

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



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

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

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

Présentée par

Zeyneb ABDELLI

Intitulé

*Simulation des propriétés électroniques et magnétiques
des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de:
MgS-II-VI et GeX(X=Se, Te)- IV-VI*

Soutenue le : 10/03/2020

Devant le Jury composé de :

Sabah CHETTIBI	Pr	Univ. 8 mai 1945 –Guelma	Présidente
Athmane MEDDOUR	Pr	Univ. 8 mai 1945 -Guelma	Rapporteur
Noureddine BENSLIM	Pr	Univ. Badji Mokhtar de Annaba	Examineur
Hayet MOUMENI	Pr	Univ. 8 mai 1945 -Guelma	Examineur
Hakima YAHI	MCA.	Univ. 8 mai 1945 -Guelma	Examineur

2020/2021

Remerciements

En premier lieu, je remercie DIEU tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la patience pour achever ce travail dans les meilleures conditions.

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de physiques de matériaux (L.P.2.M.) de l'Université 8mai 1945 Guelma.

Mes remerciements s'adressent au Professeur Athmane MEDDOUR. Il a dirigé cette thèse avec dévouement, passion et enthousiasme. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée en me donnant une liberté d'action durant la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier aussi ses grandes qualités scientifiques et humaines.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Chittibi Sabah, Professeur à l'université 8mai 1945 de Guelma., pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Noureddine BENSLIM, Professeur à l'Université baji mokhtar Annaba, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être le rapporteur de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Madame Moummni Hayet, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma d'avoir accepté de juger mon travail. Je leur exprime ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'elles y ont consacrés.

J'exprime ma reconnaissance à Madame Yahi Hakima, maître de conférences à l'Université 8 Mai 1945 Guelma de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Je désire aussi remercier professeur El kenz Directeur de laboratoire de Magnétisme et de Physique des Hautes Énergies de rabat Maroc. Et au Pr Patrick Hermet membre au centre national de la recherche scientifique Montpellier France (CNRS) et toute l'équipe du laboratoire pour m'avoir accueilli, et m'avoir fourni les outils nécessaires à la réussite de ma recherche.

Je remercie aussi toute l'équipe de notre laboratoire de recherche L.P.2.M commençant par la directrice de laboratoire Pr Chetibi Sabah, Dr Bourouis Chahrazed, Pr Yahi Hakima Dr Doghmaine Malika, Dr Gous Mohammed, Dr Amraoui Rabie, Dr Hamidaine Ouafa, et Dr Bordjiba Zeyneb

Il m'est impossible de dresser une liste exhaustive de toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de cette thèse sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent que je les associe à ce travail et que je ne pourrais les remercier assez.

Merci à tous ...

Résumé :

Cette thèse, est une étude théorique des propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Elle est réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) dans les deux structures Rock-Salt (RS) et Zinc blend (ZB) en utilisant l'approximation WC-GGA pour le calcul des propriétés structurales et l'approximation TB-mbj LDA pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques.

Nous avons dans la suite étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ avec ($X = Te, Se$) dans la structure Rock-Salt (RS). Pour ces composés, les propriétés électroniques et magnétiques ont été effectuées en utilisant l'approximation du gradient généralisé plus la correction Hubbard (GGA-PBE +U), par contre, les propriétés structurales ont été calculées via l'approximation PBE-GGA.

L'analyse des structures de bande et des densités d'états électronique sa mis en évidence dans les composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la structure Rock-Salt un comportement semi-conducteur ferromagnétique; en revanche, dans la structure zinc-blende, ces composés sont ferromagnétiques semi-métalliques pour les concentrations $x=0.125, 0.25$ et 0.50 et métallique pour $x = 0.75$. Concernant les composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$, on a obtenu pour $x = 0.50$ et 0.75 un caractère ferromagnétique semi-métallique; tandis que pour $x = 0.25$ le composé est presque semi-métallique.

Les composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$, obtenus par le dopage des composés binaires GeTe et GeSe avec 25% d'Europium, sont des semi-conducteurs pour les deux directions de spin selon l'approche PBE-GGA+U; ils sont ferromagnétiques ou antiferromagnétiques selon la distance séparant deux atomes d'euporium.

