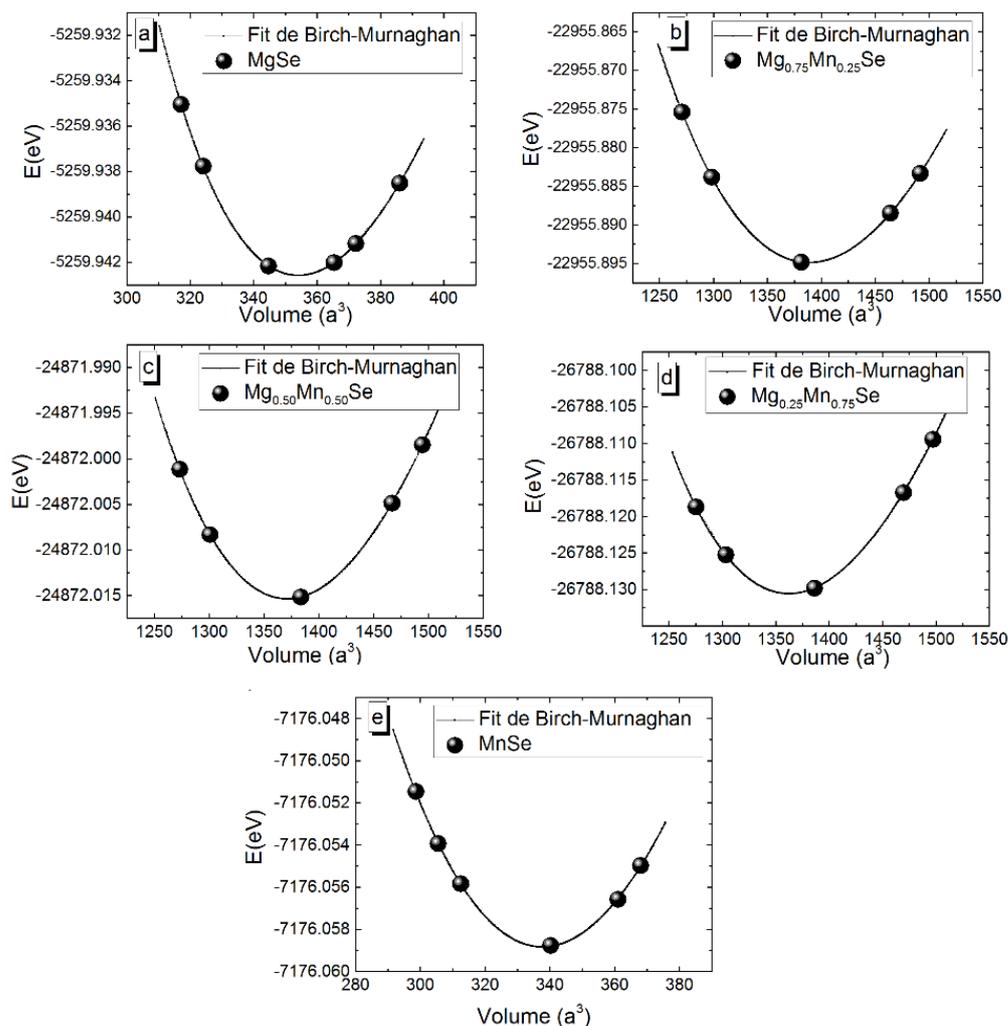


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Les courbes sont calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA.

Les valeurs calculées des paramètres structuraux ainsi que d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées de la littérature, sont rangées dans le tableau III.1.

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE «MgSe» DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

Le tableau III.1. Valeurs calculées de la constante de réseau a_0 , et du module de compressibilité B_0 des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) calculées par l'approximation WC-GGA. Les valeurs sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

Composé	Constante de réseau a_0 (Å)			Module de compressibilité B_0 (GPa)	
	Notre travail	Autres valeurs calculées.	Valeurs expérimentales	Notre travail	Autres valeurs calculées.
MgSe	5.94	5.93 [17] 5.92 [18] 5.90 [19]	5.89 [14]	47.76	48.13 [17] 49.00 [15] 45.86 [19]
$Mg_{0.75}Mn_{0.25}Se$	5.90	-	-	49.72	-
$Mg_{0.50}Mn_{0.50}Se$	5.87	-	-	52.17	-
$Mg_{0.25}Mn_{0.75}Se$	5.86	-	-	55.60	-
MnSe	5.85	5.84 [20]	5.90 [15]	57.86	42.79 [20] 130.88 [21]

Les résultats regroupés dans le tableau III.1 montrent que nos valeurs de la constante de réseau des binaires MgSe et MnSe sont très proches des valeurs expérimentales [14,15], et sont également en bon accord avec les valeurs théoriques de la littérature [17-20].

Sur la figure III.2, nous avons représenté la variation du paramètre de maille a_0 en fonction de la concentration x des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$. Les valeurs de a_0 sont comparées à celles obtenues par la loi de Végard (lignes en pointillés). De même, nous avons représenté sur la figure III.3 la variation du module de compressibilité de nos composés en fonction de la teneur du manganèse, les valeurs de B_0 sont dans ce cas aussi comparées à celles données par la loi de Végard.

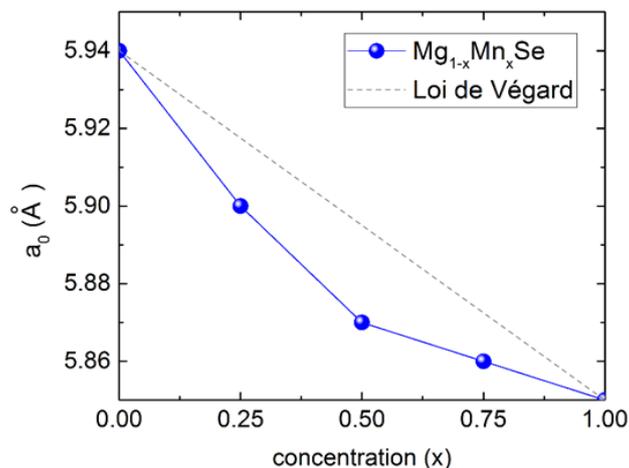


Figure III.2 : Variation du paramètre de maille a_0 (Å) des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ en fonction de la concentration x . Les calculs sont faits en utilisant l'approximation WC-GGA.

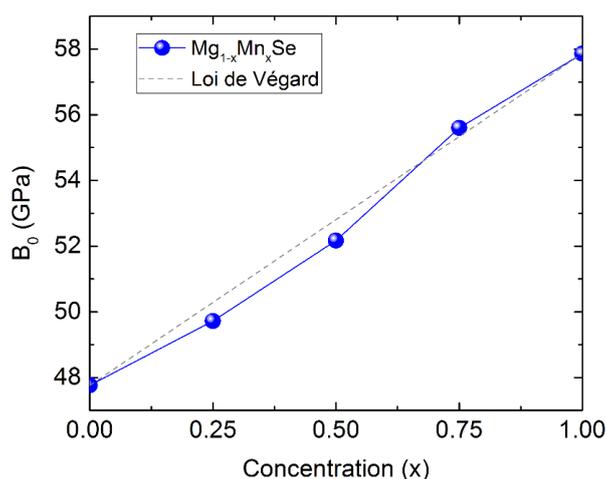


Figure III.3 : Variation du module de compressibilité B_0 (GPa) des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ en fonction de la concentration x . Les calculs sont faits en utilisant l'approximation WC-GGA.

Sur la figure III.2, on observe un écart entre la courbe obtenue par la loi de Vegard et celle obtenue à partir des valeurs calculées sur la base du paramètre du réseau figurant dans le tableau III.1. L'écart est plus important pour $x=0.50$, il est relativement faible pour les autres concentrations. On voit clairement une diminution dans la valeur de la constante du réseau quand la concentration de Mn augmente dans les composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25$,

0.50, et 0.75) à cause de la valeur du rayon ionique de Mn qui est plus petite, comparée à celle de l'atome Mg.

Contrairement à ce qui a été observé sur le paramètre du réseau, la valeur du module de compressibilité, augmente dans les composés quand la concentration de Mn augmente (voir la figure III.3). L'écart relevé entre les valeurs fournies par la loi de Végard et celles que nous avons calculées est faible.

III.3.2 Propriétés électroniques

Certaines propriétés physiques des solides sont directement liées à leur structure de bande d'énergie électronique et à leur densité d'états électronique. La connaissance de ces deux propriétés est nécessaire à l'identification de matériaux qui peuvent servir efficacement dans les dispositifs optoélectroniques, magnéto-optiques et électromagnétiques.

Dans cette section nous présenterons les structures de bandes d'énergie électroniques ainsi que les densités d'états électroniques totales et partielles de nos composés, calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ, combinée avec l'approximation PBE-GGA.

Il convient de rappeler que la combinaison de l'approximation TB-mBJ avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) ou avec l'approximation de densité locale (LDA) s'est avérée efficace notamment dans le calcul des gaps énergétiques des matériaux à base de semi-conducteurs [12] dopés aux métaux de transition [22-26].

III.3.2.1 Structures de bandes d'énergie électroniques

Pour prédire les courbes de structures de bandes d'énergie électroniques des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0 ; 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) dans la structure zinc blende ferromagnétique, nous avons utilisé les valeurs calculées des paramètres structuraux discutées précédemment.

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE «MgSe» DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

Nous rappelons que pour le cas du composé binaire MgSe ($x = 0$), nous avons calculé et tracé la structure de bande d'énergie dans la phase non magnétique (NM).

Les résultats obtenus relatifs aux composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) sont illustrés dans les figures III.4, III.5, III.6, III.7, et III.8. Le niveau de Fermi (E_F) est fixé à l'énergie zéro pour servir de référence.

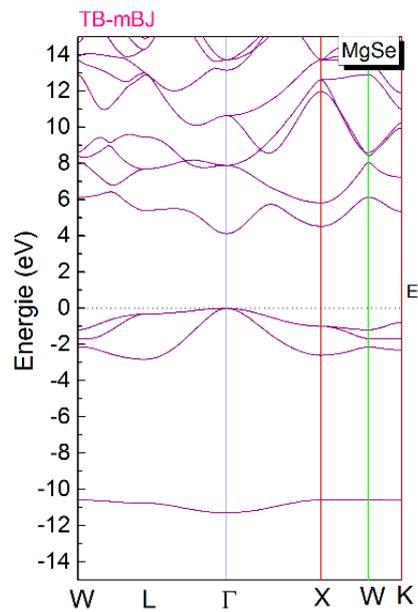


Figure III.4 : Structure de bande d'énergie du binaire MgSe ($x = 0$) dans la phase non magnétique.

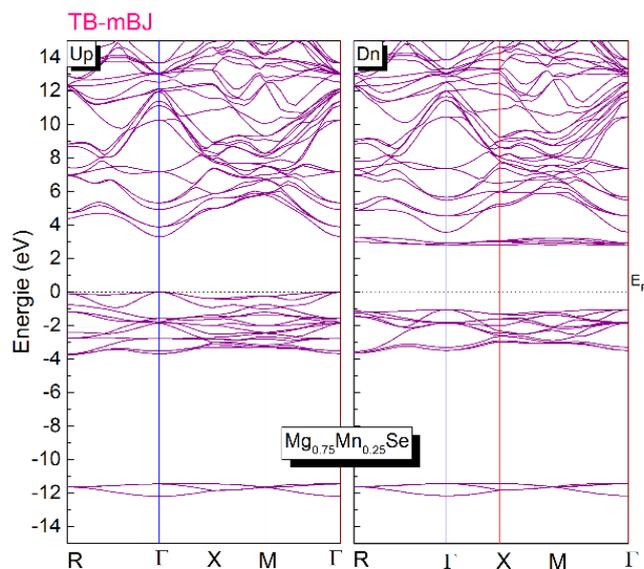


Figure III.5 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$.

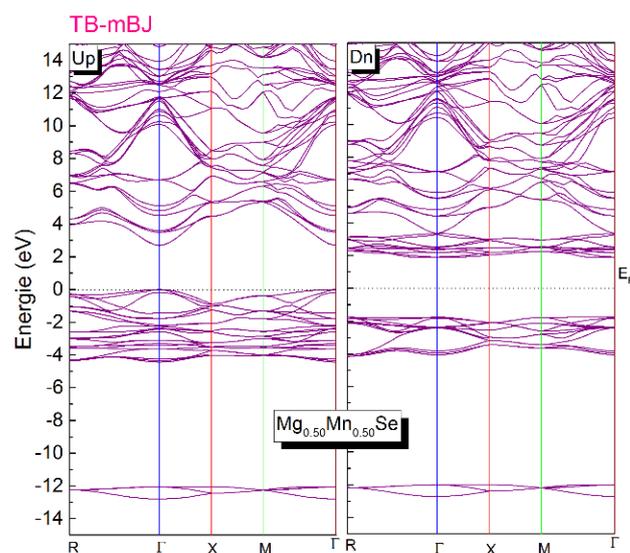


Figure III.6 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$.

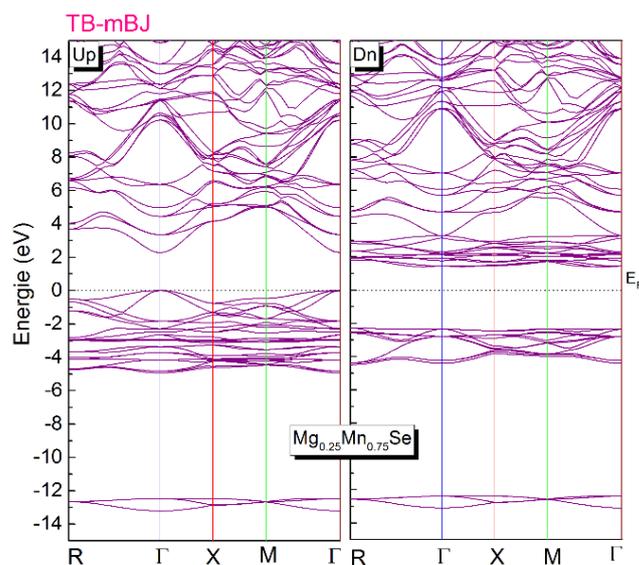


Figure III.7 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin majoritaire (up) et spin minoritaire (dn)] du composé $Mg_{0.25}Mn_{0.75}Se$.

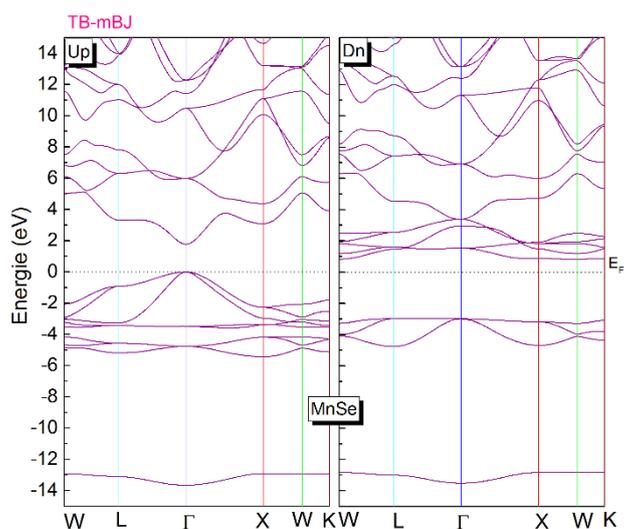


Figure III.8 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin [spin (up) et spin (dn)] du composé $MnSe$ ($x = 1$).

Les résultats montrent que le composé $MgSe$ ($x = 0$) dans la phase non-magnétique (figure III.4) possède un gap énergétique direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE «MgSe» DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

Pour les composés de concentrations $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0 , on distingue deux cas :

- Cas des spins majoritaires (Up) : dans ce cas, les courbes obtenues sont qualitativement semblables à cause de la structure atomique de type ZB des composés et à cause de l'environnement chimique des espèces atomiques qui ne varie pas significativement. Pour ces composés, on observe dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ un pseudo gap car, en effet, il est difficile d'affirmer l'absence d'états au sommet de la bande de valence. La bande d'énergie dans la bande de valence frôle le niveau de Fermi.
- Cas des spins minoritaires (Down) : dans ce cas aussi, les courbes se ressemblent pour les mêmes raisons sus évoquées. Nous notons un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ car, dans ce cas, il est bien clair qu'il n'existe pas d'états électroniques au niveau de Fermi. Ce résultat indique bel et bien le caractère ferromagnétique semi-conducteur de nos composés.

Les valeurs du gap énergétique des différents composés calculés pour les deux directions du spin (Up et Down) sont groupées dans le tableau III.

Tableau III.2 : Valeurs du gap énergétique (cas des spins majoritaires 'up' et minoritaires 'down') des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0)

Composé	Gap énergétique (eV)		Exp.	Autres résultats
	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ Ce travail (Spin Up)	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ Ce travail (Spin Down)		
MgSe	4.12 (NM)	4.12 (NM)	4.00 [27]	4.10 [19] 4.20 [29] 2.60 [19]
Mg _{0.75} Mn _{0.25} Se	3.290	3.83	-	-
Mg _{0.50} Mn _{0.50} Se	2.682	3.87	-	-
Mg _{0.25} Mn _{0.75} Se	2.257	3.77	-	-
MnSe	1.767	3.78	2.90 [28]	3.62 [21]

Afin de mieux illustrer l'évolution du gap énergétique dans nos composés, nous avons tracé sur la figure III.9 la courbe donnant sa valeur en fonction de la concentration du manganèse (Mn) pour les spins Up et pour les spins Down. D'une manière générale, la valeur du gap énergétique décroît avec la teneur en manganèse dans les composés mais une différence frappante est notée entre les valeurs de cette grandeur quand on change l'orientation du spin. En effet, la différence réside dans le fait que la décroissance est beaucoup plus importante pour la direction Up que pour la direction down et on peut même dire que le gap pour la direction down garde pratiquement la même valeur qui est autour de 3.8 (eV).

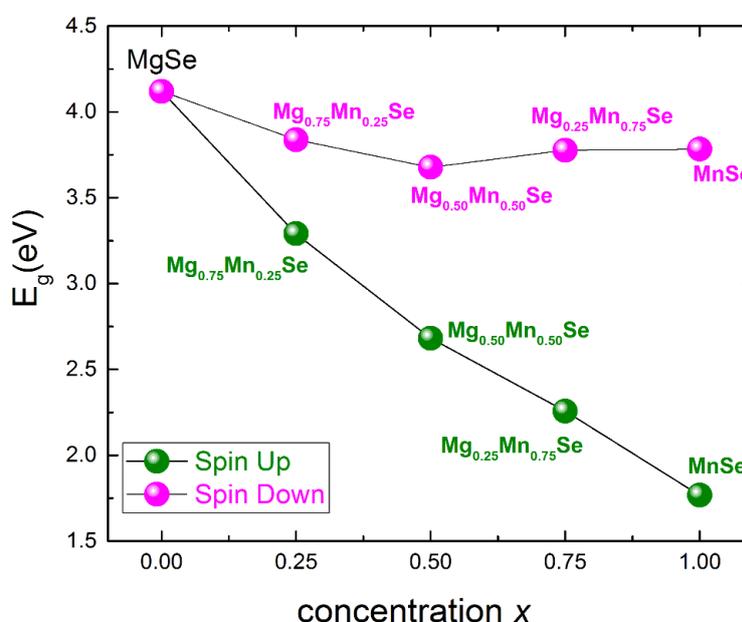


Figure III.9 : Gap énergétique des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ en fonction de la concentration de Mn pour les spins up et down.

Il est possible d'établir une relation donnant la valeur du gap énergétique (bande interdite) en fonction de la valeur de la concentration de l'impureté dans les composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ (toutes les valeurs de x comprises entre 0 et 1). Sachant que l'expression du gap énergétique des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ est donnée par l'équation (III.4) ci-dessous, il est toujours possible d'ajuster cette

équation avec les valeurs du gap de la figure III-9 pour extrapoler la valeur du paramètre (b).

$$E_{g(Mg_{1-x}Mn_xSe)}(x) = xE_{g(MnSe)} + (1-x)E_{g(MgSe)} - x(1-x)b \quad (III.4)$$

Où :

- $E_{g(Mg_{1-x}Mn_xSe)}(x)$ est le gap énergétique du ternaire $Mg_{1-x}Mn_xSe$.
- $E_{g(MgSe)}$ est le gap énergétique du binaire MgSe.
- $E_{g(MnSe)}$ est le gap énergétique du binaire MnSe.
- b est le paramètre de courbure du gap énergétique des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$.

Les expressions du gap énergétique dépendante uniquement de la teneur du manganèse, sont données par les équations (III.5) et (III.6), ci-dessous pour les deux directions de spin up et down respectivement :

$$E_{g(TB-mBJ)}^{\Gamma-\Gamma (Spin Up)} = 4.094 - 3.281x + 0.986x^2 \quad (III.5)$$

$$E_{g(TB-mBJ)}^{\Gamma-\Gamma (Spin Down)} = 4.105 - 1.250x + 0.956x^2 \quad (III.6)$$

Les équations ci-dessus montrent une faible valeur du paramètre de courbure pour les deux directions de spin, up et down : $b_1^{up} = 0.986 (eV)$ et $b_2^{down} = 0.956 (eV)$. Les gaps énergétiques sont des fonctions décroissantes avec la variable x .

III.3.2.2 La densité d'états électronique (DOS)

La distribution des états électroniques dans les bandes d'énergie d'un solide peut être mieux comprise à travers le calcul des courbes de densités d'états électroniques (DOS). A cet effet, nous avons calculé les courbes de densité d'états électroniques des différents composés et nous les avons représentées

CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE «MgSe» DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE

sur les figures III.10, III.11, III.12, III.13 et III.14, dans l'intervalle d'énergie allant de -15 (eV) à +15 (eV).

Le niveau de Fermi E_F est mis à zéro et il est indiqué par la ligne pointillée bleue verticale.

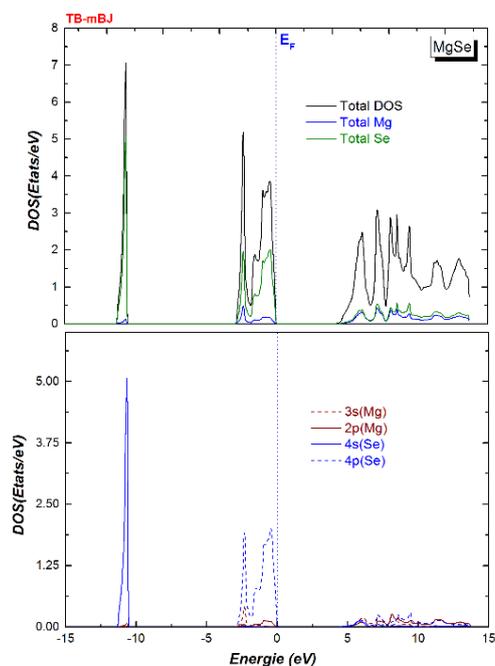


Figure III.10 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle des états (2p, 3s) de Mg et (4s, 4p) de Se pour le composé binaire MgSe ($x = 0$) dans la phase non magnétique.

L'analyse des courbes DOS du composé binaire non magnétique MgSe ($x = 0$) peut être faite sur plusieurs intervalles d'énergie :

- $-11.5 \text{ (eV)} < E < -10.5 \text{ (eV)}$: cette région est principalement dominée par les états '4s' de Se.
- $-3 \text{ (eV)} < E < E_F$: cette région contient les états électroniques de type '4p' de Se.
- $E > 4 \text{ (eV)}$: cette région est dominée par les états électroniques '2p' et '3s' de Mg et '4p' de Se.

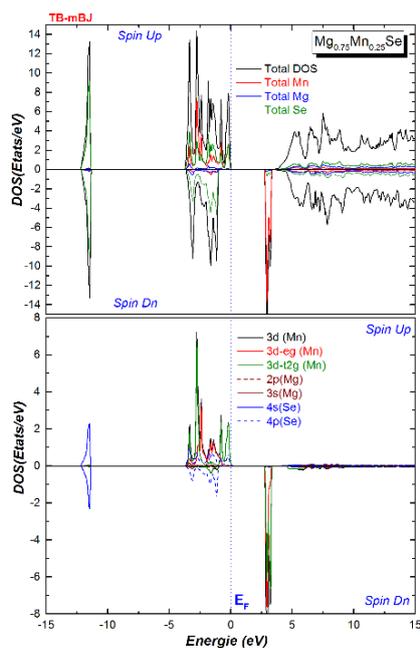


Figure III.11 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t_{2g}, 3d_{eg}) de Mn dans le composé Mg_{0.75} Mn_{0.25}Se.

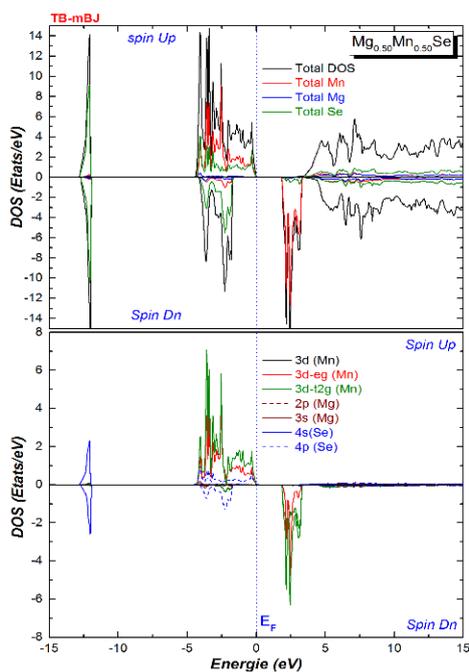


Figure III.12 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t_{2g}, 3d_{eg}) de Mn dans le composé Mg_{0.50} Mn_{0.50}Se.

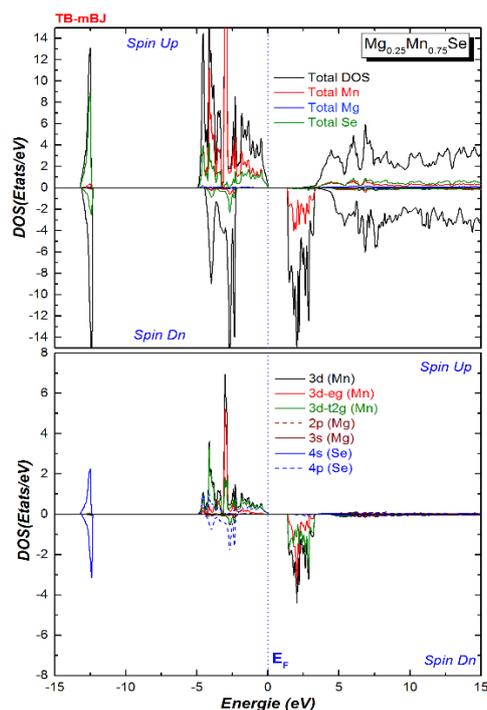


Figure III.13 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d-t_{2g}, 3d_{eg}) de Mn dans le composé $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$.