Nous avons également prédit les énergies d'échanges et de séparation $\Delta x(d)$ et $\Delta x(pd)$ ainsi que les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ relatives aux interactions produites par les états 3d-Ti, 4f-Eu et 3d-V. En se conformant aux valeurs obtenues de ces paramètres, le MgS dopé au vanadium dans la structure ZB présente une interaction d'échange de type antiferromagnétique ; dans la structure RS, il présente un mécanisme de double échange.

Pour les composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$, l'interaction d'échange entre les atomes Ti est antiferromagnétique ; dans les composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$, elle est régie par le mécanisme RKKY.

Mots clés :

Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), ferromagnétisme, demi-métallicité, FP-LAPW+lo, DFT.

Abstract :

This thesis is a theoretical study of diluted magnetic semiconductors (DMS) properties, it is carried out using the method full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) implemented in the WIEN2K code, within the framework of density functionality theory (DFT). We have studied the structural, electronic and magnetic properties of the compounds $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) in both Rock-Salt and Zinc blend structures using the WC-GGA approximation for the calculation of structural properties and the TB-mbj LDA approximation for the calculation of electronic and magnetic properties.

We have in pursuit studied the structural, electronic and magnetic properties of the compounds $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) and $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ with ($X = Te, Se$) in the Rock-Salt (RS) structure. For these compounds, calculations were performed using the generalized gradient approximation plus the Hubbard correction (GGA-PBE + U).

Analysis of the band structures and electronic state densities reveals that for the $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) compounds, a ferromagnetic semiconductor behavior has been obtained in the Rock-Salt structure; on the other hand, in the zinc-blende structure, they are semi-metallic ferromagnetic for $x = 0.25$ and 0.50 and metallic for $x = 0.75$. Regarding the $Ge_{1-x}Ti_xTe$ compounds, a semi-metallic ferromagnetic character was obtained for $x = 0.50$ and 0.75 ; while for $x = 0.25$ the compound is almost semi-metallic.

The compounds $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ and $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$, obtained by doping the binary compounds GeTe and GeSe with 25% Europium, are semiconductors for the two directions of spin; they are ferromagnetic or antiferromagnetic depending on the distance separating two atoms of europium.

We also predicted the exchange and separation energies Δx (d) and Δx (pd) as well as the exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ relating to the interactions required by the 3d Ti, 4f Eu and 3d V states. According to the obtained values of these parameters, the MgS doped with vanadium in the ZB structure exhibits an exchange interaction of the antiferromagnetic type; in the Rock-Salt structure, it is the double exchange mechanism. For $Ge_{1-x}Ti_xTe$ compounds, the exchange interaction between Ti atoms is antiferromagnetic. The exchange interaction in the compounds $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ and $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ is of the RKKY type.

Keywords :

Diluted magnetic semiconductors (DMS), ferromagnetism, demi-metallicity, FP-LAPW + lo, DFT.

الملخص:

في هذه الأطروحة، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات التي أجريت باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT).

درسنا في الجزء الأول. الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لـ $Ge_{1-x}Ti_xTe$ مع $(x = 0, 0.25, 0.50)$, $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ و $(1 و 0.75)$ في بنية الملح (RS). تم إجراء الحسابات باستخدام تقريب التدرج المعمم بالإضافة إلى تصحيح Hubbard (GGA+U).

بالإضافة إلى ذلك، في الجزء الثاني، درسنا الخواص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية لـ $Mg_{1-x}V_xS$ في بنيتين الملح والزنك؛ مع $(x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75 و 1)$. استخدمنا تقريب WC-GGA لحساب الخصائص البنيوية وتقریب TB-mbj LDA لحساب الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية.

تحليل البنية للعصابة وكثافة الحالة بالنسبة إلى $x = 0.50, 0.75$ فإن $Ge_{1-x}Ti_xTe$ لها طابع مغناطيسي نصف معدني؛ بينما في $x = 0.25$ تحصلنا على سلوك تقريباً نصف معدني. بالإضافة إلى ذلك، بالنسبة لـ 25% من Eu بكل من $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ و $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ ، تحصلنا على فجوة ضيقة من أشباه النواقل. بالنسبة لمركبات الثلاثية Mg_1V_xS المختلفة التي تمت دراستها ، فقد حددنا سلوك أشباه النواقل المغناطيسية الحديدية في بنية الملح. في بنية مزيج الزنك، لدينا مرشح معدني يتكون من 75% V ، وجميع المركبات الأخرى لها سلوك مغناطيسي نصف معدني.