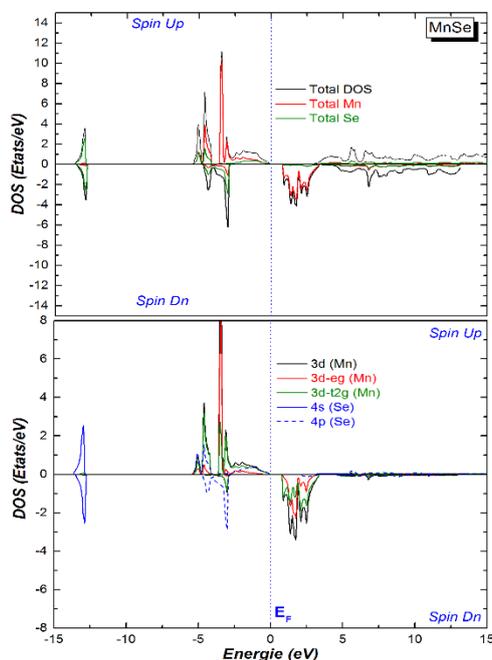


Figure III.14 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle polarisées en spin des états (4s, 4p) de Se, et (3d, 3d-t_{2g}, 3d_{eg}) de Mn du binaire MnSe ($x = 1$).

Selon la théorie du champ cristallin [31], les courbes PDOS (Partial Density Of States) des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) montrent que les états '3d' (Mn) subissent une dégénérescence imposée par l'environnement tétraédrique (La phase Zinc-blende) de l'atome Mn. Le niveau 3d dans les composés est, par conséquent, départagé en deux sous niveaux désignés par e_g et t_{2g} (**Annexe 1-A**).

Revenons d'abord à l'analyse des courbes des densités d'états des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ relatives aux figures III.11, III.12 et III.13.

La première remarque qu'on peut faire sur les courbes DOS est leur ressemblance avec, bien évidemment, des petites différences observées sur la position, la forme et la largeur des pics. Nous pouvons discuter les courbes DOS de nos composés ternaires en divisant l'intervalle -15 (eV) à $+15$ (eV) en trois régions comme suit :

- a) -13.5 (eV) $< E < -11$ (eV) : cette partie de l'intervalle est formée par les orbitales '4s' de l'atome Se et ceci pour les deux orientations de spin (Up et Down).
- b) -5.5 (eV) $< E < E_F$: les états électroniques qui peuplent cette région proviennent essentiellement de l'hybridation entre les orbitales '3d_{eg}', '3d-t_{2g}' de Mn et les orbitales '4p' Se, '3s' Mg pour les spins majoritaires ; pour les spins minoritaires, c'est les états '4p' et '4s'.
- c) 1.2 (eV) $< E < 15$ (eV) : dans cette région, deux intervalles d'énergie peuvent se distinguer :
 - 1.2 (eV) $< E < 5$ (eV) : sur cet intervalle interviennent les états '3d_{eg}' et '3d-t_{2g}' de Mn pour le cas des spins minoritaires.
 - 5 (eV) $< E < 15$ (eV) : les états électroniques appartenant à cet intervalle d'énergie sont les états '4s' et '4p' de Se.

Enfin, pour le cas du binaire MnSe (figure III.14), les courbes DOS peuvent aussi être discutées sur plusieurs intervalles comme suit :

- a) $-13.6 \text{ (eV)} < E < -12.7 \text{ (eV)}$: cette partie est exclusivement dominée par les états '4s' Se pour les spins majoritaires et minoritaires.
- b) $-5.4 \text{ (eV)} < E < (E_F)$: sur cette région, c'est les états électroniques engendrés par l'hybridation entre les états '3d_{eg}', '3d-t_{2g}' de Mn et les états '4p' de Se pour les spins majoritaires ; pour les spins minoritaires, on trouve uniquement les états '4p' de Se.
- c) $0.5 \text{ (eV)} < E < 5 \text{ (eV)}$: pour les spins minoritaires, cette région ne contient que les états électroniques '3d_{eg}' et '3d-t_{2g}' de Mn.
- d) $5 \text{ (eV)} < E < 15 \text{ (eV)}$: cet intervalle contient les états électroniques '4p' et '4s' de Se, et 3d_{eg}, 3d-t_{2g} de Mn et ceci pour les spins majoritaires et minoritaires.

Par ailleurs, on n'a pas observé la présence d'états électroniques de type 'd' de manganèse (Mn) au niveau de Fermi et ceci pour toutes les compositions étudiées. En effet, aucun pic n'a été repéré (pour le cas des spins majoritaires et pour le cas des spins minoritaires) sur les courbes DOS, indiquant le caractère semi-conducteur ferromagnétique des trois composés ternaires.

III.4 Propriétés magnétiques et couplage d'échange

Les valeurs du moment magnétique total et partiel (sur chaque site atomique) des composés Mg_{1-x}Mn_xSe (x = 0.25, 0.50, 0.75 et 1) ont été calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ ; elles sont regroupées dans le tableau III.4.

Pour rappel, le magnétisme dans nos composés provient de l'impureté (Mn), dont le niveau 3d subit un éclatement donnant naissance à deux niveaux $d^5(e_g^3, t_{2g}^2)$ où, selon la règle de Hund, tous les états électroniques pour les

spins majoritaires sont occupés et les états électroniques des spins minoritaires sont vides ou partiellement occupés.

Tableau III.3 : Valeurs calculées du moment magnétique total et des moments magnétiques partiels en (μ_B) dans les alliages $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Composé	Moment magnétique (μ_B)			
	M^{Tot}	M^{Mn}	M^{Mg}	M^{Se}
MgSe	-	-	-	-
Mg _{0.75} Mn _{0.25} Se	5.000	4.383	0.007	0.027
Mg _{0.50} Mn _{0.50} Se	5.000	4.402	0.015	0.057
Mg _{0.25} Mn _{0.75} Se	5.000	4.424	0.024	0.075
MnSe	5.000	4.489	-	0.100

D'après le tableau III. 3, les valeurs du moment magnétique local sur le site du manganèse (Mn) dans les composés ternaires sont inférieures à la valeur prévue par la règle de Hund et qui est de 5 (μ_B) constituant le moment magnétique total dans le composé. La différence est une conséquence de l'interaction d'échange p-d. Par ailleurs, une faible contribution du moment magnétique local est induite sur les sites non magnétiques de Mg et de Se.

Conformément à la théorie du champ moyen, les équations de l'hamiltonien présentées ci-dessous [30,31], sont utilisées pour le calcul des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ qui interprètent la force des couplages 's-d' et 'p-d' respectivement.

$$H_{sd} = -xN_0\alpha\langle S \rangle\sigma \quad (III.7)$$

$$H_{pd} = -xN_0\beta\langle S \rangle\sigma \quad (III.8)$$

Où :

- N_0 est la concentration volumique des sites cationiques.
- x est la concentration en atome de Mn.

**CHAPITRE III. PREDICTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE
« MgSe » DOPE AU MANGANESE (Mn) DANS LA PHASE ZINC-BLENDE**

- α l'intégrale de recouvrement entre les orbitales s et d.
- β l'intégrale de recouvrement des orbitales p et d.
- $\langle S \rangle$ l'aimantation moyenne par ion Mn.

Ces deux constantes d'échange peuvent être calculées à partir de la structure de bande d'énergie et des propriétés magnétiques en considérant les interactions de Kondo [31] habituelles.

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.9})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.10})$$

ΔE_C et ΔE_V sont respectivement données par les équations (III.11) et (III.12) :

$$\Delta E_C = E_{MBC}^{\downarrow} - E_{MBC}^{\uparrow} \quad (\text{III.11})$$

$$\Delta E_V = E_{MBV}^{\downarrow} - E_{MBV}^{\uparrow} \quad (\text{III.12})$$

- E_{MBC}^{\downarrow} et E_{MBC}^{\uparrow} désignent les minimums de la bande de conduction dans les directions respectives down et up.
- E_{MBV}^{\downarrow} et E_{MBV}^{\uparrow} désignent le maximum de la bande de valence dans les directions respectives down et up.

Les valeurs prédites de ΔE_C , ΔE_V , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des trois composés ternaires et celles du binaire MnSe sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs calculées de ΔE_C , ΔE_V , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Composé	ΔE_C	ΔE_V	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Mg_{0.75}Mn_{0.25}Se$	-0.488	-1.030	-0.781	-1.648
$Mg_{0.50}Mn_{0.50}Se$	-0.791	-1.771	-0.632	-1.417
$Mg_{0.25}Mn_{0.75}Se$	-0.829	-2.360	-0.442	-1.258
MnSe	-0.228	-2.986	-0.091	-1.194

En valeur absolue, on note une augmentation des grandeurs ΔE_C et ΔE_V , et une diminution des grandeurs $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ avec l'augmentation de Mn dans les composés.

Le signe négatif affectant $N_0\beta$ et $N_0\alpha$ confirme le mécanisme de double échange dans nos composés où les interactions 's-d' et 'p-d' sont parallèles et confèrent aux composés le caractère ferromagnétique (FM).

Remarquons également que la valeur de $N_0\beta$ est plus négative que celle de $N_0\alpha$, indiquant que l'énergie d'échange est due en grande partie aux spins minoritaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, J. Magn. Mater. **322**, 3214 (2010).
- [2] N.A. Noor, S. Ali, W. Tahir, A. Shaukat, A.H. Reshak, J. Alloys Compd. **509**, 8137 (2011).
- [3] M. Hassan, N.A Noor, Q. Mahmood, B. Amin, Curr. Appl.Phys. **16**, 1473 (2016).
- [4] A. Gueddim, M.E. Madjet, S. Zerroug, N. Bouarissa, Opt. Quantum Electron. **48**, 551 (2016).
- [5] N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Saeed, S.M. Ghulam Abbas, A. Shaukat, J. Magn. Mater. **339**, 11 (2013).
- [6] M.T. Litz, K. Watanabe, M. Korn, H. Röss, U. Lunz, W. Ossau, and A. Waag, J. Cryst. Growth **159**, 54 (1996).
- [7] Z. Bordjiba, A. Meddour, and C. Bourouis, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **31**, 2261 (2018).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [9] D.D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties karlheinzh Schwarz, Techn. Wien, Austria (2014).
- [11] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [12] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1996).
- [14] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, J. Cryst. Growth **117**, 139 (1992).
- [15] J.K Furdyna, J. Applied Physics **64**, R29 (1988).

- [16] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [17] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A Noor, S.M Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, A. Shaukat, J. Supercond. Nov. Magn. **27**, 2327 (2014).
- [18] S. Duman, S. Bagci, H.M. Tutuncu and G.P. Srivastava, Phys. Rev. B **73**, 205201 (2006).
- [19] N.A. Noor, S.M Alay-E-Abbas, M.U. Sohaib, S.M. Ghulam Abbas, A. Shaukat, J. Magn. Magn. Mater. **374**, 164 (2015).
- [20] N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Saeed, S.M. Ghulam Abbas, A. Shaukat, J. Magn. Magn. Mater. **339**, 11 (2013).
- [21] N. Benkhattou, D. Bensaid, Condens. Matter Phys. **29** (2008).
- [22] H. Jiang, J. Chem. Phys. **138**, 134115 (2013).
- [23] R. Ali, S. Mohammad, H. Ullah, S.A. Khan, H. Uddin, M. Khan, N.U Khan Phys. B Condens. Matter. **410**, 93 (2013).
- [24] R. Iqbal, I. Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, Z. Ali, I. Ahmad, J. Magn. Magn. Mater. **351**, 60 (2014).
- [25] Q. Mahmood, M. Hassan, M.A. Faridi, Chinese Phys. B. **26**, 27503 (2017).
- [26] Q. Mahmood, M. Hassan, N.A. Noor, J. Phys. Condens. Matter. **28**, 506001 (2016).
- [27] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, Appl. Phys. **69**, 97 (1996).
- [28] M. Imamura, A. Okada, IEEE Trans. Magn. **42**, 3078(2006).
- [29] R. Ali, S. Mohammad, H. Ullah, S.A. Khan, H. Uddin, M. Khan, N.U. Khan, Phys. B Condens. Matter. **410**, 93 (2013).
- [30] Y. Huang, W. Jie, W.G. Zha, J. Alloys Compd. **555**, 117 (2013).
- [31] X. Y. Cui, B. Delly, A. J. Freeman, C. Stampfl, Phys. Rev. Lett, **97**, 016402 (2006).
- [32] G.A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commne. **29**, 435 (1979).
- [33] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, Phys. Rev. **B63**, 165206 (2001).

**CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES,
MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES
DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE
ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS
SPINTRONIQUE.**

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE.

IV.1 Introduction

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) jouent un rôle important dans le domaine de la spintronique parce qu'ils peuvent être magnétiques comme ils peuvent posséder d'autres natures selon l'orientation du spin (comportement demi-métalliques (HM) : semi-conducteur pour une direction du spin et métal pour l'autre direction) [1] tout en présentant une polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi (E_F). Nous rappelons que, l'intérêt des matériaux HM (Half Metallic) dans les composés DMS est incontournable concernant l'amélioration de performances de beaucoup de dispositifs ; ces matériaux peuvent aussi être exploités dans de nombreuses technologies spintroniques telles que : la magnétorésistance géante (GMR), magnétorésistance à effet tunnel (TMR), mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) ... etc.

Du fait de leur sollicitation dans des milieux nécessitant des températures et des pressions élevées, les DMS ont également été caractérisés du point de vue thermique pour mettre en évidence leurs caractéristiques multifonctionnelles [2-5].

Des résultats théoriques existent dans la littérature [6-13] sur l'impact du dopage des semi-conducteurs binaires avec des éléments de transition magnétiques dans plusieurs phases cristallines. A titre d'exemples, le composé MgSe dans la phase zinc-blende dopé avec des impuretés magnétiques [14-18] a fait l'objet de beaucoup d'études ayant pour objectif la recherche de

systèmes (matériaux) avec de bonnes caractéristiques spintronique. Cependant, il est à rappeler que la structure cristallographique du MgSe est multiformes : zinc blende (B3), wurtzite (B4) et rock-salt (B1) [19] et chacune de ces structures est différente des deux autres par le paramètre du réseau et par les autres constantes structurales.

En se basant sur notre recherche bibliographique sur le composé MgSe, nous sommes arrivés au résultat qui privilège l'usage de la structure rock-salt par rapport autres structures car elle améliore nettement les propriétés du binaire MgSe lorsqu'il est dopé avec certaines impuretés [20-21]. Partant de ce fait, nous avons choisi d'étudier le MgSe dans la structure rock-salt dopé au chrome et nous avons orienté notre travail de recherche dans le sens d'investiguer le comportement demi-métallique dans ce type des composés.

L'objectif est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt en utilisant le même type de calcul que les précédents tout en considérant en plus le modèle de Gibbs quasi-harmonique pour la prédiction des propriétés thermodynamiques.

IV.2 Considérations techniques

Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en spin polarisé (SP-DFT) [22] et sur la méthode FP-LAPW [23], implantée dans le code WIEN2k [24] ; c'est dans ce contexte que les solutions de l'équation de Kohn-Sham [25] sont cherchées.

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

Pour simuler les propriétés du semi-conducteur MgSe dopé au chrome (Cr), nous avons utilisé une super cellule ($1 \times 1 \times 1$) à huit atomes de la structure rock-salt (RS) de symétrie cubique dont le groupe d'espace est Fm-3m figure IV.1, contenant quatre atomes Mg et quatre atomes Se.

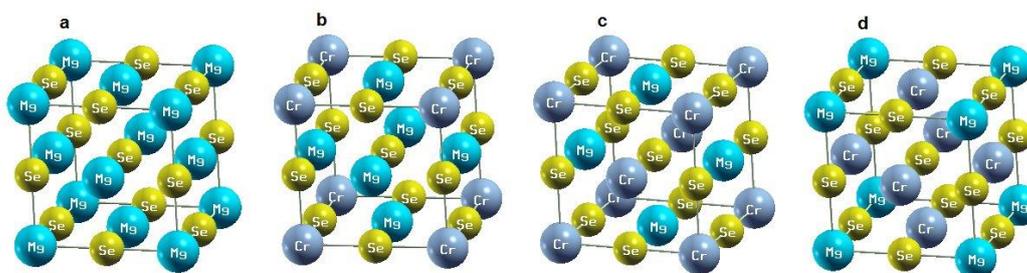


Figure IV.1 : Structures cristallines (a) jusqu'à (d) des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Les sphères grises, bleues et jaunes claires, indiquent respectivement les atomes de Cr, Mg et Se.

Les trois composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) qui ont fait l'objet de notre étude sont réalisés par remplacement, dans le binaire MgSe, des atomes Mg par des atomes Cr. Le calcul des paramètres structuraux des composés est exécuté à l'aide de l'approximation du gradient généralisée WC-GGA [26], développée par Wu et Cohen pour estimer le terme d'échange-corrélation (XC).

Pour prédire les propriétés électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$, nous recourons à l'approche du gradient généralisé PBE-GGA [27] de Perdew-Burk-Ernzerhof, combinée avec l'approximation TB-mBJ [28] de Tran-Blaha modified Becke Johnson. Dans notre cas, les fonctions de base $R_{mt} \times K_{Max}$ sont choisies égales à 8, où R_{mt} est le plus petit rayon des sphères muffin tin et K_{Max} est le rayon de coupure pour la base de fonctions d'onde. La configuration électronique de Mg est $3s^2$, celle de Cr est $3d^54s^1$ et celle de Se est $3d^{10}4s^24p^4$; ces électrons sont traités comme des électrons de valence. Les valeurs des rayons atomiques (R_{mt} muffin-tin) des atomes Mg,

Se et Cr sont respectivement 2.31, 2.20 et 2.31 unités atomiques ($a.u$), alors que la densité de charge étendue de Fourier est tronquée à $G_{max} = 12 (a.u)^{-1}$, et le maillage k de $12 \times 12 \times 12$ équivalent à 2000 k points est sélectionné pour la zone de Brillouin (BZ). Pour chaque calcul, la convergence de l'énergie totale du système est égale à 10^{-4} (Ry) lorsque la charge du système converge vers 0.0001 e .

Enfin, les paramètres structuraux des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) calculés dans la phase ferromagnétique en utilisant l'approximation WC-GGA (à partir des courbes $E(V)$ [29]), sont exploités dans le calcul des propriétés thermodynamiques via le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme Gibbs [30].

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1 Optimisation de la structure

Afin d'obtenir les propriétés structurales de l'état fondamental des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt ferromagnétique, nous avons appliqué l'approximation WC-GGA [26]. Les valeurs calculées de la constante de réseau à l'équilibre a_0 et du module de compressibilité B_0 sont présentées dans le tableau IV.I, elles sont extraites en ajustant la courbe calculée de l'énergie totale du système avec la courbe calculée à partir de l'équation de Birch-Murnaghan [29].

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

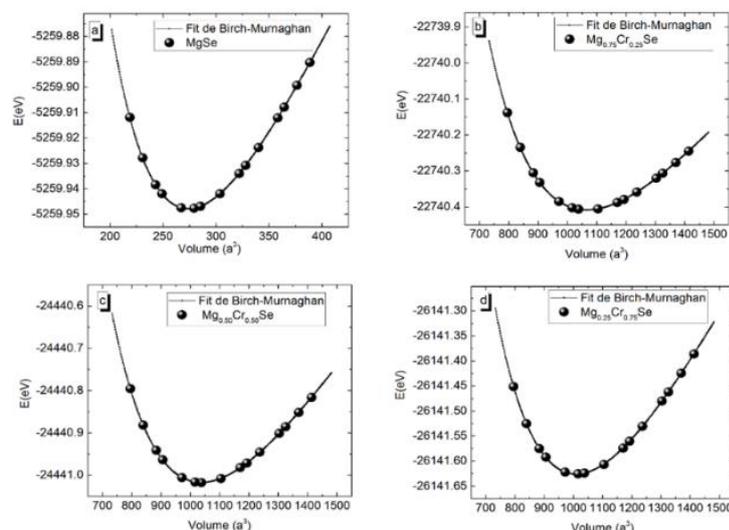


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) Les courbes sont calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA.

Les valeurs de nos paramètres structuraux sont comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales relevées de la littérature [19, 31-33].

Nous avons également étudié la stabilité des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la structure rock-salt ferromagnétique en estimant leurs énergies de formation E_f , obtenues via l'équation suivante [33-35] :

$$E_f = [E_{Total}(Mg_{1-x}Cr_xSe) - 1 - xE_{bulk}(Mg) - xE_{bulk}(Cr) - E_{bulk}(Se)] \quad (IV.1)$$

Où

- $E_{Total}(Mg_{1-x}Cr_xSe)$ représente l'énergie totale du composé.
- $E_{bulk}(Mg)$, $E_{bulk}(Cr)$, et $E_{bulk}(Se)$ sont les énergies totales par atome de Mg, Cr, et Se respectivement.
- $1 - x$, x représentent les concentrations d'atomes Mg, Cr dans la maille élémentaire.

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

L'énergie de cohésion (E_c) des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) est ensuite prédite à partir de la relation (VI.2) ci-dessous, le but est d'évaluer la pérennité de la stabilité thermodynamique des composés :

$$E_c = [E_{Total}(Mg_{1-x}Cr_xSe) - 1 - xE_{atom}(Mg) - xE_{atom}(Cr) - E_{atom}(Se)] \quad (VI.2)$$

Où

- E_{atom} est l'énergie de l'atome libre dans son état fondamental, elle est calculée en supposant que chaque atome est isolé dans une cellule cubique de constante de réseau égale à 15 (Å) afin de négliger les interactions avec les atomes voisins.

Les valeurs calculées de E_c et de E_f sont aussi indiquées dans le tableau IV.1

Tableau IV.I : Valeurs de la constante de réseau a_0 (Å) du module de compressibilité B_0 (GPa) de l'énergie de formation E_f , et de l'énergie de cohésion E_c des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt, calculées par l'approximation WC-GGA.

Composé	Constante de réseau a_0 (Å)			Module de compressibilité B_0 (GPa)			E_f (eV/atome)	E_c (eV/atome)
	Notre travail	Cal.	Exp	Notre travail	Cal.	Exp	Notre travail	Notre travail
MgSe	5.46	5.46 [19] 5.51 [31]	5.47 [32]	64.62	65.0 [19] 61.0 [33]	-		
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$	5.41	-	-	67.69	-	-	-0.657	-2.928
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$	5.36	-	-	73.64	-	-	-0.528	-3.400
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$	5.31	-	-	76.46	-	-	-0.398	-3.870

La valeur du paramètre de réseau du binaire MgSe, que nous avons trouvée est en très bon accord avec celle obtenue expérimentalement [32], elle est

également en bon accord avec les valeurs théoriques obtenues par d'autres auteurs [19,31] ; elle décroît avec l'augmentation du taux du dopant (Cr) dans les composés à cause de la taille de l'atome Cr qui est inférieure à celle de Mg. Cependant, la valeur du module de compressibilité dans les composés augmente avec l'augmentation du pourcentage de Cr.

Quant aux valeurs des énergies de formation et de cohésion, elles sont affectées d'un signe moins (valeurs négatives) comme il est montré dans tableau IV.I. Ces résultats indiquent bel et bien que nos composés peuvent cristalliser avec une bonne stabilité pérenne dans la structure rock-salt ferromagnétique.

Nous rappelons que faute de disponibilité, dans la littérature, de données expérimentales ou théoriques du paramètre de réseau et du module de compressibilité des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75), nous avons donc utilisé nos valeurs calculées de la constante de réseau pour calculer les autres propriétés.

IV.3.2 Propriétés électroniques

IV.3.2.1 Structure de bande d'énergie et densité d'états électronique

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques du composé binaire MgSe dopé au chrome (Cr) pour réaliser les composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt. Ces propriétés apportent des informations importantes sur la nature des composés, sur leur utilité et sur leur usage dans les dispositifs spintroniques.

Nous avons calculé les courbes de structures de bande d'énergie et les courbes de densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ à l'aide de l'approche TB-mBJ-PBE, dans la première

zone de Brillouin (BZ) et ceci pour les deux orientations du spin Up (vers le haut (\uparrow)) et Down (vers le bas (\downarrow)).

Les résultats sont présentés sur les figures IV.3, IV.4 et IV.5, où l'énergie de Fermi (E_F) est prise égale à zéro.

Pour le cas des spins majoritaires (up), les trois composés possèdent une nature métallique en raison d'existence d'états électroniques au niveau de Fermi « pic centré à (E_F) ».

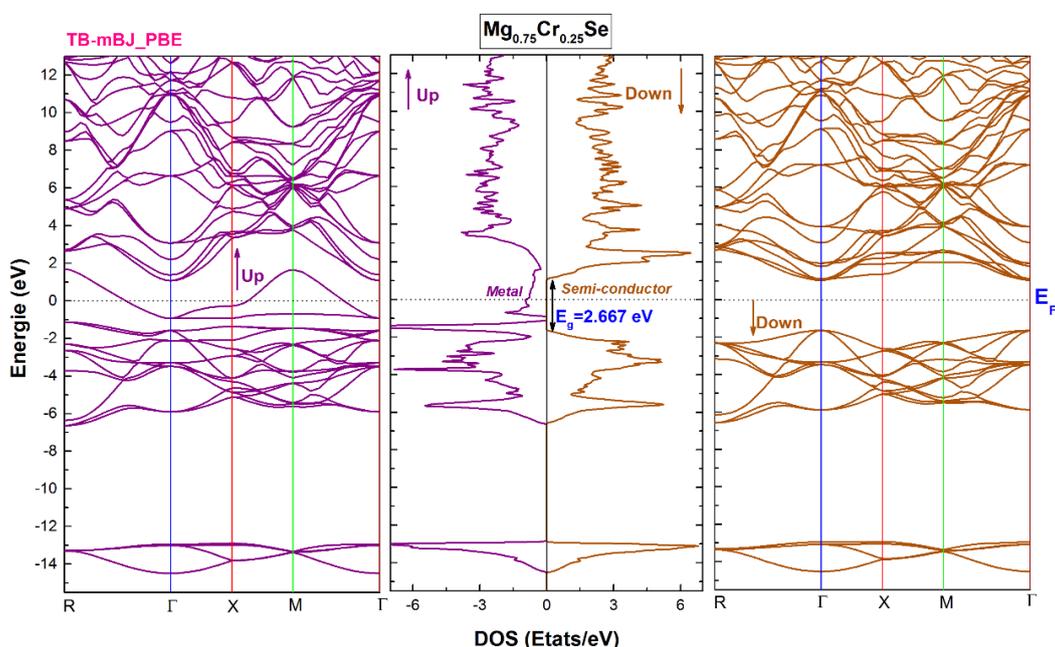


Figure IV.3 : Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.

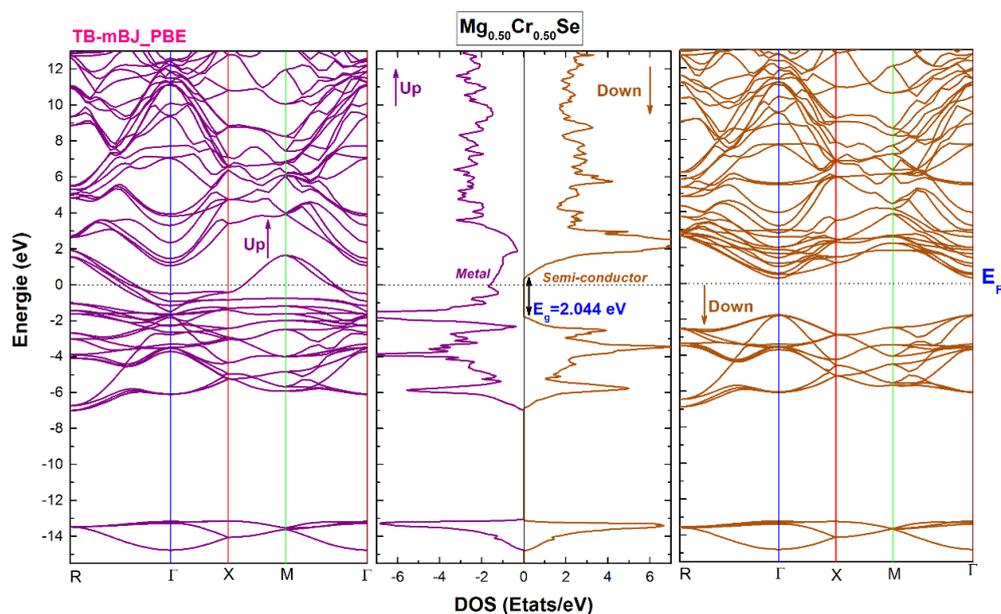


Figure IV.4 : Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.

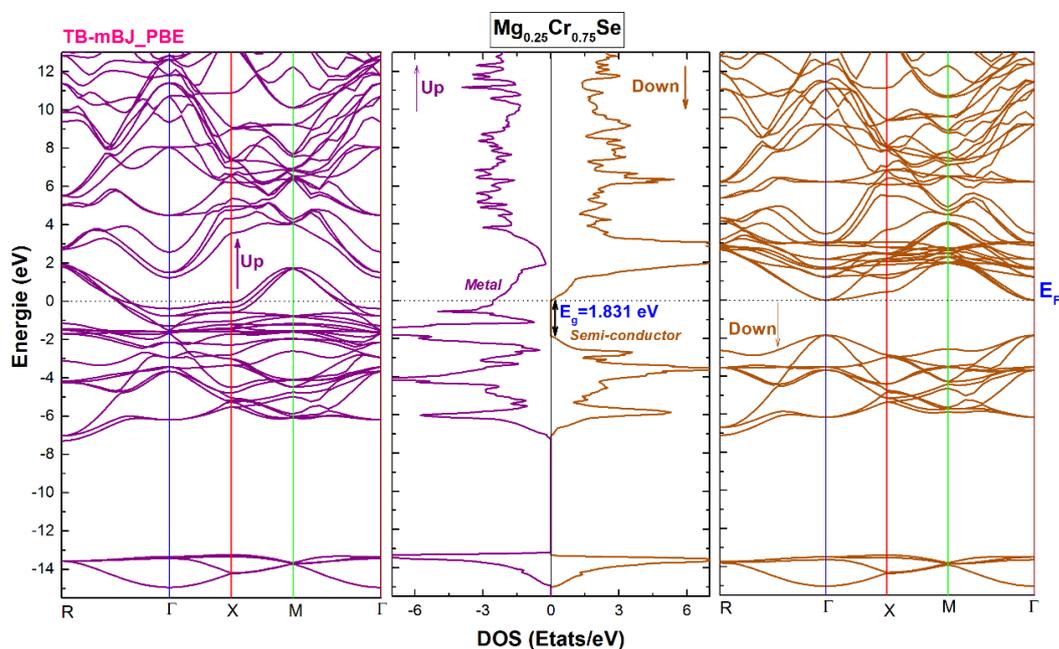


Figure IV.5 : Courbes calculées des bandes d'énergie et de densité d'état électronique totale, polarisées en spin du composé $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$. Les calculs sont effectués via l'approche TB-mBJ-PBE.

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

Pour les cas des spins minoritaires (Down), les trois composés présentent un gap situé entre le haut de la bande de valence (TVB) et le bas de la bande de conduction (BCB) dans la direction Γ de haute symétrie de la zone de Brillouin indiquant leur caractère semi-conducteur. Les valeurs du gap relevées sont 2.667 (eV), 2.044 (eV) et 1.831 (eV) pour $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$, respectivement. Cette décroissance observée sur les valeurs du gap énergétique, avec l'augmentation de la teneur de Cr dans les composés, est la conséquence du déplacement du bas de la bande de conduction vers le niveau de Fermi toujours dans la direction Γ de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Cette double nature (semi-conducteur pour les spins Down et métal pour les spins Up) des composés leur confère le caractère demi-métallique et permet de les classer parmi les matériaux DMS.

Une autre grandeur caractéristique des DMS est le gap demi-métallique $G_{HM}(eV)$ (Half Metallic gap HM). Ce paramètre est un excellent indicateur de qualité des DMS et de leurs applications dans les dispositifs spintroniques; il est défini pour une orientation donnée (spin up ou down où on a un semi-conducteur) comme étant la valeur la plus petite choisie entre celle correspondant à l'écart entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi et l'écart entre le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi.

Les valeurs calculées de G_{HM} sont énumérées dans le tableau IV.2, et l'on peut voir qu'elles deviennent de plus en plus petites avec l'accroissement du taux de Cr dans les composés.

Tableau IV.2 : Valeurs du gap énergétique (gap direct) $E_g^{\Gamma-\Gamma(\text{Down})}$ (eV) et du gap demi-métallique G_{HM} (eV) des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$.

Composé	$E_g^{\Gamma-\Gamma(\text{Down})}$ (eV)	G_{HM} (eV)
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$	2.667	0.902
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$	2.044	0.382
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$	1.830	0.168

Afin de mieux voir la distribution des électrons dans les bandes d'énergie des composés $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$, nous avons tracé leurs courbes de densité d'états électronique partielle (PDOS) dans un intervalle d'énergie compris entre -15 (eV) et + 12 (eV) et nous les avons représentées sur les Figures IV.6, IV.7 et IV.8. Nous rappelons que le niveau de Fermi (E_F) est toujours mis à zéro (ligne verticale rouge en pointillées).

Avant de commenter les courbes PDOS, il convient de s'assurer tout d'abord d'une caractéristique essentielle des DMS et qui est le degré de polarisabilité en spins (P) au niveau de Fermi et dont la valeur est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (\text{IV.3})$$

Où $N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont respectivement les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi (E_F) pour les deux orientations du spin : Up et Down.

Sachant que la densité d'états électronique au niveau de Fermi des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ (pour le cas des spins minoritaires) est $N^\downarrow(E_F) = 0$, leur polarisation en spins est donc égale à 100 %, d'où la satisfaction de la caractéristique fondamentale des DMS.

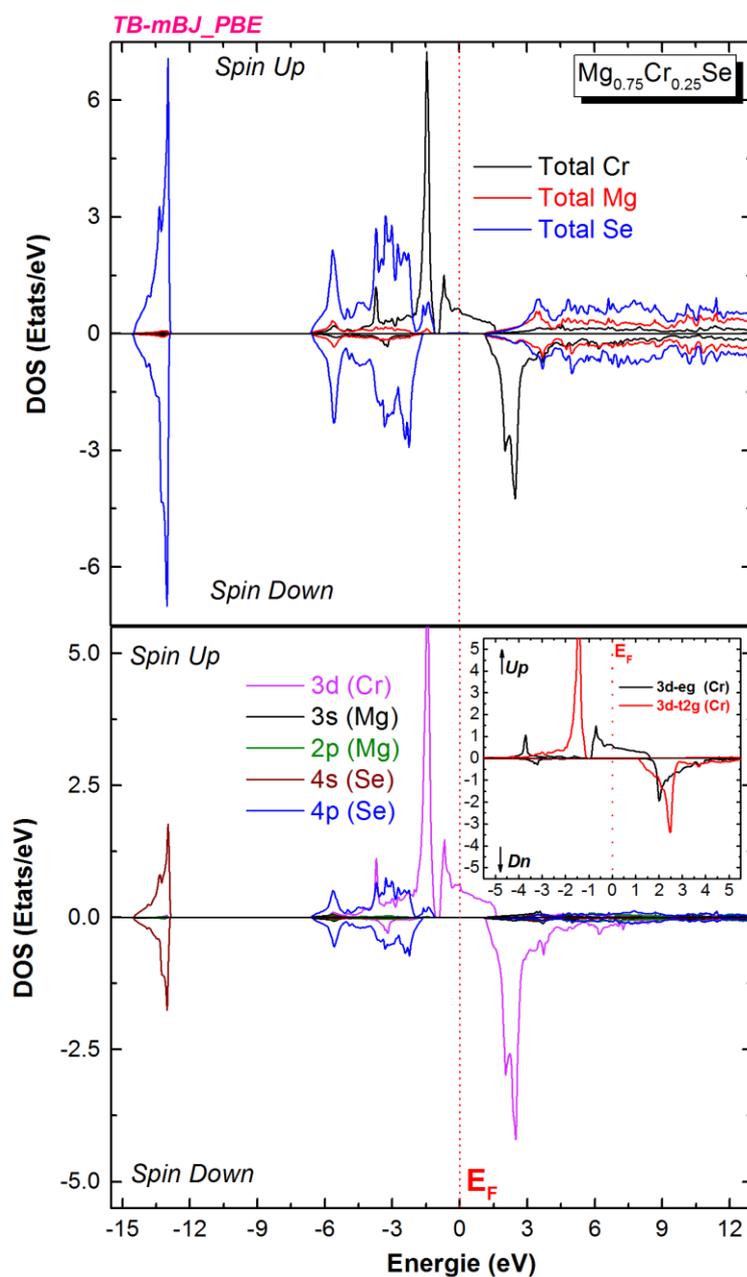


Figure IV.6 : Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) de Cr du composé $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$. Les calculs sont effectués en utilisant l'approche TB-mBJ-PBE.

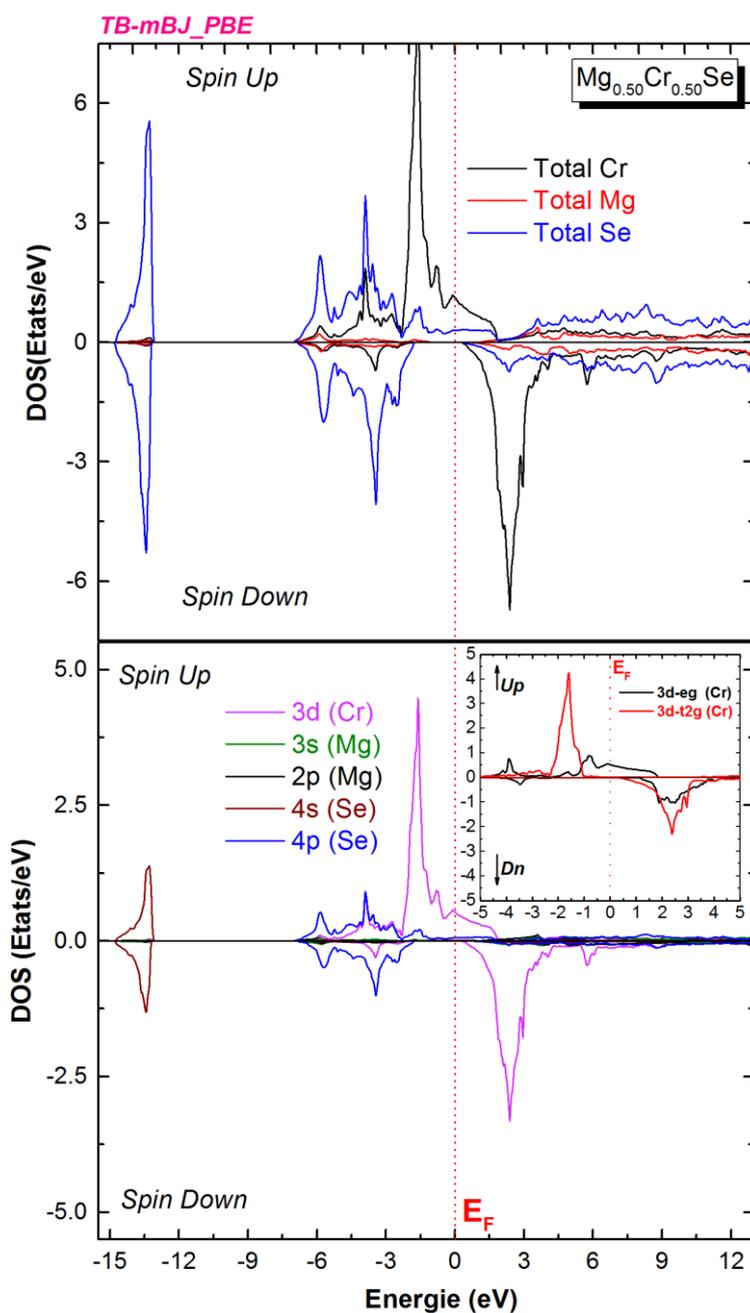


Figure IV.7 : Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d- eg , 3d- t_{2g}) de Cr du composé $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$. Les calculs sont effectués en utilisant l'approche TB-mBJ-PBE.

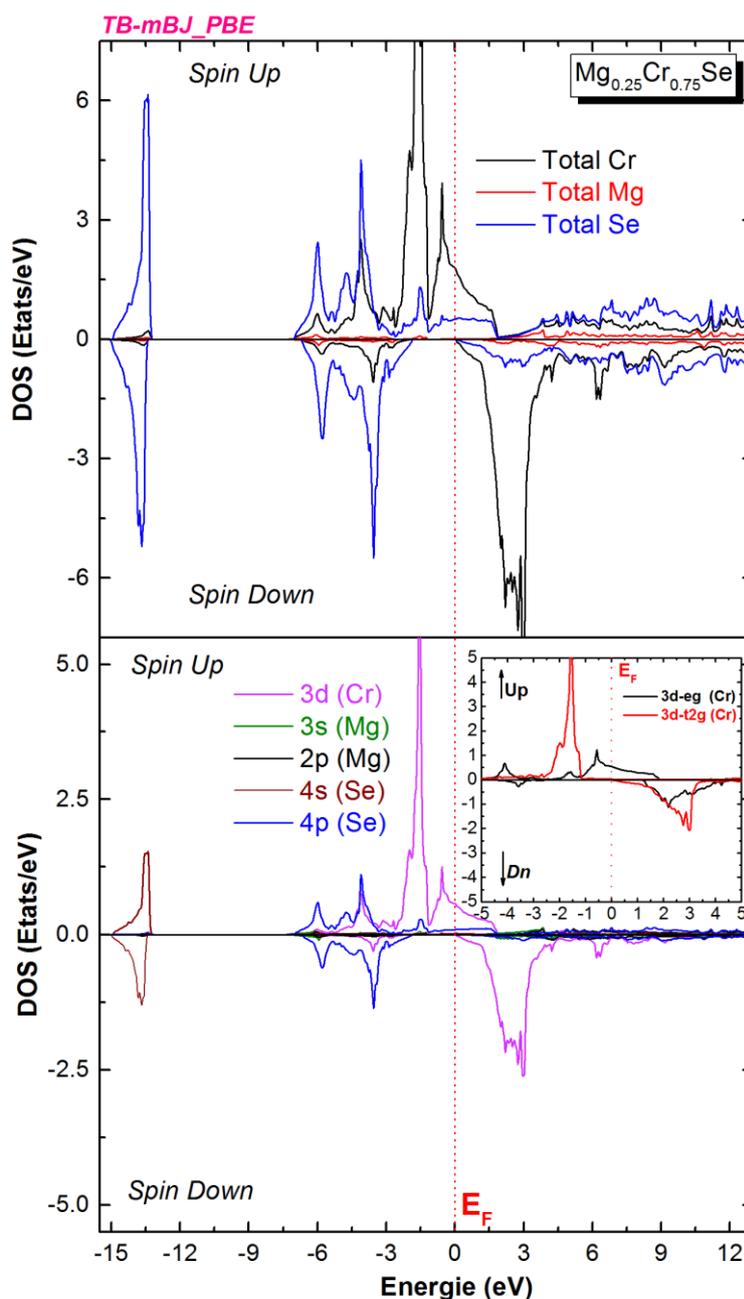


Figure IV.8 : Courbes de densité d'états électronique polarisées en spin : totale (TDOS) et partielle (PDOS) relatives aux états électroniques (2p, 3s) de Mg, (4s, 4p) de Se et (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) de Cr du composé $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$. Les calculs sont effectués en utilisant l'approche TB-mBJ-PBE.

Pour les trois composés et dans les deux directions du spin, nous avons mis en évidence les contributions des états électroniques à la densité d'états. Dans

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

la région située entre -15.5 (eV) et -12.5 (eV) en dessous de E_F , seuls les états '4s' (Se) existent ; entre -7 (eV) et 3.5 (eV), on trouve les états '4p' (Se) et '3d' (Cr).

Concernant l'intervalle où l'énergie est supérieure à 3 eV, on a une présence des états '3d' du chrome, des états '2p' et '3s' de Mg et '4s' et '4p' de Se

Pour rappel, les états '3d' (Cr) subissent une dégénérescence et se divisent en deux sous niveaux désignés par 'e_g' et 't_{2g}' selon la théorie du champ cristallin, en relation avec l'environnement octaédrique de l'atome Cr (**Annexe 1-B**).

La valeur de la densité d'états électronique au niveau de Fermi pour le cas de spin minoritaire ($N^\uparrow(E_F)$) dans les composés, augmente en fonction du taux de chrome. Nous avons relevé les valeurs suivantes : 0.61 (états/eV) pour $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, 1.13 (états/eV) pour $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et 1.86 (états/eV) pour $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$. Une forte contribution des états '3d-e_g' (Cr) est observée, elle domine considérablement les états '4p' (Se) et '3d-t_{2g}' (Cr). Pour cette orientation du spin, le caractère métallique (spin Up) des composés résulte de la forte hybridation entre les états '4p' (Se) et '3d' (Cr).

Les courbes de densité d'états électronique (cas des spins Down) affichent clairement une valeur nulle au niveau de fermi ($N^\downarrow(E_F) = 0$) et ceci pour toutes les concentrations considérées, ce qui donne une polarisation $P = 1$.

L'énergie d'échange ($\Delta_x(d) = d_\downarrow - d_\uparrow$), définie comme étant l'écart d'énergie entre les pics des états '3d' du chrome (observés sur les courbes DOS pour les deux configurations du spin : Up et Down), a également été calculée. Elle a été comparée à l'énergie du champ cristallin ionique ($E_{crys} = d_{t2g} - d_{eg}$) dans le but de mettre en évidence un ordre ferromagnétique stable.

En outre, l'énergie d'interaction 'sp-d' ($\Delta_x(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$) entre bandes de valence (spin Up et spin Down) a été calculée dans le but d'apporter un plus à la compréhension du ferromagnétisme dans nos composés.

Selon le tableau IV.3, les valeurs calculées de $\Delta_x(d)$ sont plus importantes que celles de $E_{cryst} = d_{t2g} - d_{eg}$. Ces résultats sont un bon indicateur de l'existence du ferromagnétisme dans les composés. Le signe négatif affectant la valeur de $\Delta_x(pd)$ signifie que le potentiel effectif associé aux spins minoritaires est plus important que celui associé aux spins majoritaires. Sur la base de ces résultats, le comportement HM des composés est confirmé.

Tableaux IV.3 : Valeurs de l'énergie d'échange $\Delta_x(d)$, de l'énergie du champ cristallin ionique $E_{crystal}$ et de l'énergie d'interactions (pd) des composés $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$.

Composé	$\Delta E_{crystal}$	$\Delta_x(d)$	$\Delta_x(pd)$
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$	0.463	3.918	-0.514
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$	0.490	4.000	-0.706
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$	0.816	4.544	-0.680

IV.3.2.2 Densité de charge électronique

Afin d'étudier les liaisons entre les atomes dans nos composés, nous avons calculé leurs courbes de densité de charge électroniques en utilisant l'approximation TB-mBJ-PBE. Les calculs sont effectués dans un espace bidimensionnel 2D et précisément dans le plan (110) en prenant en compte les deux configurations de spins (Up et Down). Les courbes sont présentées sur la figure IV.9.

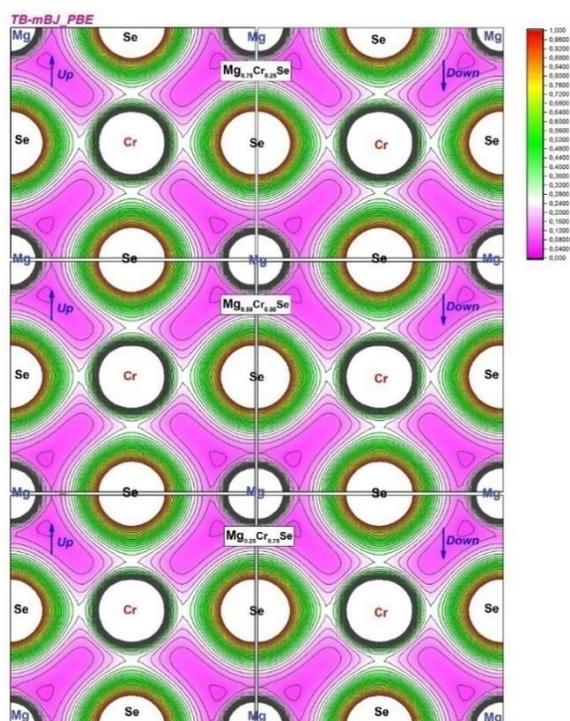


Figure IV.9 : Courbes de densité de charge électronique des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) pour les deux configurations de spins (Up et Down), calculées à l'aide de l'approximation TB-mBJ-PBE.

Visiblement, la figure IV.9 ne montre pas de différences notables entre les courbes de densités de charge électronique de valence totale et ceci pour tous les composés étudiés. Le tracé du contour fait ressortir le caractère ionique de la liaison Mg-Se en raison de la différence d'électronégativité de Pauling et d'une forte liaison covalente Cr-Se, tandis que la répartition de la charge entre les atomes identiques est synonyme du caractère covalent partiel. En d'autres termes, la charge de valence autour des sites Mg provient des états s, et celle autour des atomes de Se, quant à elle, elle provient des états 's' et 'p'.

IV.3.3 Propriétés magnétiques et couplage d'échange

En utilisant l'approximation TB-mBJ-PBE, nous avons calculé le moment magnétique total des composés DMS $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la phase rock-salt ferromagnétique. Nous avons également calculé le moment

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

magnétique local sur chaque site atomique pour chacun des composés ; les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.4.

Nous rappelons que, d'après la règle de Hund, la configuration électronique des états '3d' (Cr) dans les composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ est $d^4(t_{2g}^3e_g^1)$; par conséquent, la bande '3d' (Cr) relative aux spins majoritaires est partiellement remplie et contient trois électrons alors que celle correspondant aux spins minoritaires est vide.

Tableau IV.4 : Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux ainsi que des constantes d'échange des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$). Les calculs sont effectués via l'approximation TB-mBJ-PBE.

Composé	$M^{Tot} (\mu_B)$	$M^{Cr} (\mu_B)$	$M^{Mg} (\mu_B)$	$M^{Se} (\mu_B)$	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$	4.000	3.654	0.006	-0.026	3.917	-1.028
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$	4.000	3.639	0.013	-0.032	1.810	-0.706
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$	4.000	3.668	0.021	-0.065	1.012	-0.453

Les valeurs des moments magnétiques locaux du dopant (Cr), pour toutes les concentrations étudiées, telles que indiquées dans le tableau IV.4, sont toutes inférieures à la valeur 4 (μ_B), fournie par la règle de Hund. Les écarts observés entre ces valeur et la valeur 4 (μ_B), sont dus principalement à la forte interaction (hybridation) entre les états électroniques de type 'd' de Cr et les états électroniques de type 'p' de Se conduisant à une diminution de la valeur de $M^{Tot} (\mu_B)$ avec l'augmentation du taux de Cr dans les composés. En plus du moment magnétique propre au chrome dans les composés, on note aussi l'existence d'un moment magnétique localisé de faible magnitude sur les sites atomiques non magnétiques de Mg et Se.

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

Notons que le signe (-) qui affecte les valeurs du moment magnétique local de l'atome Se signifie que l'interaction entre son moment magnétique de spin et celui de Cr est antiferromagnétique, alors que le signe (+) affectant les valeurs du moment magnétique de Mg signifie que l'interaction entre son moment magnétique de spin et celui de Cr est ferromagnétique.

Les valeurs des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés ternaires sont calculées à partir des équations (IV.4) et (IV.5) ci-dessous [40,41] ; elles sont portées dans le tableau IV.4.

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{x\langle S \rangle} \quad (IV.4)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x\langle S \rangle} \quad (IV.5)$$

Où :

- N_0 est la concentration volumique des sites cationiques.
- x est la concentration en atome de Cr.
- $\langle S \rangle$ l'aimantation moyenne par ion Cr.
- ΔE_C et ΔE_V sont respectivement données par les équations (IV.6) et (IV.7) :

$$\Delta E_C = E_{MBC}^{\downarrow} - E_{MBC}^{\uparrow} \quad (IV.6)$$

$$\Delta E_V = E_{MBV}^{\downarrow} - E_{MBV}^{\uparrow} \quad (IV.7)$$

- E_{MBC}^{\downarrow} et E_{MBC}^{\uparrow} désignent les minimums de la bande de conduction dans les directions respectives down et up.
- E_{MBV}^{\downarrow} et E_{MBV}^{\uparrow} désignent le maximum de la bande de valence dans les directions respectives down et up.

Pour les trois composés, les valeurs de $N_0\alpha$ sont positives et celles de $N_0\beta$ sont négatives indiquant respectivement que l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme se produisent, entre la bande de valence et les états '3d' de Cr et entre la bande de conduction et ces mêmes états '3d'.

IV.3.4 Propriétés thermodynamiques

Afin de prédire les propriétés thermodynamiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) dans la phase ferromagnétique rock-salt, nous avons appliqué la théorie du cristal quasi-harmonique de Debye telle que mise en œuvre dans le programme Gibbs [42,43] combinée à la méthode FP-LPW.

L'étude des grandeurs thermodynamiques macroscopiques de nos composés est faite en fonction de la température dans l'intervalle allant de 0 à 1200 (K) avec une pression variant entre 0 et 20 (GPa).

IV.3.4.1 Capacité calorifique

Les figures VI.10 et VI.11 montrent l'évolution des courbes des capacités calorifiques à pression constante C_p et à volume constant C_v des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ en fonction de la température et de la pression.

Les valeurs de ces deux grandeurs thermodynamiques (C_p et C_v), enregistrées entre 0 et 300 (K), augmentent d'une manière exponentielle selon la loi T^3 et ont des comportements similaires pour les trois composés.