بالإضافة إلى ذلك ، لقد توقعنا طاقات التبادل والفصل $\Delta x (d)$ و $\Delta x (pd)$ ويتم إنتاج ثوابت التبادل $N_{0\beta}$ و $N_{0\alpha}$ بواسطة حالات $3d Ti$ و $4f Eu$ و $3d V$ وفقاً للقيم التي تم الحصول عليها من هذه المعلمات، يُظهر $MgVS$ في بنية ZB تفاعلاً متبادلاً من النوع المغناطيسي المضاد ؛ وفي بنية Rock-Salt ، إنها آلية التبادل المزدوج. بالنسبة لمركبات $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ، يكون تفاعل التبادل بين ذرات Ti هو مضاد مغناطيسي. تفاعل التبادل في المركبين $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ و $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ من النوع RKKY.

الكلمات المفتاحية

أشباه النواقل المغناطيسية المخففة (DMS)، الفيرومغناطيسية، النصف معدنية، DFT، و FP-LAPW+lo.

Sommaire

Introduction générale	01
 Chapitre I: Semi-conducteurs magnétiques dilués et l'électronique de spin	
I.1 Généralités sur le magnétisme	07
I.1.1 Différents types de magnétisme	07
I.1.1.a Diamagnétisme	07
I.1.1.b Paramagnétisme	08
I.1.1.c Antiferromagnétisme	08
I.1.1.d Ferromagnétisme	09
I.1.1.e Ferrimagnétisme	11
I.1.2 Propriétés magnétiques des éléments purs	12
I.1.2.a Les métaux de transition	13
I.2 Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)	15
I.2.1 Ferromagnétisme dans les semi-conducteurs	16
I.2.2 Classification des semi-conducteurs magnétiques	17
I.2.3 Les différents types de semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	18
I.2.3.a Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI	18
I.2.3.b Les DMS à base des semi-conducteurs III-V	19
I.2.3.c Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI	19
I.2.3.d Les DMS à base des semi-conducteurs IV	19
I.2.4 DMS au-delà de l'injection de spin	20
I.2.5 Mécanismes d'échange	21
I.2.5.a Double échange	22
I.2.5.b Super échange	22
I.2.5.c Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yoshida)	24
I.2.6 Eclatement des niveaux 3d sous l'effet du champ cristallin	25
I.3 L'électronique de spin	26
I.3.1 Applications de l'électronique du spin	27
I.3.1.a Vertus de la spintronique sur l'informatique	27
I.3.1.b Les semi-conducteurs magnétiques dilués, composants essentiels en spintronique	28
I.3.2 Les semi-métaux	30

I.4 Les DMSs à base de II-VI (MgS) et IV-VI (GeSe/ GeTe) et motivation de la thèse.....	32
I.4.1 Sulfure de magnésium (MgS)	33
I.4.2 Semi-conducteurs IV-VI (GeTe/ GeSe)	35
Références du chapitre I.....	38

Chapitre II : Méthodes de Calcul

II.1 Introduction	45
II.2 Mécanique quantique élémentaire.....	45
II.2.1 L'équation de Schrödinger.....	45
II.2.2 Approximation de Borné-Oppenheimer (l'approximation adiabatique).....	46
II.2.3 La densité électronique	47
II.3 Théories de la fonctionnelles de la densité (DFT).....	48
II.3.1 Introduction.....	48
II.3.2 Le modèle de Thomas-Fermi.....	48
II.3.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	49
II.3.3.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn (<i>La densité comme une variable de base</i>).....	49
II.3.3.2 Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel).....	49
II.3.4 L'approche Kohn-Sham.....	51
II.3.5 Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	53
II.3.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	53
II.3.5.2 L'approximation du gradient généralisé.....	55
II.4 Approches Correctives des fonctionnelles d'échange-corrélation.....	56
II.4.1 Introduction.....	56
II.4.2 Origines et formalisme de la méthode LDA+U.....	57
II.4.3 L'approche GW.....	59
II.4.4 Approche mBJ.....	60
II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	61
II.5.1 Introduction.....	61
II.5.2 Protocole de calcul.....	62