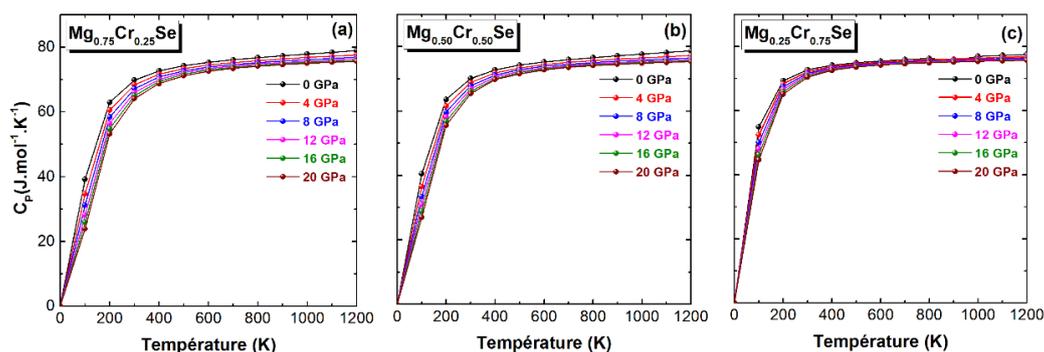


Figure IV.10 : Variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$ à différentes valeurs de la pression.

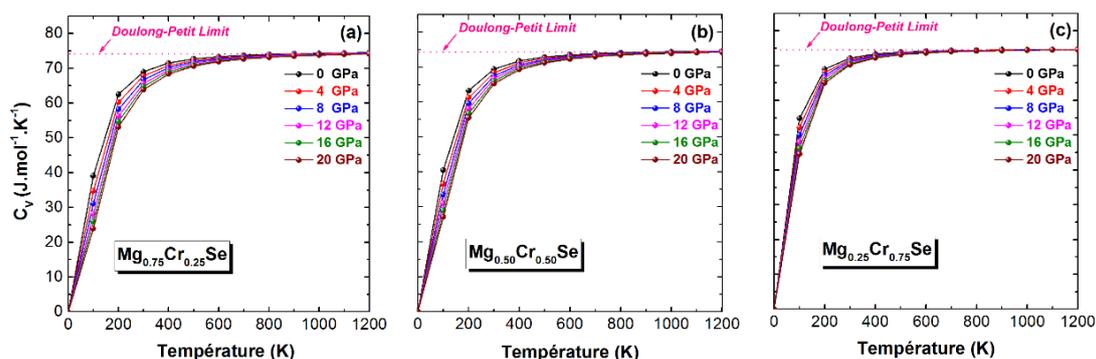


Figure IV.11 : Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes valeurs de la pression, des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$.

Pour $T > 300 K$, C_V tend vers une valeur limite connue sous le nom de limite de Dulong-Petit ; par contre, sur ce même intervalle de températures, C_P ne tend pas à une valeur constante.

Les valeurs de C_V dans les conditions normales de température et de pression des composés $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$ sont respectivement $69.0025 (J mol^{-1}K^{-1})$, $69.34634 (J mol^{-1}K^{-1})$, et $72.1579 (J mol^{-1}K^{-1})$.

IV.3.4.2 L'entropie S

Les courbes d'entropie S , enregistrées en fonction de la température à différentes valeurs de la pression des composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$, sont tracées sur la figure IV.12.

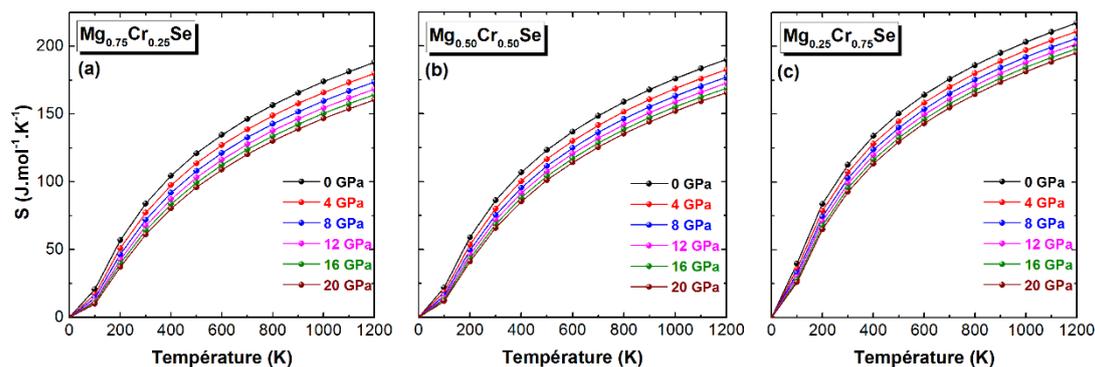


Figure IV.12 : Variation de l'entropie S des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$ en fonction de la température, à différentes valeurs de la pression.

Les courbes montrent une importante augmentation de l'entropie S avec la température, mais elle diminue avec l'augmentation de la pression pour une température donnée ; ce comportement est observé dans les trois composés.

IV.3.4.3 Le volume V

La figure IV.13 présente la variation du volume des composés DMS $Mg_xCr_{1-x}Se$ en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression.

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

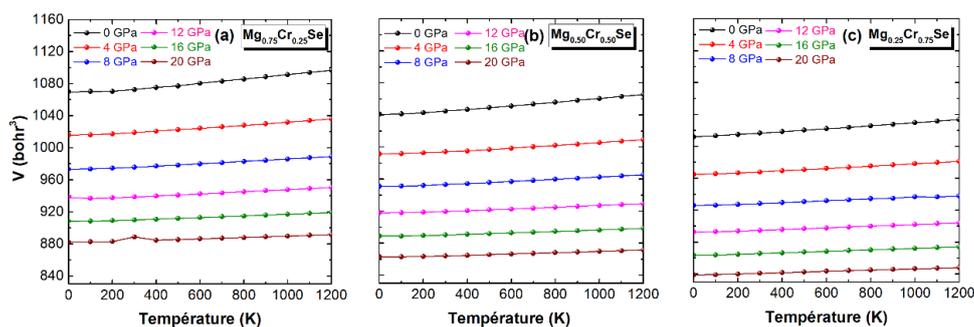


Figure IV.13 : Variation du volume V en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$.

Les résultats montrent pour une pression P donnée, que V augmente d'une manière monotone avec la température, en particulier pour les grandes valeurs de P . D'autre part, V diminue avec l'accroissement de P et du taux de Chrome (Cr) dans les composés.

IV.3.4.4 Le coefficient de dilatation

La variation du coefficient de dilatation thermique α des DMS $Mg_xCr_{1-x}Se$, en fonction de la température dans l'intervalle borné entre 0 et 1200 (K) a également été étudiée et à différentes valeurs de la pression ($P = 0, 4, 8, 12, 14$ et 20 GPa). Les courbes de cette grandeur sont tracées sur la figure IV.14.

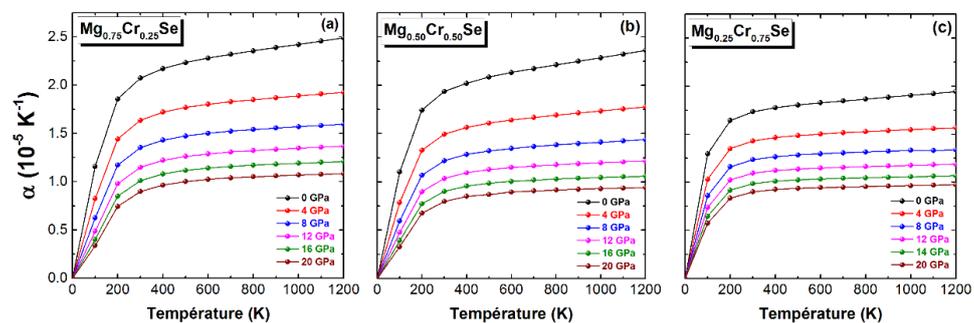


Figure IV.14 : Variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes valeurs de la pression pour les composés $Mg_xCr_{1-x}Se$.

Pour une pression donnée, α augmente rapidement avec la température dans l'intervalle allant de 0 à 300 (K) ; au-delà de 300 (K), il continue à augmenter mais lentement et tend vers une valeur presque constante aux grandes valeurs de la température.

Quand la valeur de la pression augmente, on note une diminution de la valeur de α pour une composition donnée. Enfin, pour une pression et une température données, α décroît avec l'augmentation du taux de Chrome (Cr) dans les composés.

IV.3.4.5 Le module de compressibilité B

La figure IV.15 montre l'évolution du module de compressibilité B des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$ avec la température à différentes valeurs de la pression.

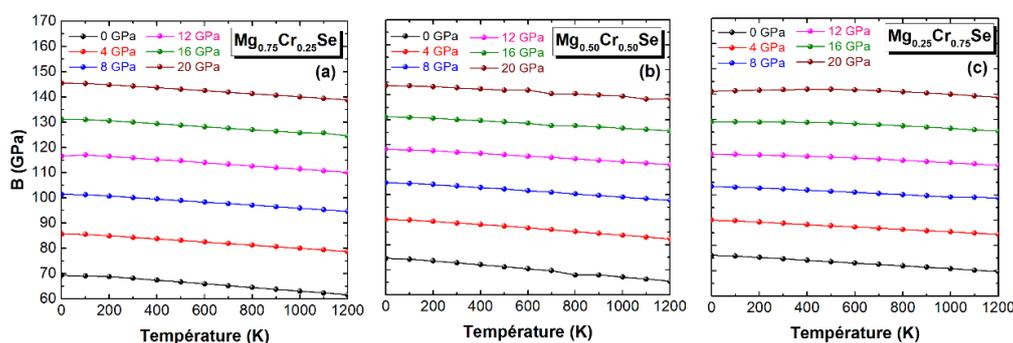


Figure IV.15 : Variation du module de compressibilité B des composés $Mg_xCr_{1-x}Se$ en fonction de la température à différentes valeurs de la pression.

Nous observons qu'à une pression donnée, la valeur de B diminue avec la température ; par contre quand la pression augmente, B augmente aussi. Notons que l'augmentation de la concentration dans les composés n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de B .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. **50**, 2024 (1983).
- [2] M. El Amine Monir, R. Khenata, G. Murtaza, H. Baltache, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Azam, S. Bin Omran, and H. Ud Din, Indian J. Phys **89**, 1251 (2015).
- [3] M. El Amine Monir, H. Baltache, R. Khenata, G. Murtaza, S. Azam, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin Omran, and R. Ali, J. Magn. Magn. Mater **378**, 41 (2015).
- [4] X. Wang, H. Khachai, R. Khenata, H. Yuan, L. Wang, W. Wang, A. Bouhemadou, L. Hao, X. Dai, R. Guo, G. Liu, and Z. Cheng, Sci. Rep. **7**, 1 (2017).
- [5] A. Bahnes, A. Boukortt, H. Abbassa, D.E. Aimouch, R. Hayn, and A. Zaoui, J. Alloys Compd. **731**, 1208 (2018).
- [6] C. Bourouis and A. Meddour, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1040 (2012).
- [7] M.H. Gous, A. Meddour, and C. Bourouis, J. Magn. Magn. Mater. **422**, 271 (2017).
- [8] H. Yahia and A. Meddour, J. Magn. Magn. Mater. **401**, 116 (2016).
- [9] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, and A. Tadjer, RSC Adv. **5**, 92328 (2015).
- [10] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, and A. Tadjer, J. Electron. Mater. **47**, 449 (2018).
- [11] M.A. Behbahani, M. Moradi, and M. Rostami, J. Electron. Mater. **47**, 2565 (2018).
- [12] Z.H. Yin, J.M. Zhang, and K.W. Xu, Mater. Chem. Phys. **183**, 201 (2016).

- [13] H. Choutri, M.A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E. Uçgun, and H.Y. Ocak, *Mater. Chem. Phys.* **148**, 1000 (2014).
- [14] M. Rashid, S.A. Ahmad, G.S. Abo, M. Imran, F. Hussain, N.A. Noor, and A. Karim, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **33**, 110 (2015).
- [15] N.A. Noor, S.M. Alay-E-Abbas, M.U. Sohaib, S.M. Ghulam Abbas, and A. Shaukat, *J. Magn. Magn. Mater.* **374**, 164 (2015).
- [16] Q. Mahmood, S.M. Alay-e-Abbas, M. Yaseen, A. Mahmood, M. Rashid, and N.A. Noor, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 1387 (2016).
- [17] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, and A. Shaukat, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 2327 (2014).
- [18] Z. Bordjiba, A. Meddour, and C. Bourouis, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2261 (2018).
- [19] S. Duman, S. Bagci, H.M. Tutuncu and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **73**, 205201 (2006).
- [20] B. Debnath, U. Sarkar, M. Debbarma, R. Bhattacharjee, and S. Chattopadhyaya, *J. Solid State Chem.* **258**, 358 (2018).
- [21] I. Khan, A. Afaq, H. A. Rahnamaye Aliabad, and I. Ahmad, *Comput. Mater. Sci* **61**, 278 (2012).
- [22] P. Hohenberg. And W. Kohn, *Phys. Rev* **136**, B864 (1964).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties karlheinze Schwarz, Techn. Wien, Austria (2014).
- [23] D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [25] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [26] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

- [27] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1996).
- [28] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [29] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [30] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004).
- [31] G. Gokoglu, M. Durandurdu, and O Gulseren, Mater. Sci. **47**, 593 (2009).
- [32] A.L. Ruoff, T. Li, A.C. Ho, M.F. Pai, H. Luo, R.G. Greene, C.Narayana, J.C. Molstad, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, and P.E.van Camp, Phys. Rev. Lett. **81**, 2723 (1998).
- [33] J. Bai, J.M. Raulot, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, J. Appl. Phys. **109**, 014908 (2011).
- [34] J. Bai, J.M. Raulot, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, J. Appl. Phys. **108**, 064904 (2010).
- [35] S.M. Alay-E-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaukat, and Y. Lei, Solid State Sci. **14**, 1525 (2012).
- [36] A. Sadoc, C. De Graaf, and R. Broer, Phys. Rev. B **75**, 165116(2007).
- [37] A. Fert, Rev. Mod. Phys. **80**, 1517 (2008)
- [38] F.G. Aliev, Phys. B **171**, 199 (1991).
- [39] E. Bruck, N.T. Trung, Z.Q. Ou, and K.H.J. Buschow, Scr. Mater. **67**, 590 (2012).
- [40] J.A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman, Solid State Commun. **29**, 435 (1979).
- [41] S. Sanvito, P. Ordejon, and N.A. Hill, Phys. Rev. B **63**, 165206 (2000).

CHAPITRE IV. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ALLIAGES $Mg_{1-x}Cr_xSe$ DANS LA PHASE ROCK-SALT POUR LES APPLICATIONS SPINTRONIQUE

- [42] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Solid State Commun. **145**, 91 (2008).
- [43] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Phys. B **403**, 2851 (2008).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'exploitation du spin de l'électron en plus de sa charge électrique a donné naissance à de nouveaux dispositifs dans le domaine du transport et du traitement de l'information, c'est le domaine de la spintronique.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) occupent une importante place dans ce domaine ; parmi ceux-ci, nous citons les semi-conducteurs de type II-VI qui sont des composés prometteurs en raison des avantages qu'ils présentent notamment leur super efficacité en polarisation et en injection de spin ainsi que leur structure cristalline qui est compatible avec les appareils existant.

L'étude menée dans le cadre de cette thèse est théorique et repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SP-DFT) qui est une méthode de calcul ab initio dotée de performantes capacités pour décrire efficacement les systèmes magnétiques, en particulier les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

Dans ce contexte, nous nous intéressons au calcul des propriétés physiques du composé binaire MgSe dopé aux métaux de transition (Mn et Cr) à différentes concentrations. Les différentes propriétés sont calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$ dans la phase zinc-blende en variant la concentration du dopant ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Les valeurs calculées du paramètre du réseau et du module de compressibilité à l'équilibre des composés binaires MgSe et MnSe sont en bon accord avec

les valeurs théoriques et expérimentales relevées de la littérature. Dans les composés ternaires, il a été observé une diminution de la valeur du paramètre du réseau avec l'augmentation du taux de l'impureté (Mn) ; inversement, la valeur du module de compressibilité augmente quand la concentration de Mn augmente.

L'analyse des bandes d'énergies électroniques et des densités d'états électroniques calculées en spins polarisés a montré que les trois composés ternaires sont des semi-conducteurs ferromagnétiques à large gap direct dans la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) et ceci pour les spins majoritaires (Up) et minoritaires (Down). Cependant, les valeurs du gap sont assez différentes pour les deux orientations du spin ; en effet, elles varient en diminuant avec l'augmentation de l'impureté pour les spins majoritaires mais elles sont presque constantes et relativement élevées pour les cas des spins minoritaires.

Ce comportement ferromagnétique semi-conducteur en spins polarisés des ternaires peut leur conférer d'excellentes propriétés optiques et magnétiques à la fois.

L'étude magnétique de nos composés a montré que les valeurs calculées du moment magnétique total étaient égales à 5 (μ_B), provenant en grande partie du dopant (Mn). Nous avons également mis en évidence l'existence de petits moments magnétiques (moments de faible magnitude) sur les sites non magnétiques de Mg et Se, créés par l'hybridation impliquant les états 'p' de (Se) et 'd' de (Mn).

Dans un deuxième temps, nous avons orienté notre recherche sur le même semi-conducteur binaire (MgSe) mais dopé cette fois-ci au chrome (Cr). L'étude avait deux objectifs : le premier était l'investigation du caractère demi-métallique (HM) dans les composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$, absent dans les composés $Mg_{1-x}Mn_xSe$, et le second était l'étude de leurs propriétés thermodynamiques non disponibles dans la littérature. L'étude des composés

ternaires $Mg_{1-x}Cr_xSe$ est faite dans la structure rock-salt pour $x= 0.25, 0.50$ et 0.75 .

Les résultats réalisés peuvent être présentés comme suit :

L'étude structurale a mis en évidence une diminution de la valeur du paramètre du réseau lorsque la concentration de l'impureté (Cr) augmente.

L'analyse des densités d'états électroniques (DOS) et des bandes d'énergie électroniques a montré que les composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$, dans la structure rock-salt, possèdent un caractère demi-métallique, principale caractéristique des DMS.

Les valeurs du moment magnétique calculées sur les différents sites atomiques dans les composés $Mg_{1-x}Cr_xSe$ indiquent une forte contribution provenant de l'élément magnétique (Cr) ; les autres contributions provenant des sites atomiques non magnétiques de Mg et Se sont relativement faibles et leurs origines sont expliquées par l'hybridation impliquant les états électroniques de type 'p' (Se) et de type 'd' (Cr).

Les résultats thermodynamiques fournis par le modèle quasi-harmonique de Debye, mis en œuvre dans le code de Gibbs, ont montré que la concentration du dopant (Cr) et la pression n'ont pas d'impact significatif sur les grandeurs thermodynamiques C_p et C_v ; par contre, un effet est observé sur les autres grandeurs S , V et α .

Cette étude théorique du semi-conducteur MgSe dopé au manganèse (Mn) et au chrome (Cr) est révélatrice, elle a montré que selon la nature du dopage, on peut obtenir soit un ferromagnétique semi-conducteur soit un demi-métal. Ces résultats sont un bon indicateur aux expérimentateurs en matière d'orientation des travaux de recherche sur ces matériaux.

Ce travail ouvre des perspectives avenir étant donné que certains aspects n'ont pas encore été abordés. Par conséquent, nous envisageons compléter notre étude sur ces matériaux par les travaux suivants :

Etude des propriétés optiques et élastiques.

Etude du MgSe dopé, sous forme de couches minces (Etude à deux dimensions).

Annexe 1

A. Théorie du champ cristallin dans le cas de la symétrie tétraédrique

Un tétraèdre peut toujours être représenté dans un cube (figure A-1). Dans les cas des complexes tétraédriques (champ tétraédrique), les ligands sont placés dans les positions entre les axes x, y, z (en réalité ils occupent 4 sommets du cube, voir figure ci-dessous).

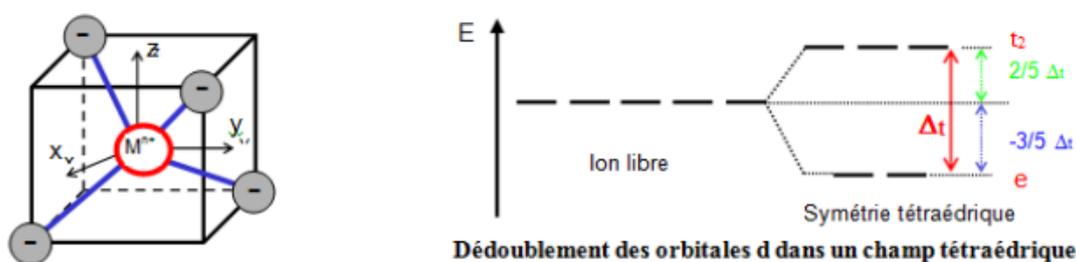


Figure A-1 : Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux des orbitales d menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux e_g et t_{2g} .

La levée de dégénérescence est traduite par l'écart Δ_t (énergie de dédoublement des orbitales d pour une symétrie tétraédrique), séparant les orbitales e_g et t_{2g} . Dans ce cas-là, les orbitales $dx^2 - y^2$ et dz^2 sont stabilisées (dégénérescence 2, symbole e) en présentant un écart d'énergie entre leurs niveaux d'une valeur égale à $-\frac{3}{5}\Delta_t$ par électron. Par contre, les orbitales dxy, dyz, dxz sont déstabilisées (dégénérescence 3, symbole t_{2g}), la déstabilisation va correspondre à un écart $+\frac{2}{5}\Delta_t$ par électron.

Dans le cas du champ tétraédrique, l'énergie de dédoublement est plus petite que dans le cas du champ octaédrique. Pour le même ligand et les mêmes distances $M - L$, le rapport des deux valeurs est $4/9 \Delta_0$.

B. Théorie du champ cristallin dans le cas de la symétrie octaédrique

Lorsque les orbitales d sont dans un champ de symétrie octaédrique (figure B-1), on observe une levée partielle de dégénérescence, trois orbitales d seront stabilisées et les deux autres seront déstabilisées. La stabilisation ou déstabilisation des orbitales atomiques d dépend de leurs formes et orientation (qui dépendent du nombre quantique magnétique m_l). Les orbitales $dx^2 - y^2$, dz^2 ont leurs lobes orientés vers les ligands (charges négatives) et comme les orbitales présentent une densité électronique importante (charges négatives), leur niveau énergétique va monter (répulsion). La situation est inversée dans le cas des trois orbitales dxy , dyz , dxz parce que leurs lobes sont orientés vers les directions diagonales (entre les ligands).

Dans ce cas, les orbitales t_{2g} abaissent leur énergie, elles seront donc plus stables et cette stabilisation est traduite par un écart d'énergie égale à $-\frac{2}{5}\Delta_t$ par électron. Par contre, l'énergie des orbitales e_g a augmenté et la déstabilisation va correspondre à un écart de $+\frac{3}{5}\Delta_t$ électron.

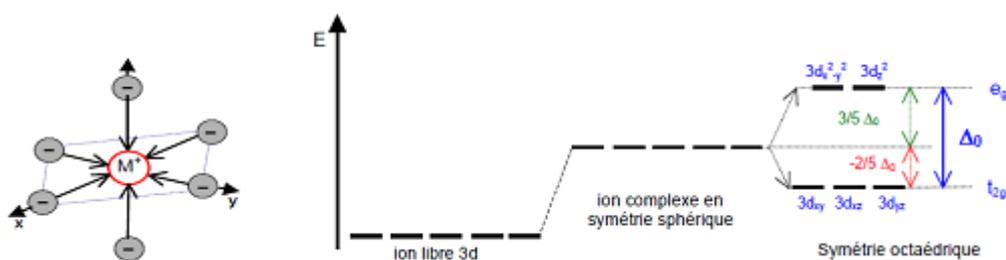


Figure B-1 : Effet du champ cristallin octaédrique sur les niveaux des orbitales d menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux e_g et t_{2g} .

Annexe 2



Ab Initio Theoretical Prediction of Structural, Electronic, and Magnetic Properties in the 3d (Mn)-Doped Zinc-Blende MgSe: A DFT-mBJ Approach

Zeyneb Bordjiba¹ · Athmane Meddour¹ · Chahrazed Bourouis¹

Received: 29 October 2017 / Accepted: 28 November 2017 / Published online: 8 December 2017
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2017

Abstract

In this paper, we have investigated the structural, electronic, and magnetic properties of magnesium selenium (MgSe) doped with transition metal manganese (Mn) impurity in the cubic diluted magnetic semiconductor (DMS) zinc blende structure. The compounds which we are interested are as $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ where x change between 0 and 1 by step 0.25. All properties are studied, using first-principles calculation of density functional theory under the framework of the full-potential linearized augmented plane waver (FP-LAPW). In our study, we employed the Wu-Cohen generalized approximation (WC-GGA) to optimize the crystal structure, whereas Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) as a new functional was applied to compute the electronic and magnetic properties in order to get some better degree of precision. The electronic band structures and density of state plots reveal ferromagnetic semiconducting behavior in these compounds, and the exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ are calculated to validate the effects resulting from exchange splitting process. Moreover, for each concentration x , the value of total magnetic moment has been estimated to equal to $5 \mu_B$. The important magnetic moments values obtained in these compounds indicate the potential for their use in spintronic devices.

Keywords MgMnSe · Magnetic properties · TB-mBJ · DMS alloys · Exchange mechanism

1 Introduction

The design and manufacture of new materials with often surprising properties is a very active field of research and modern technology. In this context, semiconductor doped with magnetic impurity represents an important class of materials used in the industry of new technologies; this is because it is possible to control the various physical properties such as the electronic and magnetic properties of the system by adjusting the content of a component of the alloy.

In parallel to this important technological development, spintronic is a new generation of microelectronic, which exploits the spin of charge carriers in the emerging field of promising materials for spin-based multifunctional devices

[1–3]. To move forward in this new science, we had to find semiconductor materials having also magnetic properties, which are called diluted magnetic semiconductor (DMS). Where the intensive research of these materials was initiated by the successful doping of non-magnetic semiconductors by magnetic atoms like the 3d transition metal (TM) (Mn, Cr, Ni, Fe, Co, Ti, etc.) or by rare earth metals (RE) (Ho, Gd, Nd, Sm, etc.) [4]. Another important feature of DMSs is that the energy band gap and other physical parameters can be controlled by varying composition of magnetic ions in these materials [5].

The main thrust behind this research is to develop new spintronics devices like spin valves, spin light-emitting diodes, magnetic sensors, logic devices, and ultra-fast optical switches [6].

On the other hand, several experimental [7–13] and theoretical [14–21] research is fixed on the DMSs-based magnetic element doped III–V and II–VI semiconductor to predict their magnetic properties for usages in spintronic application. As well, numerous groups of researchers investigated a large variety of high concentrations of Mn-doped zinc-blende DMS, such as $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [22],

✉ Zeyneb Bordjiba
bordjiba.zeyneb@yahoo.com

¹ Laboratoire de Physique des Matériaux,
Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401 24000,
Guelma, Algeria

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [23], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [24], $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, and $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [25]. It was found that these alloys exhibit a semiconducting nature in both spin channels, making this impurity (Mn) the best choice for finding excellent magnetic property, the reason for which it was used in our theoretical study.

In addition to that, the alkaline earth chalcogenides (AECs) (II = Be, Ca, Sr, Ba; VI = O, S, Se, Te) have engrossed much interest, due to their large band gaps and low dielectrics constants [26–29], making these compounds important for a large variety of optoelectronics devices.

Specifically, magnesium selenium (MgSe) is an attractive binary semiconductor of the II–VI family, which can excite in several phases [30], such as zinc blende with in experimental wide direct band gap of 4 eV at 0 K [31] and lattice constant of 5.89 Å [32]. Used in high-temperature, high-power blue and ultraviolet wavelength optics [32–35] in ZnSe-based laser diodes and light-emitting diodes (LEDs) as a cladding material [35]. Furthermore, some theoretical studies are available in the literature which reported the magnetic properties of MgSe semiconductor doped with 3d TM using the first-principles calculation [36–39].

According to the best of our knowledge, there are no experimental and theoretical studies of structural, electronic, and magnetic properties of Mn-doped MgSe for the full composition range (0–1), which restricts the comparison of our results. In the light of importance of these compounds in various magnetic and optoelectronic applications, our objective in this paper is to investigate the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ DMS compounds in the ferromagnetic zinc blende (B3) structure by using the ab initio calculation within the spin-polarization density framework (SP-DFT).

2 Theory and Method of Computation

The calculation of the present study is performed in the formwork of the SP-DFT [40] formulation. We have employed the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW+lo) method [41] as implemented in the WIEN2k code [42] to solve the Kohen-Sham equation [43] in order to investigate physical properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds in the zinc-blende phase (space group F-43m 216).

However, we consider a standard eight-atom supercell ($\text{Mg}_4\text{-nMn}_n\text{Se}$) which correspond to $(1 \times 1 \times 1)$ of zinc-blende phase with cubic symmetry; we obtained the structures of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ by replacing the Mg atoms

with Mn to get the compounds with 25, 50, and 75% concentrations, respectively.

For $x = 0.25$ and $x = 0.75$, the host lattice exhibit a cubic structure with space group $\bar{4}3m$, while for $x = 0.50$ the crystal present a tetragonal structure with space group $P4m2$.

The generalized gradient approximation function developed by Wu and Cohen (WC-GGA) [44] was used as the exchange correlation potential to calculate the ground state parameter, which provides an accurate account of structural properties of solids [45, 46], where for the electronic and magnetic properties the Tran-Blaha modified Becke Johnson (TB-mBJ) [47] approach combined with PBE-GGA are used. It is worth reminding that this approach is not valid for the computations of the equilibrium structural parameters.

As well the combination of TB-mBJ with GGA or local density approximation (LDA) have proved to be relatively better method for computing energy gaps of sp semiconductor, wide band gap semiconductor and transition metalbased materials [47–52].

Also, we are performed using plane wave cutoff of $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 8$, which control the size of matrix for energy convergence, the R_{mt} is the smallest radii of muffin-tin spheres and K_{max} is the cutoff for the wave function basis. Whereas the Fourier expanded charge density was truncated at $G_{\text{max}} = 12$ atomic units (au)⁻¹, the values of the atomic radius (muffin-tin RMT) were chosen equal to 2, 2.06, and 2.16 for Mg, Se and Mn respectively in atomic units. The maximum angular momentum quantum number l_{max} is kept at 10 and a k-mesh of $12 \times 12 \times 12$ equivalent to 2000 k points was used for the Brillouin zone (BZ) integration. Finally, the total energy convergence is equal to 10^{-4} Ry when the charge of the system is converged to 0.0001 e.

3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

Firstly, by minimizing the total energy with respect to the volume and fitting it to the empirical Birch-Murnaghan [53] equation of state, the equilibrium lattice constant a and the bulk modulus (B) for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ alloys are evaluated in zinc-blende phase (B3) for x vary between 0 and 1 by step of 0.25.

Both MgSe and MnSe have zinc-blend (B3) structure, where Mg and Mn atoms are located at (0, 0, 0) and the Se atom at (1/4, 1/4, 1/4) position. In order to gain deep insight into the physical properties, we have performed volume

Table 1 Calculations of the lattice constant a_0 and the bulk modulus B_0 according to WC-GGA for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ alloys after structural optimization

Compound	Lattice constant a_0 (Å)			Bulk modulus B_0 (GPa)	
	This work	Cal.	Exp	This work	Cal.
MgSe	5.94	5.93 [38]	5.89 [32]	47.76	48.13 [38]
		5.92 [55]			49.00 [54]
		5.90 [36]			45.86 [36]
$\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$	5.90	–	–	49.72	–
$\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$	5.87	–	–	52.17	–
$\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$	5.86	–	–	55.60	–
MnSe	5.85	5.84 [56]	5.90 [54]	57.86	42.79 [56]
					130.88 [57]

optimization by using the experimental values for binary compounds as of entered parameters.

According to WC-GGA approximation, the calculation of these parameters for binary and ternary compounds in comparison to the experimental and other available theoretical results are presented in Table 1, where the lattice constants of the binary MgSe and MnSe are very close to the experimental values [32, 54] and stay in good agreement with theoretical calculations [36, 38, 55, 56].

Besides, there is some decrease in the lattice constants with increasing Mn concentration for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) because the ionic radius of Mn is smaller compared with Mg atom. While, the compressibility in this alloy increases when the concentration of Mn increase.

We note that there is no experimental and theoretical calculation of lattice constants for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ compounds so our results constitute a prediction. As well, the computed lattice constants are used in next calculations of electronic and magnetic properties.

3.2 Electronic Band Structures and Density of States

Most of the physical properties of solids are related to the electronic band structures and the density of states, so the knowledge of these properties is important for its efficient use in optoelectronic, magneto-optic and electromagnetic devices. Here, by using the predicated lattice constant the spin-polarized band structures is computed for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) semiconductor with spin up (\uparrow) and down (\downarrow) orientations along high symmetry of the first BZ in the ferromagnetic zinc blende phase. The curves calculated within TB-mBJ approach to solve the problem of underestimation of band gap are displayed in Figs. 1, 2, 3, 4, and 5. Therefore in the case of $x = 0$ concentration we have treated and plotted the

band structure of the binary compound (MgSe) in the non-magnetic (NM) phase (Fig. 1) The Fermi level is set at the zero energy to be considered as a reference point.

From the figures, for both spin orientation (up and down) with $x = 0.25$ to 1 the band structures reveals a direct band gap, where the minimum of the conduction band (CBM) and the maximum of the valence band (VBM) situated at Γ point of the BZ, which possess the semiconducting nature in these alloys.

The direct band gaps of all alloys determined from the spin up case shown in Table 2 are plotted in Fig. 6. For

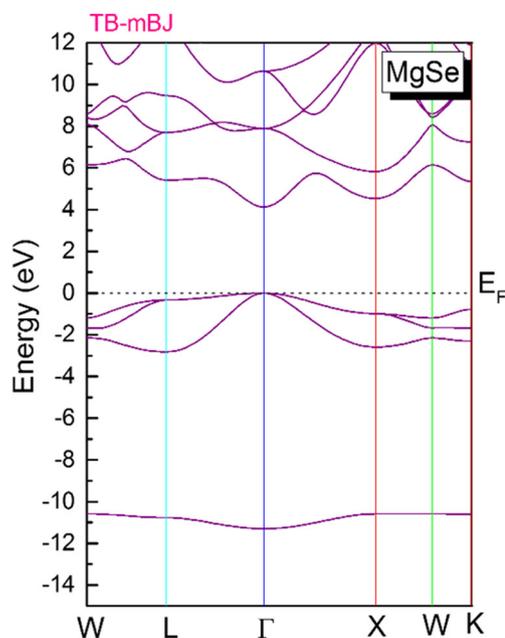
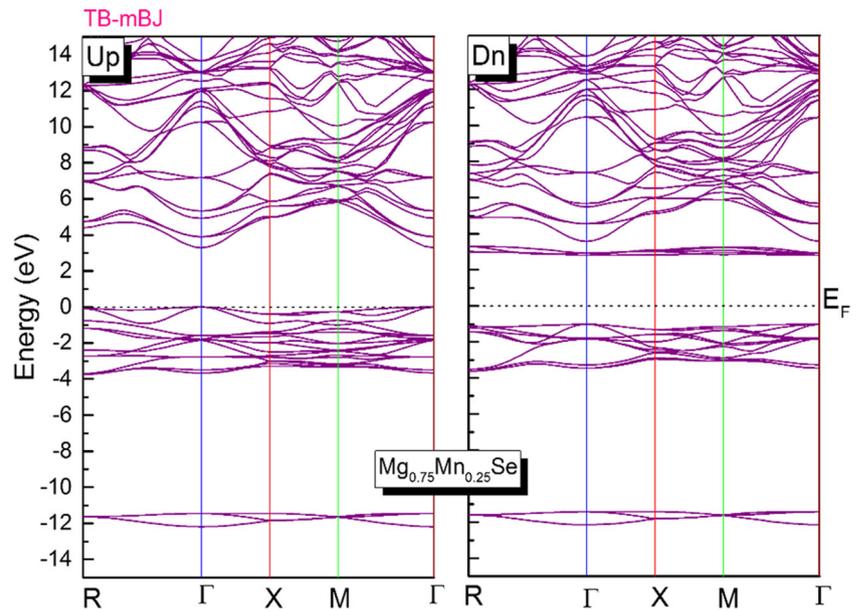


Fig. 1 The band structure of the binary MgSe ($x = 0$) in the non-magnetic phase

Fig. 2 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)



further evaluation the band gap energy of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ can be depicted as a function of the manganese concentration and expressed by the following formula:

$$E_g(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se})(x) = xE_g(\text{MnSe}) + (1-x)E_g(\text{MgSe}) - x(1-x)b \quad (1)$$

where $E_g(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se})(x)$ is the band gap energy of the $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $E_g(\text{MgSe})$ is the band gap energy of the

MgSe , $E_g(\text{MnSe})$ is the band gap energy of MnSe , and b is the band gap bowing parameter of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ alloys.

This equation gives $b = 0.986$ eV, according to the TB-mBJ approximation where the results shown in Fig. 6 was fitted by the expression (1) and follow the quadratic (2)

$$E_g^{\Gamma-\Gamma}(\text{TB-mBJ}) = 4.094 - 3.281x + 0.986x^2 \quad (2)$$

Fig. 3 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

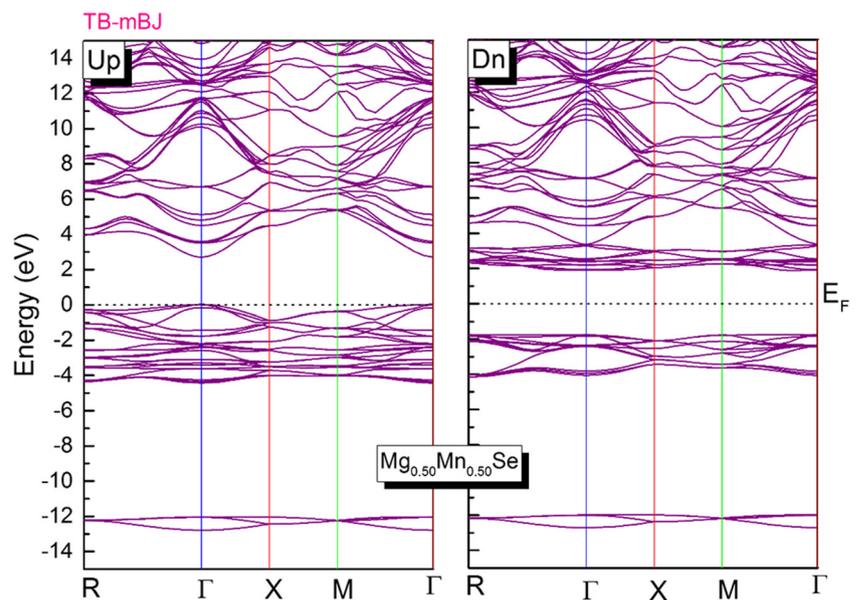
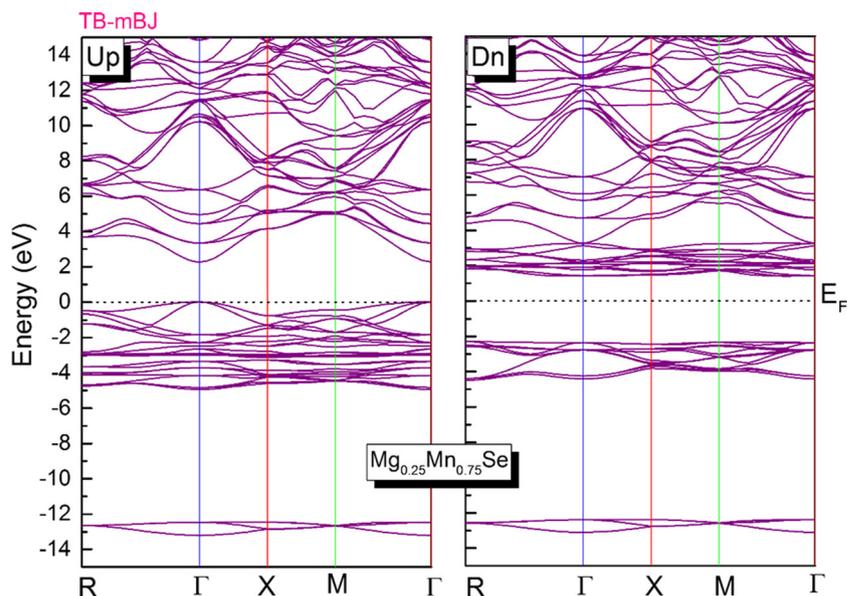


Fig. 4 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)



As may be seen the energy gap decreases with increased concentration in our compounds. However, in the spin down channels, a symmetric band gap exists around the Fermi level (E_F) for Mn-doped MgSe at all concentrations.

In addition, the different band states of atomic and orbital origins can be explained by calculating the densities of states (DOS) and are displayed in Figs. 7, 8, 9, 10, and 11 for $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1; the Fermi level E_F is set to zero and it is indicated by the vertical blue dashed line.

According to the crystal field theory, the PDOS curves show that the fivefold degenerate of 3d (Mn) states are divided in two parts: the threefold degenerate high-lying t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} and d_{xz}) and the twofold degenerate low-lying e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) symmetry states, this is caused by the effect of the tetrahedral crystal field formed by surrounding (S, Se and Te) ligands; where the energies of e_g states are lower than t_{2g} states due to less Coulomb interaction.

In the case of non-magnetic MgSe ($x = 0$) (Fig. 7), the DOS in the first range from -11.5 to -10.5 (eV) is mainly

Fig. 5 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) for MnSe ($x = 1$). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

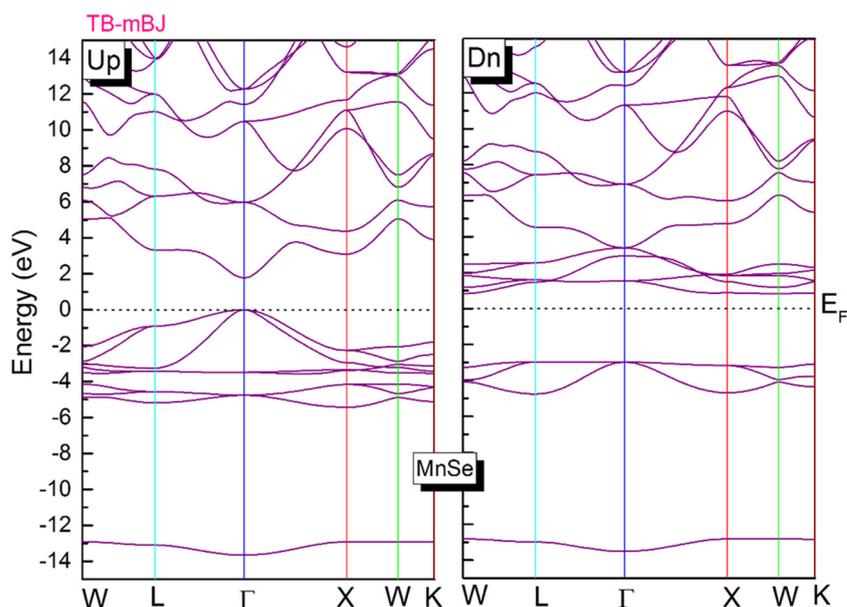


Table 2 The calculated E_g (spin-up band gap), total moments M^{Tot} (μ_B) per Mn, and the local magnetic moments $M^{\text{Mg/Mn/Se}}$ for each concentration for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ alloys ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) by using TB-mBJ functional

Compound	Band gap (eV)			Magnetic moment (μ_B)			
	$E_g^{\Gamma-\Gamma(\text{Up})}$ Our work	Exp.	Other work	M^{Tot}	M^{Mn}	M^{Mg}	M^{Se}
MgSe	4.12 (NM)	4.00 [31]	4.10 [36] 4.20 [59] 2.60 [36]	–	–	–	–
$\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$	3.290	–	–	5.000	4.383	0.007	0.027
$\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$	2.682	–	–	5.000	4.402	0.015	0.057
$\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$	2.257	–	–	5.000	4.424	0.024	0.075
MnSe	1.767	2.90 [58]	3.65 [57]	5.000	4.489	–	0.100

dominated by “4s” Se orbital. The following range from -3 (eV) to near the Fermi level (E_F) contain “4p” orbital of Se, while the last region from 4 (eV) to 12 (eV) is dominated by “2p” “3s” Mg and 4p Se orbitals respectively.

For $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 (Figs. 8, 9 and 10) we found a great similarity behavior of the density electronic of states. While the lower part range between -13.5 (eV) and -11 (eV) is formed by 4s orbitals of Se atom for both spin up-down orientation. As well the DOS in the middle part range around -5.5 (eV) to near the Fermi level E_F comes essentially from the hybridization between the “3d- e_g ” “3d- t_{2g} ” Mn and 4p Se, 3s Mg states in the spin up case, conversely the spin down case is dominated by 4p and 4s Se states. The last one is located between 1.2 (eV) and 15 (eV) and divided into two sub-bands, the first one states from 1.2 (eV) to 5 (eV) formed by 3d- e_g and 3d- t_{2g} Mn states for the spin down case. Where the second one is situated between 5

(eV) and 15 (eV) mainly composed of mixture of 4s, 4p Se and 2p, and 3s Mg orbitals for both spin up and down.

In the case of ferromagnetic MnSe ($x = 1$) (Fig. 11), the DOS in the first range from -13.6 to -12.7 (eV) mainly dominated by 4s Se orbital for both spin orientation (up

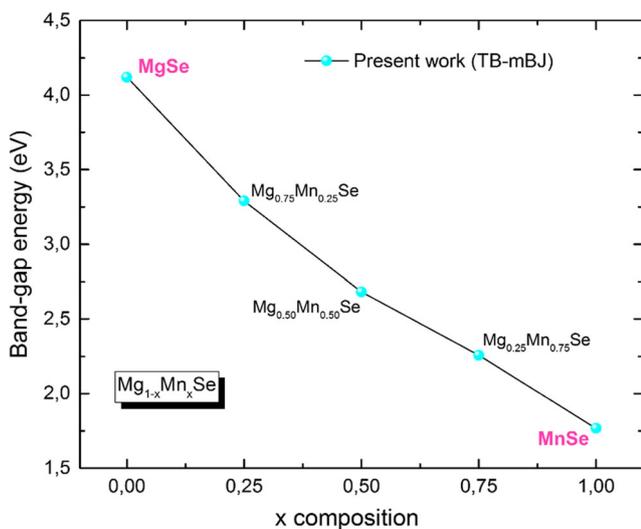


Fig. 6 Band gap as a function of Mn concentrations for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

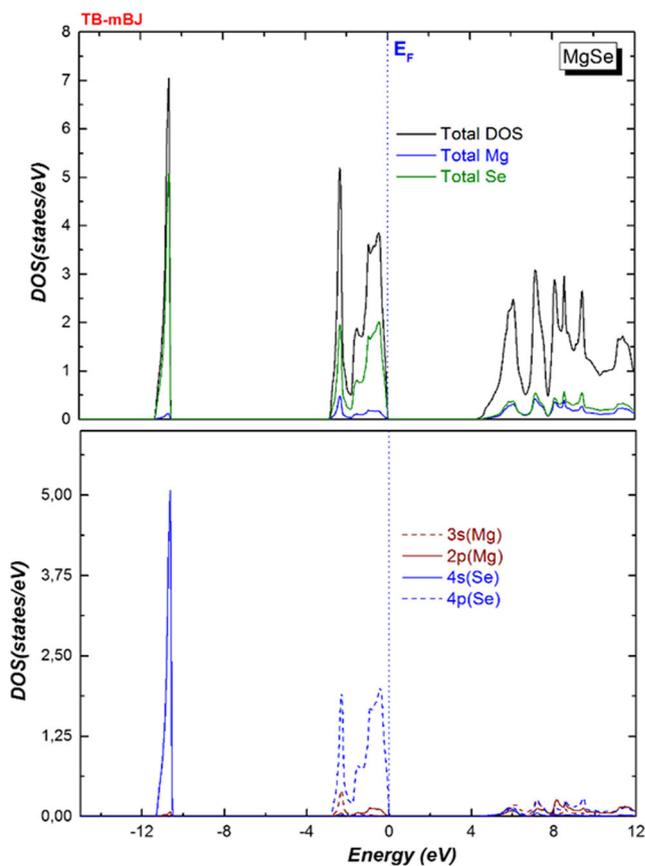


Fig. 7 The total and partial DOS of (2p, 3s) of Mg and (4s, 4p) Se for the binary MgSe ($x = 0$) in the non-magnetic phase. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

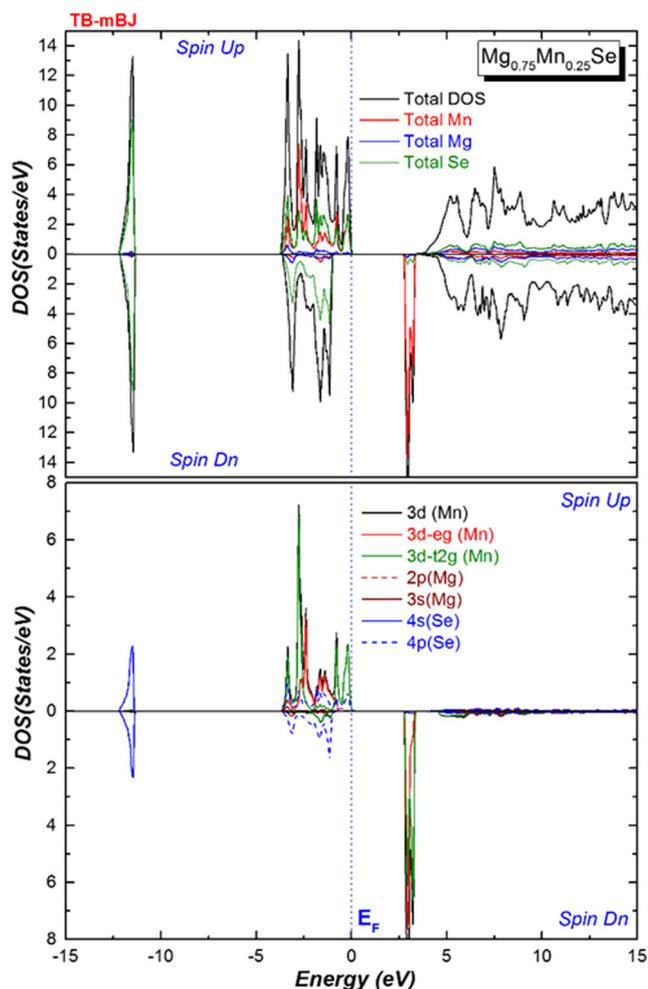


Fig. 8 Spin-polarized total and partial DOS of (2p, 3s) of Mg, (4s, 4p) of Se, and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Mn in supercell of $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

and down). The second range from -5.4 (eV) to near the Fermi level E_F the DOS in the spin up case comes from the hybridization between 3d- e_g , 3d- t_{2g} Mn and 4p Se orbitals, where the spin down case is dominated essentially by the 4p Se orbital. Also, the range between 0.5 (eV) and 5 (eV) is dominated by 3d- e_g and 3d- t_{2g} Mn states for the spin down case, while from 5 to 15 (eV) the region is formed by 4p and 4s Mg orbitals for both spin up/down.

On the other side for each concentration, no d-states peak of Mn at the Fermi level for both spin channels (up and down) which exhibit ferromagnetic semiconductor behaviors in these compounds is observed.

3.3 Magnetic Properties and Exchange Coupling

In this section, the values of total and local magnetic moment for DMSs $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ at different concentra-

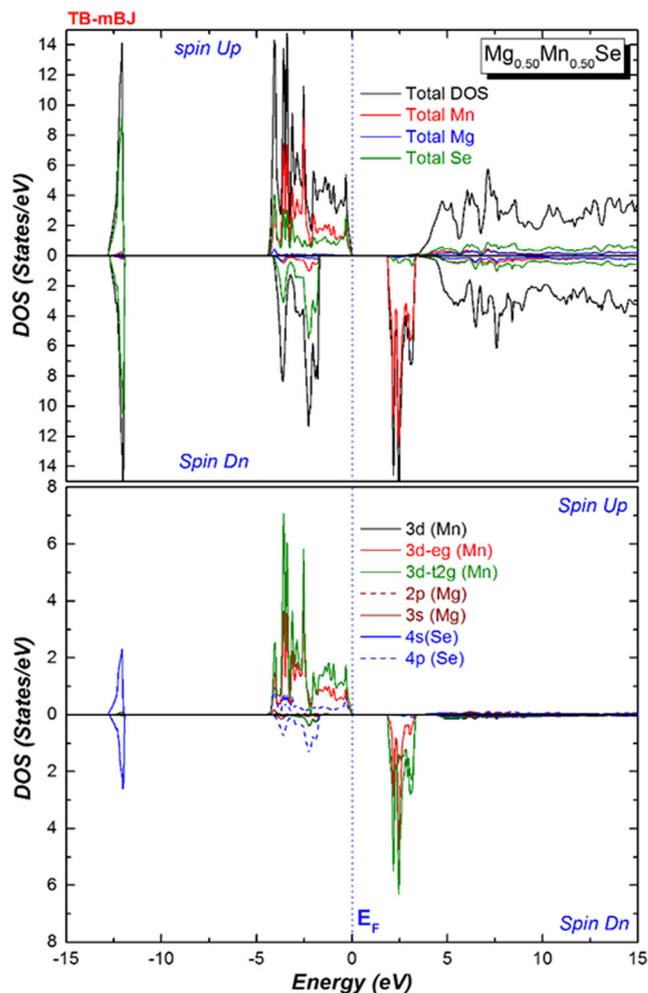


Fig. 9 Spin-polarized total and partial DOS of (2p, 3s) of Mg, (4s, 4p) of Se, and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Mn in supercell of $\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

tions ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) using TB-mBJ approximation were exerted by first principles calculation are summarized in Table 2.

However, the magnetism in our selected compounds due to 3d (Mn) impurity where the Mn atom contributes two electronic to bonding of host valence band semiconductor resulting in Mn^{+2} ion. As consequence the electronic configuration of 3d (Mn) in our alloys is ($d^5 - e_g^3 t_{2g}^2$) according to the Hund's rule for each concentration. Where all the spin-majority states are occupied but spin-minority states are either empty or partially occupied.

Through Table 2, we observed that local magnetic moment of Mn doped MgSe at $x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 is reduced less than the predicated Hund's rule values $5\mu_B$ for total magnetic moment due to the p-d exchange interaction. On the other hand, a small contribution of local magnetic moment is induced on the nonmagnetic Mg and Se sites.

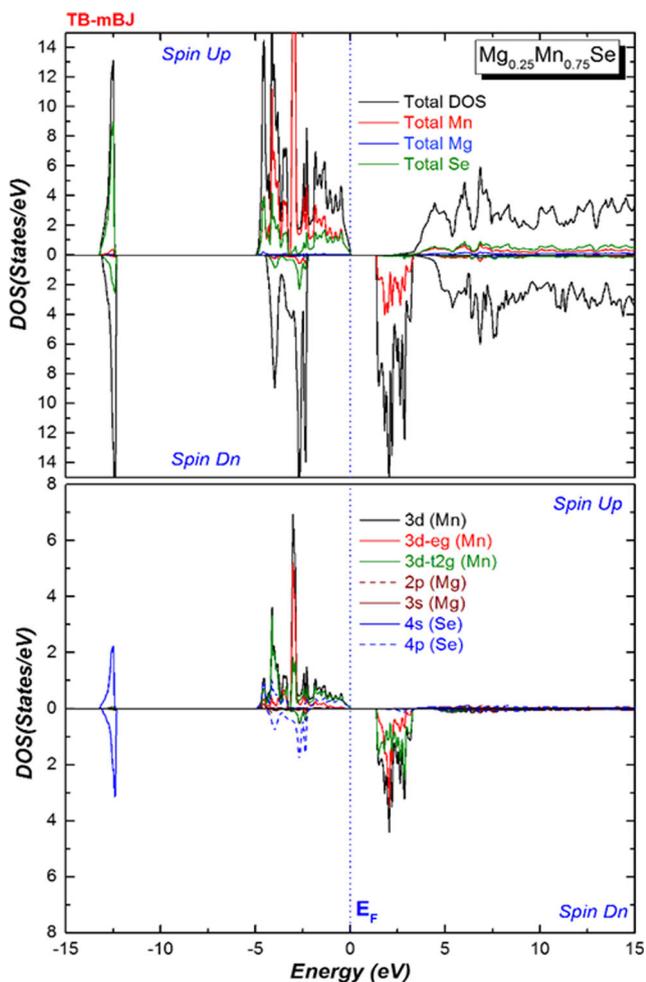


Fig. 10 Spin-polarized total and partial DOS of (2p, 3s) of Mg, (4s, 4p) of Se, and (3d, 3d- t_{2g} , 3d $_{eg}$) of Mn in supercell of $Mg_{0.25}Mn_{0.75}Se$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

After that, according to the mean field theory, the Hamiltonian given by the following equations [60, 61]:

$$H = -N_0\beta_s.S \tag{3}$$

(where N_0 shows cation content, β expresses p-d exchange, while s and S , respectively, represent free hole and the Mn impurity spins) is employed to find two important type of exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ which demonstrate the strength of the s-d and p-d couplings respectively.

As well, the parameters can be calculated from the band structure and the magnetic properties by assuming the usual Kondo interactions [62]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{x\langle S \rangle} \tag{4}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x\langle S \rangle} \tag{5}$$

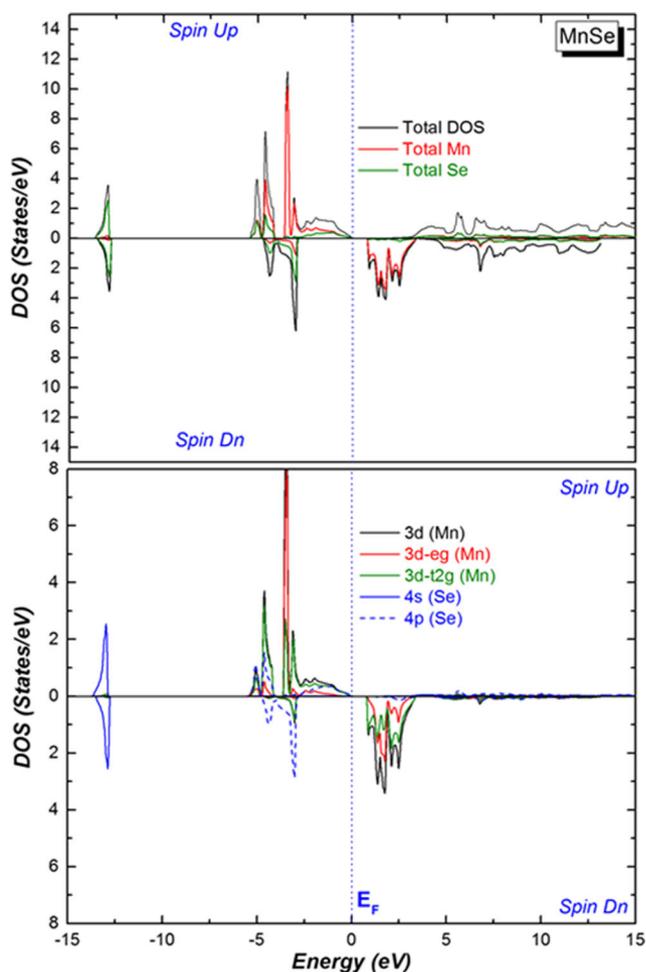


Fig. 11 Spin-polarized total and partial DOS (4s, 4p) of Se, and (3d, 3d- t_{2g} , 3d $_{eg}$) of Mn for the binary MnSe ($x = 1$). The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

Here, ΔE_C and ΔE_V are band-edge splitting of CBM and VBM respectively, calculated from given equations:

$$\Delta E_C = E_{CBMin}^\downarrow - E_{CBMin}^\uparrow \tag{6}$$

$$\Delta E_V = E_{VBMmax}^\downarrow - E_{VBMmax}^\uparrow \tag{7}$$

x is the concentration of Mn atom and $\langle S \rangle$ in one half of magnetization per Mn ion. The predicted values of ΔE_C , ΔE_V , $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ respectively for each concentration of x are collected in Table 3.

The negative sign of both $N_0\beta$ and $N_0\alpha$ confirms the double-exchange mechanism in our compounds where the s-d and p-d interactions are parallel and support FM character. In addition, we find that $N_0\beta$ is more negative than $N_0\alpha$ this indicated that the exchange energy involved through the spin-down channel.

Table 3 Calculated conduction ΔE_C and valence ΔE_V band-edge spin-splitting and exchange constants $N_0\alpha$, $N_0\beta$, for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ at $x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1 using TB-mBJ functional

Compound	ΔE_C	ΔE_V	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Se}$	− 0.488	− 1.030	− 0.781	− 1.648
$\text{Mg}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Se}$	− 0.791	− 1.771	− 0.632	− 1.417
$\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Se}$	− 0.829	− 2.360	− 0.442	− 1.258
MnSe	− 0.228	− 2.986	− 0.091	− 1.194

4 Conclusion

In this article, we summarize theoretical prediction of the structural, electronic, and magnetic properties of Mn doped MgSe at ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) by using the firstprinciples calculation based on the full potential linear augmented plan wave (FP-LAPW+lo) under the framework of SP-DFT (spin polarization density). Based on our results, the following main conclusion is drawn.

Our results of structure properties are reported for the first time, where the equilibrium lattice constant of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ compounds decrease with the addition of Mn dopant.

For the electronic properties, our compounds maintain a semiconducting nature in both spin configuration (up and down) and have a direct band gap.

The calculated total magnetic moments for $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ are about $5 \mu_B$ largely arisen from the manganese doping; also, we can see a small magnetic moment produce on non-magnetic Mg and Se atom, due to the hybridizations between p (Se) and d (Mn) states.

References

- Ohno, H.: Science. **281**, 951 (1998)
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger D.M.: Science **294**, 1488 (2001)
- Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004)
- Sato, K., Bergqvist, L., Kudrnovsky, J., Dederichs, P.H., Eriksson, O., Turek, I., Sanyal, B., Bouzerar, G., Katayama-Yoshida, H., Dinh, V.A., Fukushima, T., Kizaki, H., Zeller, R.: Rev. Mod. Phys. **82**, 1633 (2010)
- Dwarakanadha Reddy, Y., Reddy, B.K., Sreekantha Reddy, D., Reddy, D.R., Spectrochim, J.: Acta Part A **70**, 934 (2008)
- Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A.H.: J. Magn. Magn. Mater. **322**, 3214 (2010)
- Singh, J., Kumar, S., Verma, N.K.: Mater. Sci. Semicond. Process. **26**, 1 (2014)
- Torquato, R.A., Shirsath, S.E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M.: Ceram. Int. **40**, 6553 (2014)
- Tomakin, M., Öncel, Y., Keskenler, E.F., Nevruzoglu, V., Onuk, Z., Görür, O.: J. Alloys Compd. **616**, 166 (2014)
- Reddy, D.A., Kim, D.H., Rhee, S.J., Jung, C.U., Lee, B.W., Liu, C.: J. Alloys Compd. **588**, 596 (2014)
- Fang, W., Liu, Y., Guo, B., Peng, L., Zhong, Y., Zhang, J., Zhao, Z.: J. Alloys Compd. **584**, 240 (2014)
- Silva, A.S., Franco, A., Pelegrini, F., Dantas, N.O.: J. Alloys Compd. **647**, 637 (2015)
- Akhtar, M.S., Malik, M.A., Alghamdi, Y.G., Ahmad, K.S., Riaz, S., Naseem, S.: Mater. Sci. Semicond. Process. **39**, 283 (2015)
- Bourouis, C.h., Meddour, A.: J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1040 (2012)
- Gous, M.H., Meddour A., Bourouis Ch.: J. Supercond. Nov. Magn. (2016)
- Gous, M.H., Meddour, A., Bourouis, C.h.: J. Magn. Magn. Mater. **422**, 271 (2017)
- Yahi, H., Meddour, A.: J. Magn. Magn. Mater. **401**, 116 (2016)
- Yahi, H., Meddour, A.: J. Magn. Magn. Mater. **432**, 591 (2017)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurtri, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: Eur. Phys. J. B. **88**, 1 (2015)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: RSC Adv. **5** (2015)
- Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Mahmood, I., Asif, M., Noor, N.A.: Chinese Phys. B. **25**, 47101 (2016)
- Noor, N.A., Ali, S., Tahir, W., Shaukat, A., Reshak, A.H.: J. Alloys Compd. **509**, 8137 (2011)
- Hassan, M., Noor, N.A., Mahmood, Q., Amin, B.: Curr. Appl. Phys. **16**, 1473 (2016)
- Gueddim, A., Madjet, M.E., Zerroug, S., Bouarissa, N.: Opt. Quantum Electron. **48**, 551 (2016)
- Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Saeed, Y., Ghulam Abbas, S.M., Shaukat, A.: J. Magn. Magn. Mater. **339**, 11 (2013)
- Saib, S., Bouarissa, N., Rodriguez-Hernandez, P., Munoz, A.: Eur. Phys. J. B **73**, 185 (2010)
- Pandey, R., Sivaraman, S.: J. Phys. Chem. Solids **52**, 211 (1991)
- Rached, D., Benkhetou, N., Soudini, B., Abbar, B., Sekkal, N., Driz, M.: Phys. Stat Sol. (b) **240**, 565 (2003)
- Wang, M.W., Phillips, M., Swenberg, J.F., Yu, E.T., McCaldin, J.O., McGill, T.C.: J. Appl. Phys. **73**, 4660 (1993)
- Mir, S.H., Jha, P.C., Dabhi, S., Jha, P.K.: Mater. Chem. Phys. (2016)
- Jobst, B., Hommel, D., Lunz, U.: Appl. Phys. **69**, 97 (1996)
- Okuyama, H., Nakano, K., Miyajima, T., Akimato, K.: J. Cryst. Growth **117**, 139 (1992)
- ThLitz, M., Watanabe, K., Korn, M., Röss, H., Lunz, U., Ossau, W., Waag, A., Landwehr, G., Walter, T.h., Neubauer, B., Gerthsen, D., Schussler, U.: J. Cryst. Growth **159**, 54 (1996)
- Duman, S., Bagci, S., Tutuncu, H.M., Srivastava, G.P.: Phys. Rev. B **73**, 205201 (2006)
- Elsayed, H., Olgun, D., Cantarero, A., Hernandez-Calderon, I.: Phys. Status Solidi B **252**(No. 4), 663 (2015)
- Noor, N.A., Alay-E-Abbas, S.M., Sohaib, M.U., Ghulam Abbas, S.M., Shaukat, A.: J. Magn. Magn. Mater. **374**, 164 (2015)
- Rashid, M., Ahmad, S.A., Abo, G.S., Imran, M., Hussain, F., Noor, N.A., Karim, A.: Mater. Sci. Semicond. Process. **33**, 110 (2015)
- Sajjad, M., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Younas, M., Abid, M., Shaukat, A.: J. Supercond. Nov. Magn. **27**, 2327 (2014)

39. Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Yaseen, M., Mahmood, A., Rashid, M., Noor, N.A.: *J. Supercond. Nov. Magn* (2016)
40. Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
41. Koelling, D.D., Harmon, B.N.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977)
42. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties karlheinz Schwarz, Techn. Wien, Austria (2014)
43. Kohn, W., Sham, L.: *J. Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
44. Wu, Z., Cohen, R.E.: *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006)
45. Wong, K.M., Alay-e-Abbas, S.M., Fang, Y., Shaukat, A., Lie, Y.: *J. Appl. Phys.* **114**, 034901 (2013)
46. Alay-e-Abbas, S.M., Nazir, S., Mun Wong, K., Shaukat, A., Schwingenschlögl, U.: *EPL Europhysics Lett.* **106**, 27003 (2014)
47. Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
48. Jiang, H.: *J. Chem. Phys.* **138**, 134115 (2013)
49. Ali, R., Mohammad, S., Ullah, H., Khan, S.A., Uddin, H., Khan, M., Khan, N.U.: *Phys. B Condens. Matter.* **410**, 93 (2013)
50. Iqbal, R., Khan, I., Rahnamaye Aliabad, H.A., Ali, Z., Ahmad, I.: *J. Magn. Magn. Mater.* **351**, 60 (2014)
51. Mahmood, Q., Hassan, M., Faridi, M.A.: *Chinese Phys. B.* **26**, 27503 (2017)
52. Mahmood, Q., Hassan, M., Noor, N.A.: *J. Phys. Condens. Matter.* **28**, 506001 (2016)
53. Birch, F.: *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947)
54. Furdyna, J.K.: *J. Applied Physics* **64**, R29 (1988)
55. Duman, S., Bağcı, S., Tütüncü, H.M., Srivastava, G.P.: *Phys. Rev. B* **73**, 205201 (2006)
56. Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Saeed, Y., Ghulam Abbas, S.M., Shaukat, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **339**, 11 (2013)
57. Benkhattou, N., Bensaïd, D.: *Condens. Matter Phys.* **29** (2008)
58. Imamura, M., Okada, A.: *IEEE Trans. Magn.* **42**(10), 3078 (2006)
59. Ali, R., Mohammad, S., Ullah, H., Khan, S.A., Uddin, H., Khan, M., Khan, N.U.: *Phys. B Condens. Matter.* **410**, 93 (2013)
60. Huang, Y., Jie, W., Zha, G.: *J. Alloys Compd.* **555**, 117 (2013)
61. Gaj, G.A., Planel, R., Fishman, G.: *Solid State Commn.* **29**, 435 (1979)
62. Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: *Phys. Rev. B* **63**, 165206 (2001)

A Systematic Study of Structural, Magneto-Electronic and Thermodynamic Properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ DMS Alloys in the Rock–Salt Phase for Spintronic Applications

ZEYNEB BORDJIBA,^{1,2} ATHMANE MEDDOUR,^{1,3}
and CHAHRAZED BOUROUIS^{1,4}

1.—Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algeria. 2.—e-mail: bordjiba.zeyneb@univ-guelma.dz. 3.—e-mail: meddour.athmane@univ-guelma.dz. 4.—e-mail: bourouis.chahrazed@univ-guelma.dz

In this work, we use the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW+lo) method under the framework of spin polarization density functional theory (SP-DFT) to study the structural properties of diluted magnetic semiconductors alloys, $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50$ and 0.75), in the rock–salt ferromagnetic phase by using the WC-Cohen GGA approximation. To compute the electronic and magnetic properties of our compounds, we have used the Tran Blaha modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) combined with PBE approximation. The results of electronic properties show that our compounds have a half-metallic behavior with a spin polarization of 100% at the Fermi level. Moreover, at all concentrations, the magnetic moment has been estimated as equal to $4.0 (\mu_B)$. Furthermore, to validate the effects resulting from the exchange splitting process, we calculate the values of the spin-exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$, respectively. Finally, we present in detail the effects of the temperature and the pressure on some macroscopic thermodynamic parameters by using the quasi-harmonic Debye model.

Key words: *Ab initio* calculation, electronic structure, magnetic properties, spintronic, TB-mBJ, DMS compounds, thermodynamic properties

INTRODUCTION

There has been huge progress in the area of semiconductors, and many works are devoted to designing new materials; today the search continues to improve miniaturization, as well as the speed of the components, which highlights the limits of classical electronics. That is why more projects are studying a new type of electronics: spintronics or spin electronics, which use the spin of the electron in addition to its charge to guide the electrons, store information and create currents.

Spintronics continues to develop in many directions, and researchers search for new materials to

meet the technology needs in various fields of applications. In this context, diluted magnetic semiconductors (DMS) or semimagnetic semiconductors have attracted special interest of both scientists and technologists during the last few years because they opened a way for the development of new physical properties on bulk and two-dimensional (2D) materials.

In our case, these materials can be obtained by doping a classical semiconductor (II–VI, IV–VI, III–V, IV, and II–VI–VI₂) with magnetic elements such as transition metals (TM) or rare earth (RE),¹ which introduces freedom of spin into semiconductor devices.

Moreover, DMS compounds are good candidates to obtain half-metallic (HM) appearance, as they

(Received May 15, 2018; accepted February 5, 2019;
published online March 4, 2019)

have metallic characteristics for one spin direction and are semiconductors for the other spin direction, while at the same time exhibiting a polarization of 100% at the Fermi level (E_F).²

We recall that, nowadays, HM in DMS compounds is a key ingredient for the future high-performance spintronic devices, such as light-emitting diodes, magnetic sensors, ultra-fast optical switches,³ spin-polarized transistors,⁴ spin valves and magnetic read head sensors of computers.⁵ In addition, the thermal properties of crystalline materials are very important and useful in many industrial applications involving high pressure and high temperature. In this direction, numerous research groups depicts the thermodynamic properties of half-metallic compounds⁶⁻⁹ to show their multifunctional characteristics.

In fact, other theoretical results¹⁰⁻¹⁷ have presented the impact of the doping of binary semiconductors with magnetic transition elements in several crystalline phases with a large variety of concentration to predict their usage in spintronic applications.

On the other hand, magnesium chalcogenides are technically remarkable elements of II-VI semiconductors, having a wide range of applications ranging from catalysis to microelectronics,¹⁸ and particularly they are a good choice for protective coatings due to their hardness, high melting point, high thermal conductivity, and large bulk modulus.¹⁹

As a class of II-VI semiconducting materials, magnesium selenide (MgSe) is a very attractive binary semiconductor with both n - and p -type doping ability^{20,21} and could be used in high-temperature, high-power blue and ultraviolet wavelength optics²²⁻²⁴ in ZnSe-based laser diodes (LDs) and light emitting diodes (LEDs) as a cladding material¹⁸ and in spintronic devices.²⁵⁻²⁹

However, the crystallographic structure of bulk MgSe exists in different forms: zinc blende (B3), wurtzite (B4), and rock-salt (B1).¹⁹ Each structure is different from another on the basis of lattice parameter and structure constants.

The structure of zinc blende is a face-centered cubic (fcc) lattice with diatomic basis, while that of wurtzite is symmetrically hexagonal with four atomic bases. Meanwhile, the MgSe rock-salt structure is cubic and can be found in the nanocrystalline form,^{30,31} and has an excellent technological application.³² This is the reason behind our study of the rock-salt structure in detail as most of the interesting properties of the bulk materials are related to nanostructures.

In addition, doping rock-salt structures with certain impurities may change and enhance their properties,^{33,34} and with this background, it is favorable to study our semiconductor with magnetic doping effects to explore the possibility of HM behavior in this structure.

The objective of the present work is to investigate the structural, electronic, magnetic and thermody-

amic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50,$ and 0.75) DMS compounds in the ferromagnetic rock-salt phase using *ab initio* calculations and Gibbs quasi-harmonic Debye model.

Our paper is organized as follows: we shall describe our computational detail in the next section and the third section is dedicated to results and discussion. Finally, the summary is given in the fourth section.

COMPUTATION METHOD

Our calculations are performed with spin-polarization density functional theory (SP-DFT),³⁵ using WIEN2k³⁶ package under the framework of the full potential linearized augmented plane waver (FP-LAPW+lo)³⁷ method to solve the Kohen-Sham equation.³⁸

However, to simulate the properties of MgSe semiconductor doped with Cr impurity, we have used a $(1 \times 1 \times 1)$ supercell with eight atoms of the rock-salt (RS) structure $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (SG: 225) with a cubic symmetry Fig. 1, four atoms are of Mg and four of Se. The structure of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ is obtained by replacing the Mg atoms with Cr to get the compounds with $x=0.25, 0.50,$ and 0.75 concentrations, respectively.

In this case, the generalized gradient approximation function developed by Wu and Cohen (WC-GGA)³⁹ is taken as an exchange-correlation (XC) of the electrons to represent the equilibrium structural parameters. As it is well known, the Tran-Blaha modified Becke Johnson (TB-mBJ)⁴⁰ approach is used for the precise calculations of the electronic structure, band gap semiconductor and materials based transition metal.^{18,40-44}

Hence, we propose to use the TB-mBJ approach combined with Perdew-Burk-Ernzerhof approximation⁴⁵ in the form of TB-mBJ_PBE to predict the electronic and magnetic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds.

In our case, the plane wave expansion with $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ was chosen to be equal to 8, where R_{mt} is the smallest radii of muffin-tin spheres and K_{max} is the cut-off for the wave function basis. The Mg: $3s^2$, Cr: $3d^5 4s^1$ and Se: $3d^{10} 4s^2 4p^4$ electrons are treated as valence electrons. The atomic radius (muffin-tin RMT) was chosen equal to 2.31, 2.20 and 2.31 atomic units (a.u) for Mg, Se, and Cr, respectively, whereas the Fourier expanded charge density was truncated at $G_{\text{max}}x=12$ (a.u)⁻¹, and the k -mesh of $12 \times 12 \times 12$ equivalent to 2000 k points was selected for the Brillouin zone (BZ). For each calculation, the total energy convergence is equal to 10^{-4} (Ry) when the charge of the system is converged to 0.0001e.

Finally, the results obtained of the ground state parameters from the E (V) curves with WC-GGA approximation in the ferromagnetic phase, are used to investigate the thermodynamic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50,$ and 0.75) compounds through the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program.⁴⁶

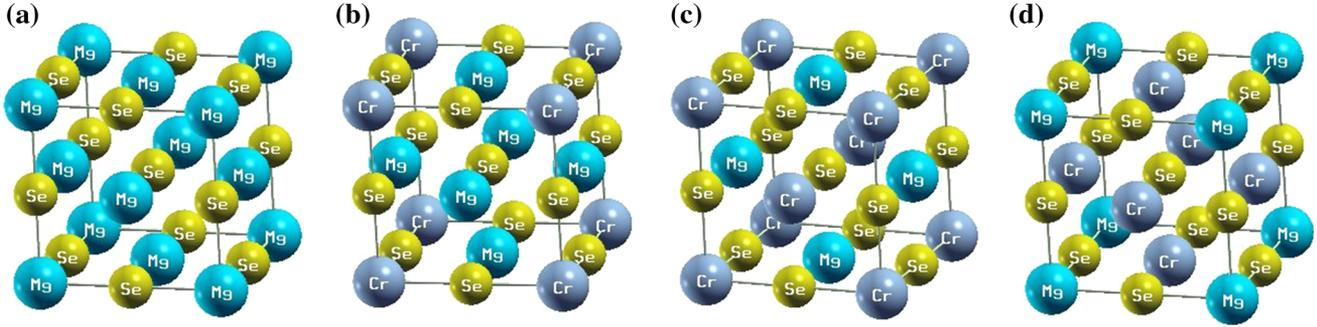


Fig. 1. The (a–d) crystal structures of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.0, 0.25, 0.50,$ and 0.75). The gray, blue, and light-yellow spheres, respectively, indicate Cr, Mg, and Se atoms (Color figure online).

Table I. Calculated lattice constant a_0 , bulk modulus B_0 , formation energy E_f , and cohesive energy E_c according to WC-GGA for $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds $x=0, 0.25, 0.50$ and 0.75 in the rock-salt phase

Compound	Lattice constant a_0 (Å)			Bulk modulus B_0 (GPa)			E_f (eV/atom)	E_c (eV/atom)
	This work	Cal.	Exp	This work	Cal.	Exp	This work	This work
MgSe	5.46	5.46 ¹⁹ 5.51 ⁴⁸	5.47 ³⁰	64.62	65.0 ¹⁹ 61.0 ⁴⁸	–	–	–
$\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	5.41	–	–	67.69	–	–	– 0.657	– 2.928
$\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$	5.36	–	–	73.64	–	–	– 0.528	– 3.400
$\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	5.31	–	–	76.46	–	–	– 0.398	– 3.870

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

In order to obtain the ground state properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds in the ferromagnetic rock-salt structure for each concentration ($x=0, 0.25, 0.50,$ and 0.75), we apply the WC-GGA³⁹ approximation to find the structural properties such as the equilibrium lattice constant (a_0) and the bulk modulus (B_0), where the total energy is fitted with Birch–Murnaghan equation of states.⁴⁷ The calculated structural parameters are displayed in Table I.

Thus, the value of the lattice parameter for the binary MgSe is in good agreement with other theoretical works^{19,48} and equal to the experiment value.³⁰ In addition, the composition dependence of lattice constants as a function of Cr-doping concentration for the studied compounds shows that (a_0) decrease with the increase of x , this arises because the atom of Cr is smaller than Mg.

On the other hand, the compressibility in these alloys increases when the concentration of Cr increase. We recall that there is no experimental and theoretical calculation for the structural properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50,$ and 0.75) compounds; therefore, we have used the computed lattice constants in the next calculations.

In addition, to justify the existence of our compounds $\text{Mg}_3\text{CrSe}_4, \text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4,$ and MgCr_3Se_4 in the rock-salt ferromagnetic structure, we have com-

puted the defect formation energy E_f . It is usually used to measure the phase stability in solid states^{49–51} by using the following equation:

$$E_f = [E_{\text{Total}}(\text{Mg}_a\text{Cr}_b\text{Se}_c) - aE_{\text{bulk}}(\text{Mg}) - bE_{\text{bulk}}(\text{Cr}) - cE_{\text{bulk}}(\text{Se})] \quad (1)$$

where $E_{\text{Total}}(\text{Mg}_a\text{Cr}_b\text{Se}_c)$ represents the total energy of the compound state, $E_{\text{bulk}}(\text{Mg}), E_{\text{bulk}}(\text{Cr}),$ and $E_{\text{bulk}}(\text{Se})$ are the total energies per atom of fully bulk Mg, Cr, and Se respectively, and a, b, c are the numbers of Mg, Cr, and Se atoms in the unit cell formation.

Furthermore, based on the previous calculation method in other systems,^{52–54} we have also premeditated the cohesive energy E_c to assess the thermodynamic permanence of our compounds $\text{Mg}_3\text{CrSe}_4, \text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4,$ and MgCr_3Se_4 by employing the following relation:

$$E_c = [E_{\text{Total}}(\text{Mg}_a\text{Cr}_b\text{Se}_c) - aE_{\text{atom}}(\text{Mg}) - bE_{\text{atom}}(\text{Cr}) - cE_{\text{atom}}(\text{Se})] \quad (2)$$

Here E_{atom} is the energy of the free atom in its ground state and calculated from each isolated atom in a cubic cell with a 15 (Å) lattice constant to neglect the interactions between neighbor atoms.

We realized that both defect formation and cohesive energies show negative values as given in Table I. These results indicate the presence of our

compounds in the rock-salt structure, which suggests that the system under study can exist in this phase.

Electronic and Magnetic Properties

Spin Polarization Band Structure and Density of States

In this section, we study the electronic properties of MgSe doped with 3d transition metal chromium (Cr) at $x=0.25, 0.50$ and 0.75 concentrations in the ferromagnetic rock-salt phase. The knowledge of these properties in the DMS compounds provides valuable information for their potential utility in spin electronic devices.

By using the theoretical lattice constants and the TB-mBJ_PBE approach, we have computed the total density of states (TDOS) and the band structures for both spin channels in up (\uparrow) and down (\downarrow) orientations of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ along high symmetry of the first Brillouin Zone (BZ). All the results are presented in Figs. 2, 3, and 4, where the Fermi level (E_F) is set at zero energy to be considered as a reference point.

For these materials, both the band structure and the total density of state of the majority spin (up) show a metallic nature due to the presence of a large peak centered at the Fermi level. On the other hand, the minority spin (down) accentuates a direct band gap semiconductor with the top of the valence band (TVB) and the bottom of the conduction band (BCB) located at Γ point of the BZ, giving a gap of

2.667 (eV), 2.044 (eV) and 1.831 (eV) for $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$ and $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$, respectively.

It is also evident from Figs. 2, 3, and 4 that the band gap can also be decreased by increasing the concentration of Cr in alloys. In addition, the Fermi level does not lie in the middle of the impurity in the total density on the spin down case, suggesting that these three DMS compounds exhibit half-metallic character with 100% spin polarization at Fermi level.

Moreover, The HM gap G_{HM} is a very significant parameter to determine the importance of DMS⁵⁵ in the spintronic devices; it is defined as the minimum of the lowest energy of majority-spin and minority-spin conduction bands with respect to the Fermi level, and the absolute values of the highest energy of majority-spin and minority-spin valence bands. The calculated values of HM gap are listed in Table II, where it can be seen that the HM gap values become smaller with increasing Cr concentration up to $x=0.75$.

In order to study the atomic contribution to the ferromagnetism in more detail, the partial density of states (PDOS) for the $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$, and $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ compounds have been plotted in Figs. 5, 6, and 7. The Fermi level E_F is set to zero and indicated by the vertical red dashed line.

The spin polarization of a system at (E_F) is defined as the following expression:

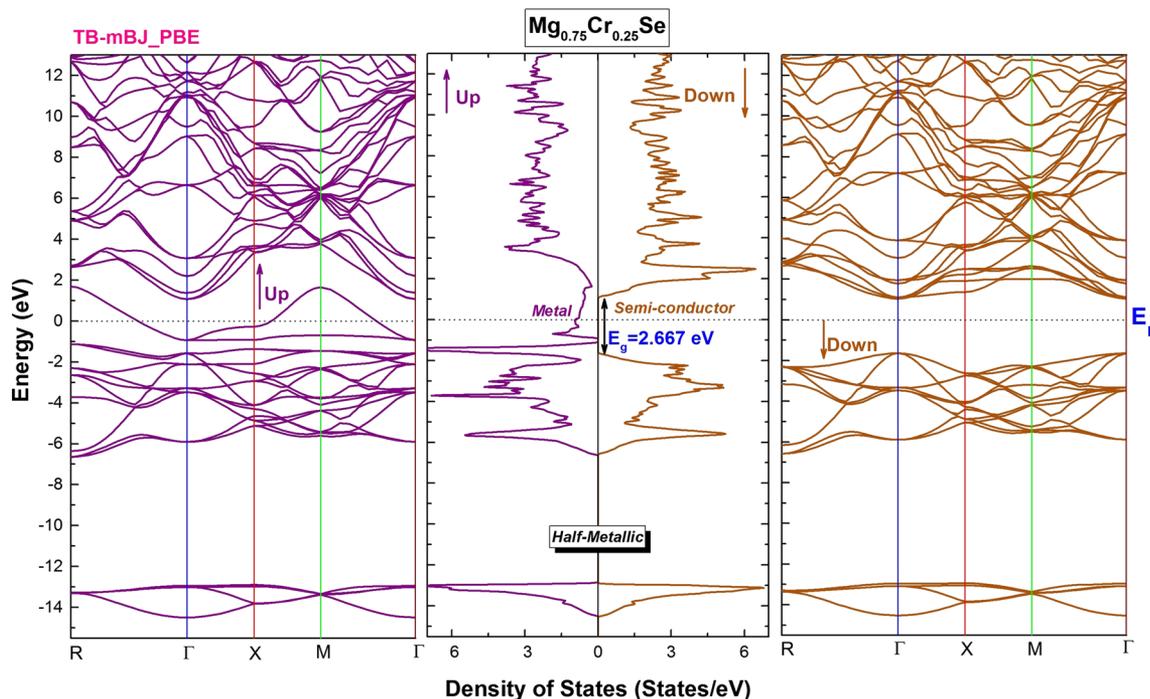


Fig. 2. Spin-polarized band structures and the total density of states of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ by using TB-mBJ_PBE. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line).

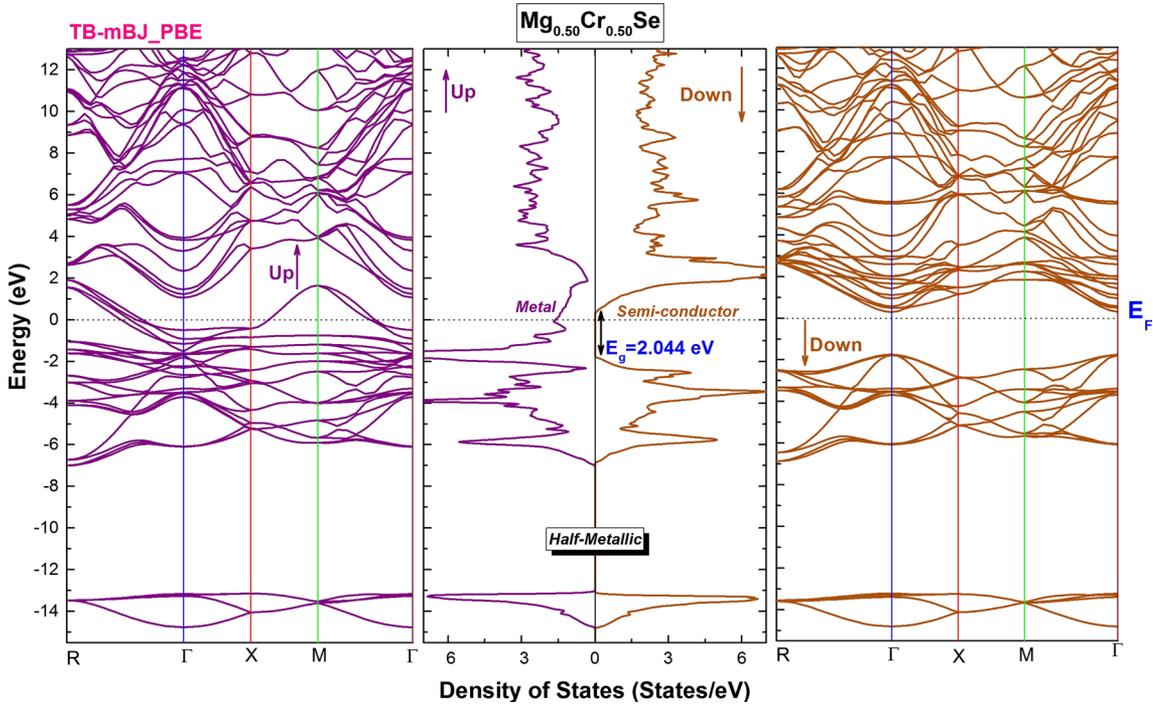


Fig. 3. Spin-polarized band structures and the total density of states of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$ by using TB-mBJ_PBE. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line).

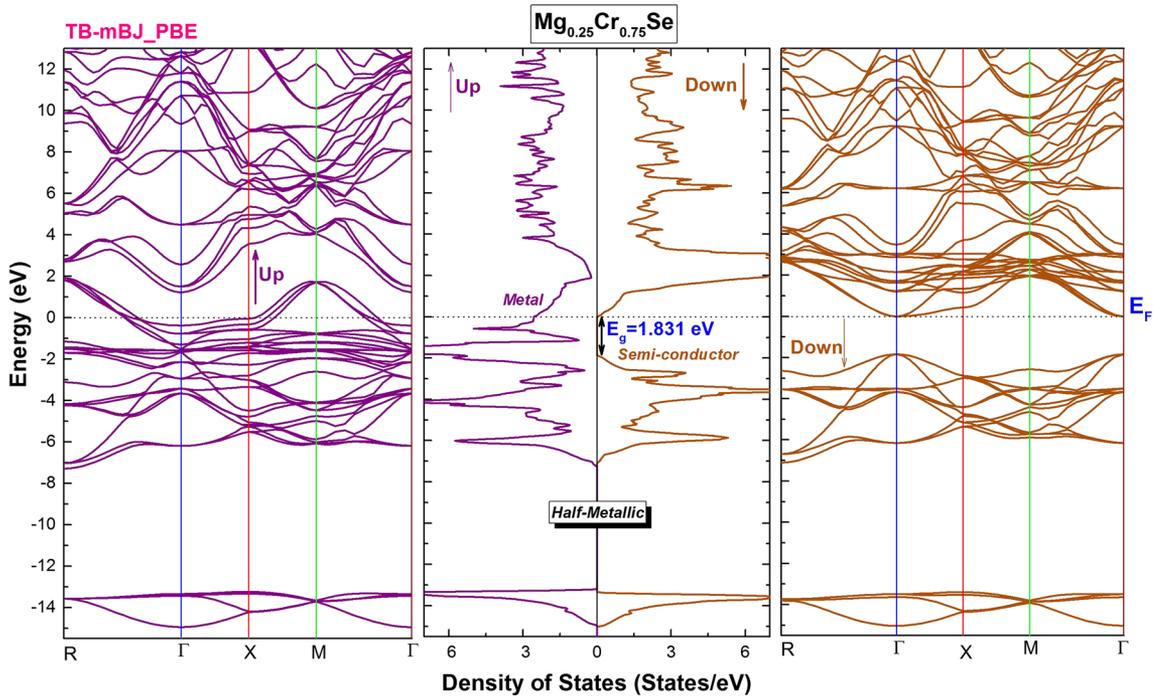


Fig. 4. Spin-polarized band structures and the total density of states of majority spin (up) and minority spin (dn) for $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line).

$$P = \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} \quad (3)$$

where $N^{\uparrow}(E_F)$ and $N^{\downarrow}(E_F)$ are the spin up and down densities of states at E_F .

Table II. Calculated total moments M^{Tot} (μ_{B}) per Cr, and the local magnetic moments $M^{\text{Mg/Cr/Se}}$ for each concentration for $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds ($x=0.25, 0.50, 0.75$) by using TB-mBJ_PBE functional in the rock-salt phase

Compound	$E_g^{\Gamma-\Gamma(\text{Down})}$ (eV)	G_{HM} (eV)	M^{Tot} (μ_{B})	M^{Cr} (μ_{B})	M^{Mg} (μ_{B})	M^{Se} (μ_{B})
$\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	2.667	0.902	4.000	3.654	0.006	-0.026
$\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$	2.044	0.382	4.000	3.639	0.013	-0.032
$\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	1.830	0.168	4.000	3.668	0.021	-0.065

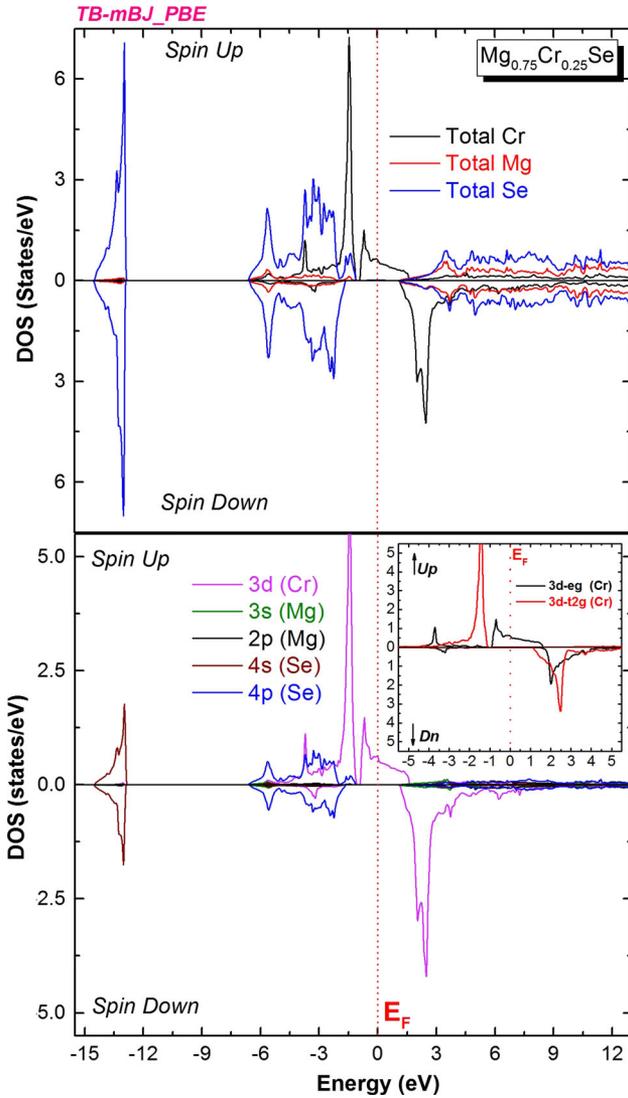


Fig. 5. Spin-polarized total and partial DOS of ($2p, 3s$) of Mg, ($4s, 4p$) of Se, and ($3d, 3d-t_{2g}, 3d_{e_g}$) of Cr in a supercell of $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line) by using TB-mBJ_PBE.

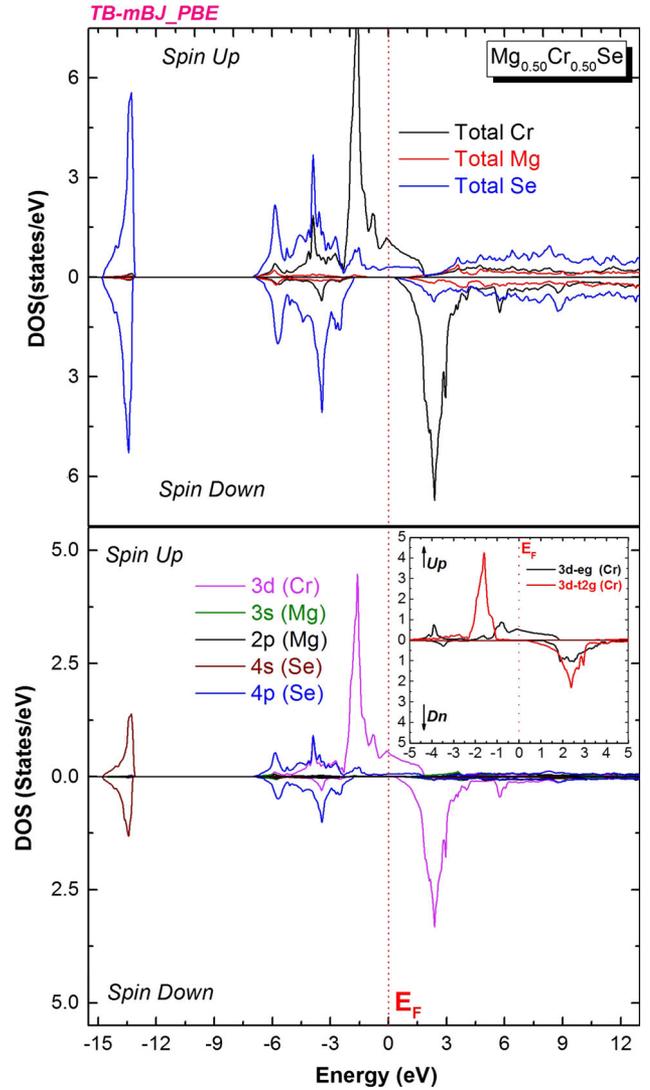


Fig. 6. Spin-polarized total and partial DOS of ($2p, 3s$) of Mg, ($4s, 4p$) of Se, and ($3d, 3d-t_{2g}, 3d_{e_g}$) of Cr in a supercell of $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line) by using TB-mBJ_PBE.

In Figs. 5, 6, and 7, we observe that for all three compounds the lower part of the valence band (VB), between -15 (eV) and -12 (eV) is occupied by $4s$ (Se) states for both spin cases and the DOS in the middle part of VB, in the energy range from -7 (eV) to -3.5 (eV), is formed by $4p$ (Se) and $3d$ (Cr) states.

In addition, according to the crystal field theory, the octahedral crystal $3d$ Cr states split in fivefold degenerate, low-lying t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} , and d_{xz}) and high-lying e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) symmetry states.

Furthermore, the values of the density of state at E_F in the spin up case is equal to

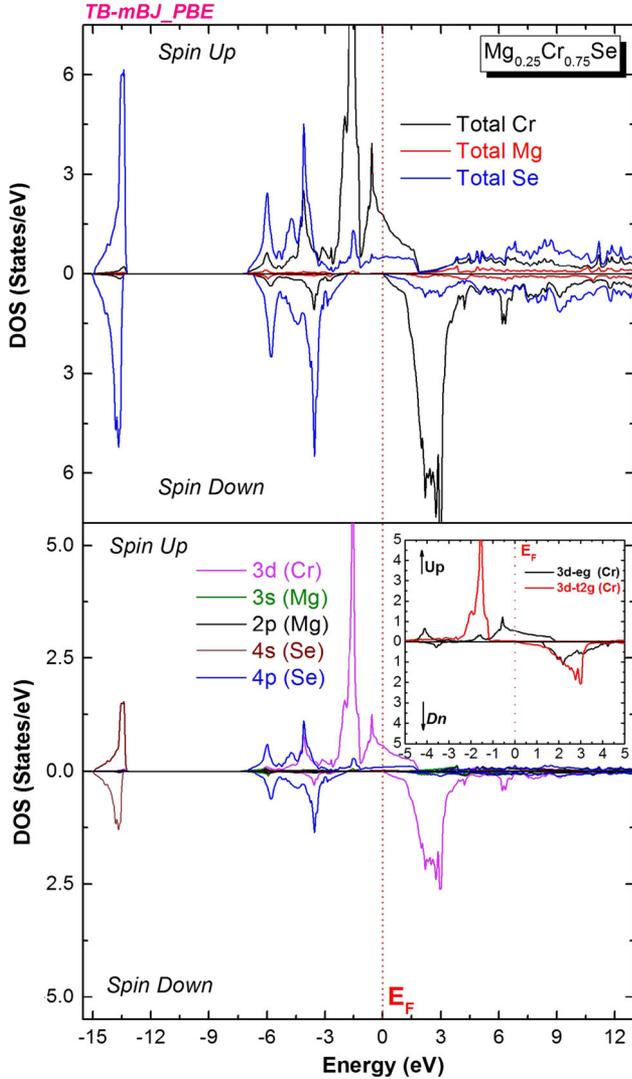


Fig. 7. Spin-polarized total and partial DOS of (2p, 3s) of Mg, (4s, 4p) of Se, and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Cr in a supercell of $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line) by using TB-mBJ_PBE.

$N^\uparrow(E_F) = 0.61$ (states/eV), $N^\uparrow(E_F) = 1.13$ (states/eV) and $N^\uparrow(E_F) = 1.86$ (states/eV) per Cr states for $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$, and $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ receptivity, where most of this density comes from the Cr-3d- e_g states. We note that the contributions from Se-4p and Cr-3d- t_{2g} states are small. We recall that the metallic character in the spin up case of these compounds results from the large hybridization between 4p (Se) and 3d (Cr) states, and we recall again the density of states at E_F is equal to zero in the spin down case ($N^\downarrow(E_F)=0$) at all concentrations, which gives a polarization $P=1$.

In addition, the conduction band (CB) ranging from 6 (eV) to 12.5 (eV) is principally formed by 3s and 2p Mg states in both spin channels.

We have also calculated the exchange splitting energy ($\Delta_x(d)=d_\downarrow-d_\uparrow$), which is defined as the sep-

aration between the spin up and down peaks, and we compared it with the anionic crystal field energy ($E_{\text{crys}}=d_{t_{2g}}-d_{e_g}$) to explore the existence of a stable ferromagnetic state. Also, the p - d energy interactions ($\Delta_x(pd)=E_v^\downarrow-E_v^\uparrow$) of the valence bands top for the spin up and down orientations was presented to understand more about ferromagnetism in our compounds.

According to Table III, the calculated values of d - d coupling are matched higher than the $E_{\text{crys}}=d_{t_{2g}}-d_{e_g}$. These results confirm the presence of ferromagnetism in these compounds, and the negative exchange-splitting gap $\Delta_x(pd)$ values mean that the effective potential for the minority spin is more attractive as compared to the majority spin, which characterizes the spin-polarized systems.

From these results, we confirm the HM behavior in our compounds, which can be applied as electrodes⁵⁶ and exploited in many spintronic technologies such as giant magnetoresistance (GMR), tunnel magnetoresistance (TMR), random access magnetic memory (MRAM), and quantum qubits.⁵⁷⁻⁶⁰

Electron Charge Density

In order to study the bonding properties between atoms, we have examined the electron charge density by implementing TB-mBJ_PBE approximation for the considered structures in the (110) plane by talking into account the spin up and spin down configurations along with 2D bonding charge density distributions, as shown in Fig. 8. It is observed from the figure that there is apparently no noticeable difference in the total valence charge densities at all concentrations, and the contour plot shows the ionic character of Mg-Se bond due to the Pauling electronegativity difference and a strong covalent Cr-Se bond, while the charge distribution among the atoms indicates the presence of partial covalent character. In other words, the valence charge around the Mg sites is due to s states, and both s and p states are responsible for the charge around the Se atoms.

Magnetic Moment and Exchange Coupling

By using the TB-mBJ_PBE approximation, we have presented the total and the local magnetic moment of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ DMS compounds in the rock-salt ferromagnetic phase for $x=0.25, 0.50$ and 0.75 . The obtained results are summarized in Table II.

Further, according to the hand's rule, the electronic configuration of 3d (Cr) in $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ for each concentration is ($d^4-t_{2g}^3e_g^1$), hence the majority spin of 3d (Cr) is partially filled by three electrons whereas the minority spin is empty.

From the Table II, the local magnetic moments of Cr impurity such as 3.654, 3.639 and 3.668 (μ_B) at $x=0.25, 0.50$ and 0.75 concentrations respectively are smaller than the predicted Hund's rule values of 4

Table III. Calculated exchange splitting $\Delta_x(d)$, crystal field energy E_{cryst} , band-edge spin-splitting $\Delta_x(pd)$, and exchange constants $N_{0\alpha}$, $N_{0\beta}$ for $Mg_{1-x}Cr_xSe$ compounds at $x=0.25, 0.50$ and 0.75

Compound	$\Delta E_{crystal}$	$\Delta_x(d)$	$\Delta_x(pd)$	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$	0.463	3.918	-0.514	3.917	-1.028
$Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$	0.490	4.000	-0.706	1.810	-0.706
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$	0.816	4.544	-0.680	1.012	-0.453

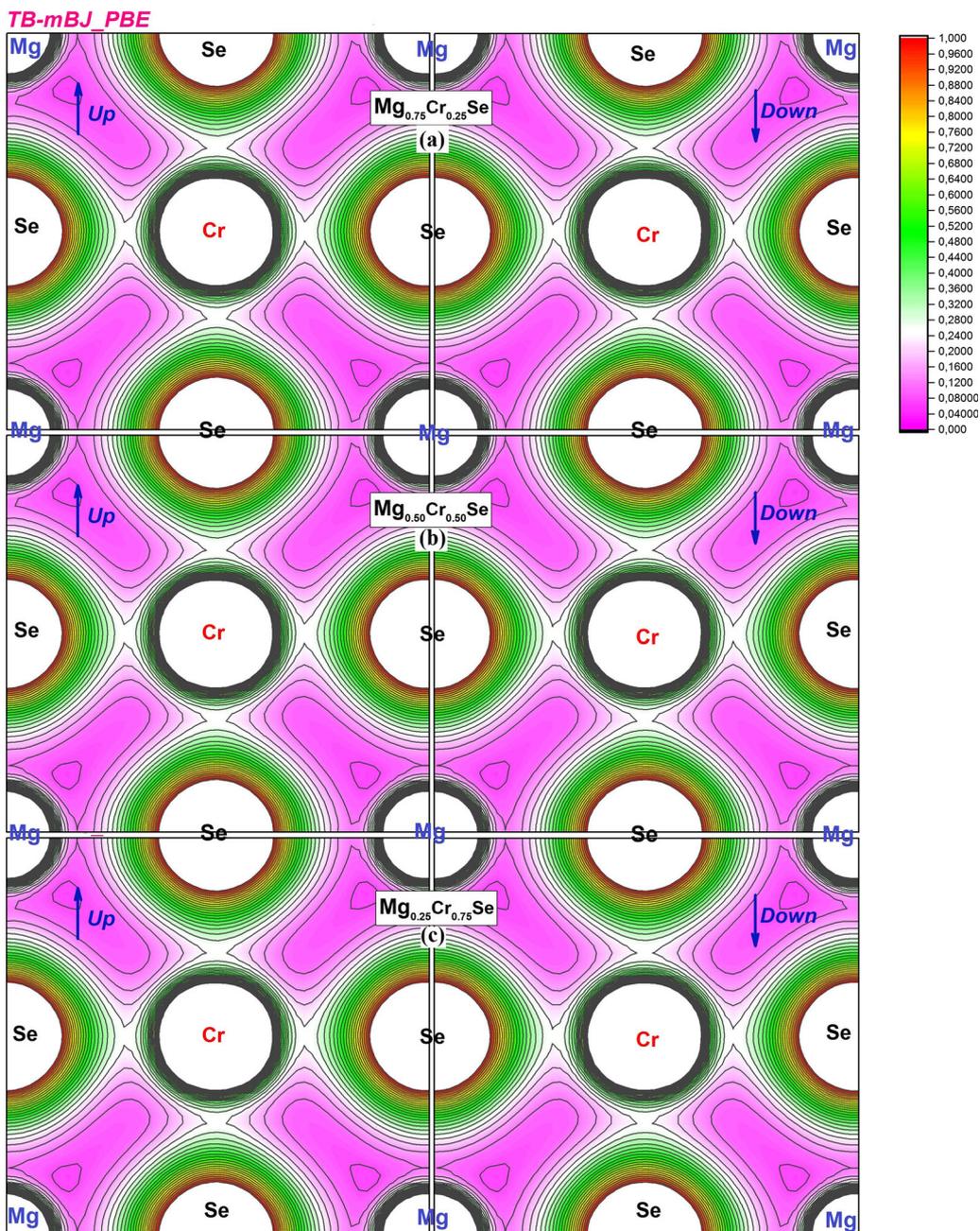


Fig. 8. Electron charge density of (a) $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, (b) $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$, and (c) $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$ compounds. For both spin up and down configurations computed by using TB-mBJ_PBE.

(μ_B) for total magnetic moment which they caused by the hybridization between d -states of Cr and p -Se states exchange interaction.

In addition, we can see a small local magnetic moment localized on the nonmagnetic (Mg, Se) sites. It is noteworthy that the negative local magnetic moments sign of Se indicate the anti-ferromagnetic interaction between Cr magnetic spin of Se anion, while the positive values of magnetic moment at the Mg sites indicate the ferromagnetic interaction between Mg and Cr spins.

In addition, using the Hamiltonian equation given by the following formula⁶¹:

$$H = -N_0\beta_s \cdot S \quad (4)$$

(where N_0 shows cation content, β_s expresses p - d exchange, while s and S represent, respectively, free hole and the Cr impurity spins) we can calculate two important parameters: the s - d exchange constant $N_0\alpha$ (conduction band) and p - d exchange constant $N_0\beta$ (valence band) from the magnetic properties and the band structures by assuming the usual Kondo interactions.^{61,62}

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_C}{x\langle S \rangle} \quad (5)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_V}{x\langle S \rangle} \quad (6)$$

Here, ΔE_C and ΔE_V are the band-edge splitting of TVB and BCB respectively, calculated from given equations:

$$\Delta E_C = E_{\text{TVB}}^{\downarrow} - E_{\text{TVB}}^{\uparrow} \quad (7)$$

$$\Delta E_V = E_{\text{BCB}}^{\downarrow} - E_{\text{BCB}}^{\uparrow} \quad (8)$$

x is the concentration of Cr atom and $\langle S \rangle$ in one half of magnetization per Cr ion.

The predicted values of ΔE_C , ΔE_V , $N_0\alpha$, and $N_0\beta$ for each concentration of x are listed in Table III. It shows that values of $N_0\alpha$ are positive, whereas $N_0\beta$ values are negative for all three compounds indicating that the anti-ferromagnetism and ferromagnetism occur between the valence band and $3d$ states of Cr and also between the conduction band and Cr valence spins, respectively.

Thermodynamic Properties

To get more information about the thermodynamic properties in the ferromagnetic rock-salt phase of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$) DMS compounds in the range of 0–20 (GPa) pressures, we applied the quasi-harmonic Debye theory of crystal as implemented in Gibbs program^{46,63,64} with the

FP-LPAW method to investigate the macroscopic parameters as a function of temperature in the range of 0–1200 (K).

Figures 9 and 10 display the dependence of heat capacity C_p and C_V with temperature and pressure of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$. It can be seen that from 0 to 300 (K) C_V and C_P increase exponentially following the T^3 law, and have similar behaviors for the three compounds.

For $T > 300$ (K), C_V tends towards a limit value known as the Petit-Dulong limit, but the behavior of C_P is different than C_V because it does not tend to a constant value at high temperature.

The C_V values at room temperature and zero pressure of $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$ and $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ compounds are, respectively, 69.0025 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), 69.34634 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and 72.1579 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

The entropy S curves as a function of temperature at various pressures of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ are plotted in Fig. 11. The curves show that S increases sharply when the temperature increases and decreases with the increase of the pressure at a given temperature. As the temperature increases, the vibrational contribution to the entropy increases and, therefore, the entropy increases with temperature at different concentrations of the doping element (Cr).

In Fig. 12. We present the relationship between the volume and the temperature at different pressures for our DMS compounds. The results show that at a given pressure, V increases slowly with the temperature, especially at high pressures. On the other hand, V decreases with the increase of both pressure and the concentration of the doping element (Cr).

On the other side, the thermal expansion coefficient α is an essential parameter for predicting the thermodynamic equation of state. Figure 13 depicts the effect of the temperature and pressure on this coefficient for the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds at different concentrations. For a given pressure, α increases quickly with temperature up to 300 (K), and above this temperature it tends to a nearly constant value. As already seen on the curves of the Fig. 12, α decreases with the increases in both concentrations of the doping element (Cr) and the pressure.

Figure 14 gives the evolution of the bulk modulus B of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compounds with the temperature at different pressures.

We observe that, at given pressure, B decreases with the temperature and when the values of pressures increase B increase. On the other hand, it is clear that the increase of the concentration in the compounds does not have a significant effect on the B values.

CONCLUSION

Diluted magnetic semiconductors (DMS) have both semiconducting and ferromagnetic properties, which provides the possibility to manipulate electron charge and spin at the same time. In this pa-

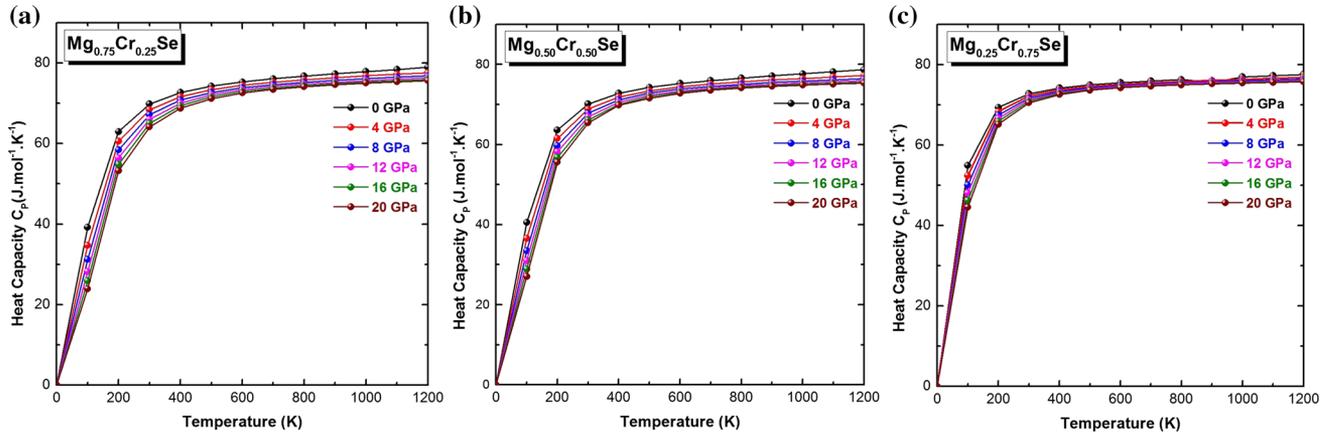


Fig. 9. Variation of the heat capacities C_p versus temperature at different pressures of (a) $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, (b) $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$, and (c) $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$ compounds by using WC-GGA.

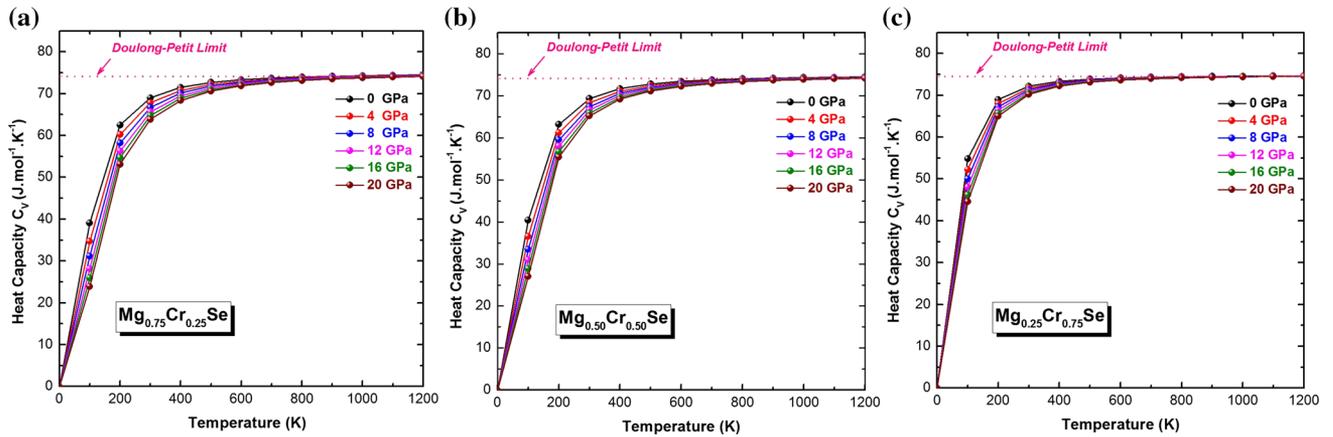


Fig. 10. Variation of the heat capacities C_v versus temperature at different pressures of (a) $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, (b) $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$, and (c) $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$ compounds by using WC-GGA.

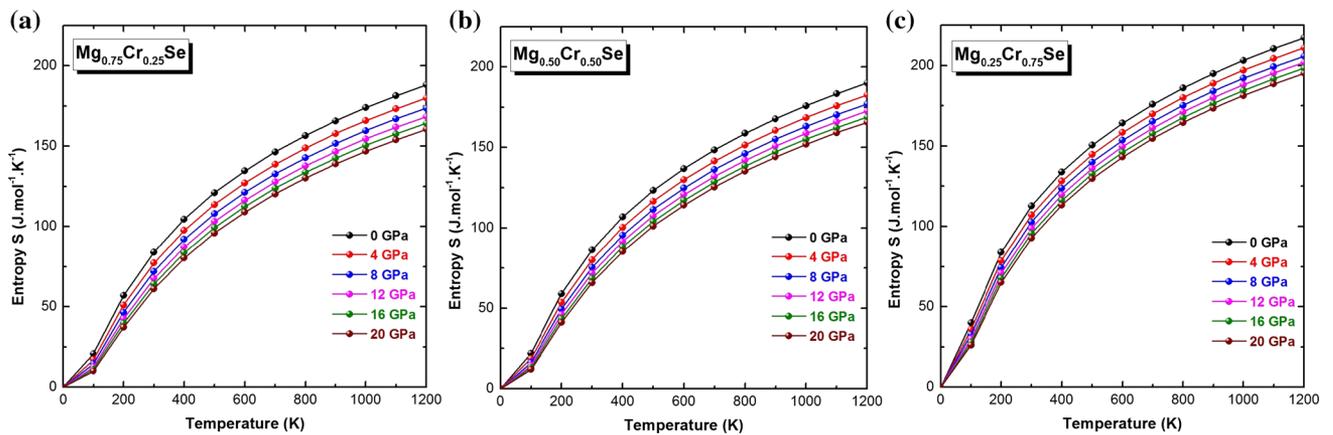


Fig. 11. Variation of the entropy S versus temperature at different pressures of (a) $Mg_{0.75}Cr_{0.25}Se$, (b) $Mg_{0.50}Cr_{0.50}Se$, and (c) $Mg_{0.25}Cr_{0.75}Se$ compounds by using WC-GGA.

per, we used the *ab initio* calculation and FP-LAPW +lo method to investigate the structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of $Mg_{1-x}Cr_xSe$ compounds in rock-salt phase.

From our study, we conclude that when the chromium concentration increases ($x=0.25, 0.50$ and 0.75) the lattice parameter decrease. The band structures and the density of states show that the

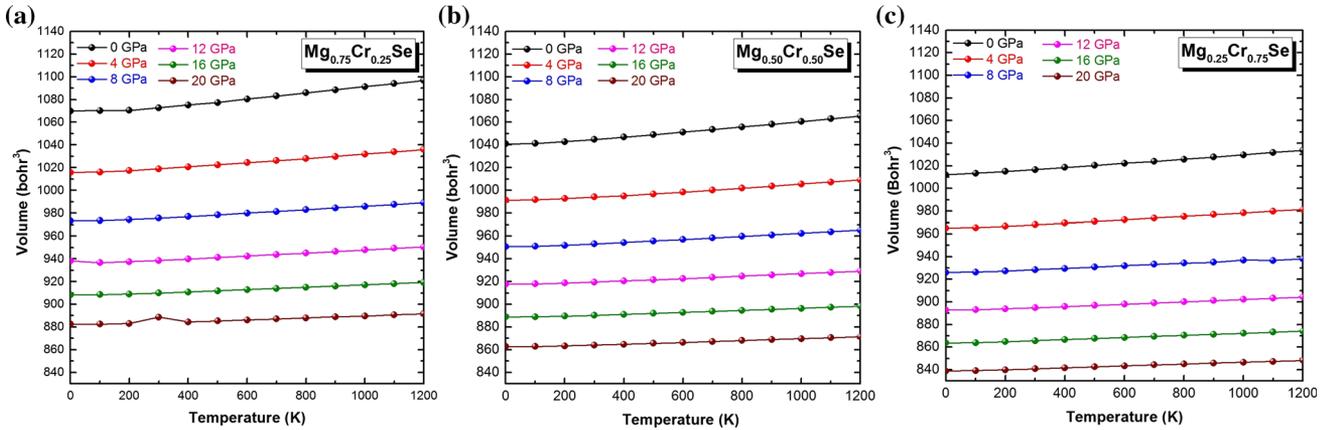


Fig. 12. Variation of Volume V versus temperature at different pressures of (a) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, (b) $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$, and (c) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ compounds by using WC-GGA.

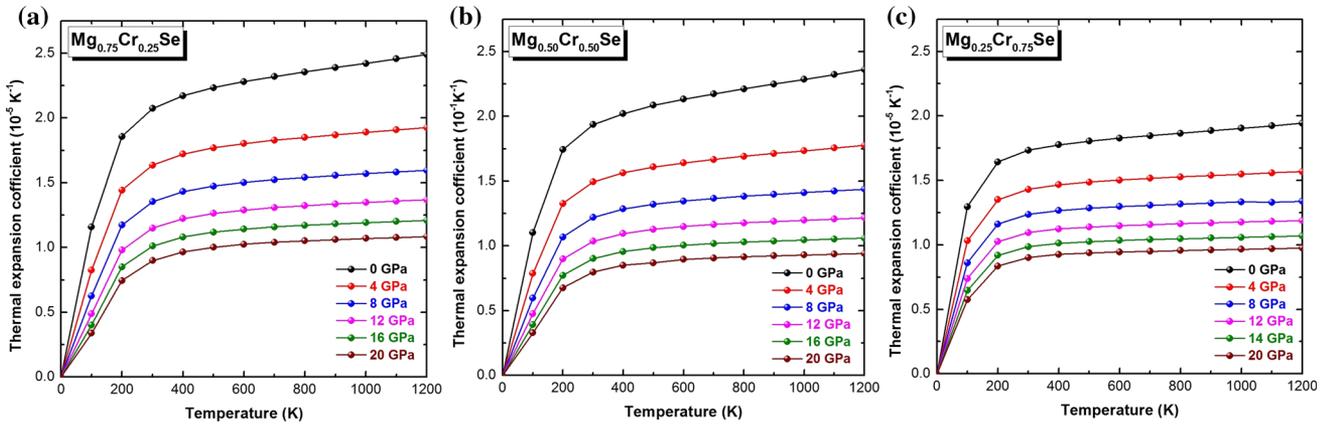


Fig. 13. Variation of the thermal expansion coefficient α versus temperature at different pressures of (a) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, (b) $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$, and (c) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ compounds by using WC-GGA.

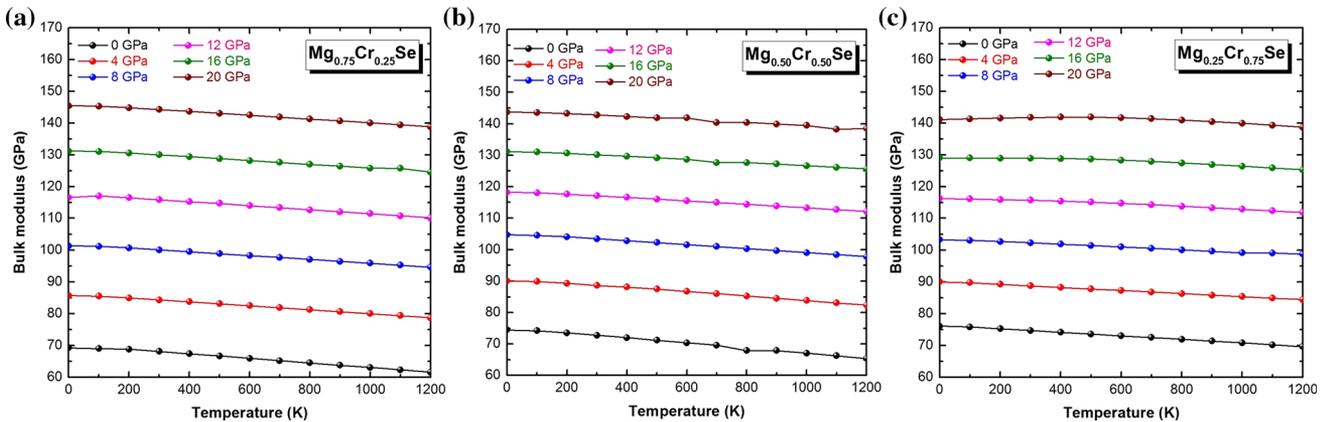


Fig. 14. Variation of the bulk modulus B versus temperature at different pressures of (a) $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$, (b) $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$, and (c) $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ compounds by using WC-GGA.

spin polarization in the rock-salt MgSe semiconductor can be introduced via the Cr doping and gives half-metallic behavior for each concentration, which this investigation predicated that our com-

pounds are a potential candidate in the future industrial spintronic devices.

For the three compounds, a large magnetic moment is observed on the magnetic atomic sites with a small local magnetic moment on the non-magnetic

Mg and Se atomic sites caused by hybridization of p (Se) and d (Cr) states.

The results provided by the quasi-harmonic Debye-model, implemented in the Gibbs code, have shown that the concentration of the dopant (Cr) and the pressures does not have a significant impact on both C_p and C_v . On the other hand, we observe an effect on S , V , and α .

Finally, in the absence of the experimental data, this theoretical study can be considered as a good prediction and will be a reference for future work on these materials.

ACKNOWLEDGMENTS

One of the authors (Zeyneb BORDJIBA) acknowledges useful discussions with Dr. BENTAYEB Kader from Taher Moulay—Saida University (ALGERIA) and Dr. BELGHIT Rafik from Badji Mokhtar—Annaba University (ALGERIA).

REFERENCES

1. K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010).
2. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
3. M. K. Jain, World Scientific. (1991).
4. R.R. Pela and L.K. Teles, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 984 (2009).
5. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y. D. Park, L.A. Boatner, and J.D. Budai, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **40**, 137 (2003).
6. M. El Amine Monir, R. Khenata, G. Murtaza, H. Baltache, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Azam, S. Bin Omran, and H. Ud Din, *Indian J. Phys.* **89**, 1251 (2015).
7. M. El Amine Monir, H. Baltache, R. Khenata, G. Murtaza, S. Azam, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, S. Bin Omran, and R. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* **378**, 41 (2015).
8. X. Wang, H. Khachai, R. Khenata, H. Yuan, L. Wang, W. Wang, A. Bouhemadou, L. Hao, X. Dai, R. Guo, G. Liu, and Z. Cheng, *Sci. Rep.* **7**, 1 (2017).
9. A. Bahnes, A. Boukortt, H. Abbassa, D.E. Aimouch, R. Hayn, and A. Zaoui, *J. Alloys Compd.* **731**, 1208 (2018).
10. C. Bourouis and A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1040 (2012).
11. M.H. Gous, A. Meddour, and C. Bourouis, *J. Magn. Magn. Mater.* **422**, 271 (2017).
12. H. Yahy and A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 116 (2016).
13. B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, and A. Tadjer, *RSC Adv.* **5**, 92328 (2015).
14. M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, and A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* **47**, 449 (2018).
15. M.A. Behbahani, M. Moradi, and M. Rostami, *J. Electron. Mater.* **47**, 2565 (2018).
16. Z.H. Yin, J.M. Zhang, and K.W. Xu, *Mater. Chem. Phys.* **183**, 201 (2016).
17. H. Choutri, M.A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E. Uçgun, and H.Y. Ocak, *Mater. Chem. Phys.* **148**, 1000 (2014).
18. R. Ali, S. Mohammad, H. Ullah, S.A. Khan, H. Uddin, M. Khan, and N.U. Khan, *Phys. B Condens. Matter.* **410**, 93 (2013).
19. S. Duman, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1 (2006).
20. D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 534 (1994).
21. R. Pandey and A. Sutjianto, *Solid State Commun.* **91**, 269 (1994).
22. H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, and K. Akimoto, *J. Cryst. Growth* **117**, 139 (1992).
23. M.T. Litz, K. Watanabe, M. Korn, H. Röss, U. Lunz, W. Ossau, and A. Waag, *J. Cryst. Growth* **159**, 54 (1996).
24. H. Elsayed, D. Olguin, A. Cantarero, and I. Hernandez-Calderon, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252**, 663 (2015).
25. M. Rashid, S.A. Ahmad, G.S. Abo, M. Imran, F. Hussain, N.A. Noor, and A. Karim, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **33**, 110 (2015).
26. N. A. Noor, S. M. Alay-E-Abbas, M. U. Sohaib, S. M. Ghulam Abbas, and A. Shaikat, *J. Magn. Magn. Mater.* **374**, 164 (2015).
27. Q. Mahmood, S.M. Alay-e-Abbas, M. Yaseen, A. Mahmood, M. Rashid, and N.A. Noor, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 1387 (2016).
28. M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, and A. Shaikat, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 2327 (2014).
29. Z. Bordjiba, A. Meddour, and C. Bourouis, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 2261 (2018).
30. A.L. Ruoff, T. Li, A.C. Ho, M.F. Pai, H. Luo, R.G. Greene, C. Narayana, J.C. Molstad, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, and P.E. van Camp, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2723 (1998).
31. P. Prete, N. Lovergine, L. Tapfer, C. Zanotti-Fregonara, and A.M. Mancini, *J. Cryst. Growth* **215**, 119 (2000).
32. M.C.C. Wobbe and M.A. Zwijnenburg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28892 (2015).
33. B. Debnath, U. Sarkar, M. Debbarma, R. Bhattacharjee, and S. Chattopadhyaya, *J. Solid State Chem.* **258**, 358 (2018).
34. I. Khan, A. Afaq, H. A. Rahnamaye Aliabad, and I. Ahmad, *Comput. Mater. Sci.* **61**, 278 (2012).
35. P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
36. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K, an Augmented Plane Wave+Local orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Karlheinz Schwarz, Technische Universität, 2001).
37. D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
38. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
39. Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
40. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
41. H. Jiang, *J. Chem. Phys.* **138**, 134115 (2013).
42. R. Iqbal, I. Khan, H.A.R. Aliabad, Z. Ali, and I. Ahmad, *J. Magn. Magn. Mater.* **351**, 60 (2014).
43. Q. Mahmood, M. Hassan, and M.A. Faridi, *Chin. Phys. B* **26**, 027503 (2017).
44. Q. Mahmood, M. Hassan, and N.A. Noor, *J. Phys.: Condens. Matter.* **28**, 506001 (2016).
45. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1996).
46. M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
47. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
48. G. Gökoğlu, M. Durandurdu, and O. Gülseren, *Mater. Sci.* **47**, 593 (2009).
49. J. Bai, J.M. Raulot, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, *J. Appl. Phys.* **109**, 014908 (2011).
50. J. Bai, J.M. Raulot, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, *J. Appl. Phys.* **108**, 064904 (2010).
51. S.M. Alay-E-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaikat, and Y. Lei, *Solid State Sci.* **14**, 1525 (2012).
52. S.M. Hosseini, T. Movlaroo, and A. Kompany, *Phys. B* **391**, 316 (2007).
53. J. Li, X. Xu, Y. Zhou, M. Zhang, and X. Luo, *J. Alloys Compd.* **575**, 190 (2013).
54. R. Gaudoin, W.M.C. Foulkes, and G. Rajagopal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 8787 (2002).
55. G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, and J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007).
56. J. J. Attema, L. Chioncel, C. M. Fang, G. A. D. Wijs and R. A. D.Groot, *Half-Metals: Challenges in Spintronics and Routes toward Solutions*, Springer Berlin Heidelberg, 199 (2005).

57. A. Sadoc, C. De Graaf, and R. Broer, *Phys. Rev. B* 75, 165116 (2007).
58. A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* 80, 1517 (2008).
59. F.G. Aliev, *Phys. B* 171, 199 (1991).
60. E. Brück, N.T. Trung, Z.Q. Ou, and K.H.J. Buschow, *Scr. Mater.* 67, 590 (2012).
61. J.A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman, *Solid State Commun.* 29, 435 (1979).
62. S. Sanvito, P. Ordejon, and N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2000).
63. F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, *Solid State Commun.* 145, 91 (2008).
64. F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, *Phys. B* 403, 2851 (2008).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.