II. 5.3	Méthode des ondes planes augmentées APW (<i>Augmented Plane Wave</i>).....	62
II. 5.4	Méthode LAPW (Linearized augmented plane wave).....	65
II. 5.5	Méthode LAPW+LO.....	66
II. 5.6	Méthode APW + LO.....	66
II.6	Code Wien2k.....	67
	Références du chapitre II	68

Chapitre III : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Mg_{1-x}V_xS$

III.1	Etude de la matrice semi-conductrice hôte (MgS).....	70
III.1.1	Détails de calculs.....	60
III.1.2	Propriétés structurales.....	71
III.1.3	Propriétés électroniques.....	73
III.1.3.a	Structure de bande d'énergie.....	73
III.1.3.b	Densités d'états électroniques (DOS).....	75
III.2	Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Mg_{1-x}V_xS$	78
III.2.1	Détails de calculs.....	78
III.2.2	Propriétés structurales.....	79
III.2.3	Propriétés électroniques.....	84
III.2.3.a	Structure de bande d'énergie.....	84
III.2.3.b	Densités d'états électroniques (DOS).....	90
III.2.3.c	Propriétés magnétiques.....	101
III.3	Conclusion.....	104
	Références du chapitre III.....	105

Chapitre IV : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X=Se, Te$)

IV.1	Etude de la matrice semi-conductrice hôte (GeTe/ GeSe).....	107
IV.1.1	Détails de calculs.....	107
IV.1.2	Propriétés structurales.....	108
IV.1.3	Propriétés électroniques.....	109
IV.2	Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ge_{1-x}Ti_xTe$, $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$	111
IV.2.1	Détails de calculs.....	111
IV.2.2.	Dopage de la matrice hôte GeTe avec le Titanium (Ti).....	113

IV.2.2.a	Propriétés structurales.....	113
IV. 2.2.b	Propriétés électroniques.....	115
IV.2.2.c	Propriétés magnétiques.....	126
IV.2.3	Conclusion.....	128
IV.3	Dopage des semi-conducteurs binaires GeTe et GeSe avec l'Europium (terre rare)...	129
IV.3.1	Propriétés structurales.....	129
IV.3.2	Propriétés électroniques.....	130
IV.3.3	Propriétés magnétiques.....	139
IV.3.4	Conclusion.....	144
	Références du chapitre IV.....	145
	Conclusion générale et perspectives.....	146
	Annexes.....	148

Introduction générale

Introduction générale

Depuis l'invention du transistor en 1954, l'électronique repose sur la manipulation des porteurs de charge électrique dans des assemblages de matériaux semi-conducteurs sur lesquels on applique des champs électriques. En réalité, l'électron porte non seulement une charge mais aussi un spin auquel est associé un moment magnétique sensible à l'application d'un champ magnétique externe. Ce spin ne jouait pas de rôle dans l'électronique classique.

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction entre les spins permet de les classer dans des domaines magnétiques stables à haute température. Les propriétés magnétiques de tels matériaux sont utilisées depuis longtemps comme support pour le stockage de l'information (disques magnétiques par exemple).

Récemment, la découverte d'assemblages artificiels de matériaux présentant des propriétés de magnétorésistance géante GMR (forte variation de la résistance électrique sous application d'un champ magnétique) a suscité le développement d'une électronique de spin à base d'éléments magnétiques. Ainsi, des têtes de lecture compactes et sensibles sont déjà commercialisées.

En août 2006, Samsung [1] met sur le marché les premiers ordinateurs sans disque dur, Freescale [2] vend ses premières MRAM (Magnetic Random Access Memories), qui ont les avantages des mémoires vives actuelles (rapidité d'accès des composants à semi-conducteurs) et des mémoires de masse magnétique (mémoire non volatile et insensible aux rayonnements). Cependant, cette électronique de spin reste difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle. Pour cela, la fabrication des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semi-conducteurs, s'avère nécessaire avec toutes les difficultés qu'elle peut poser.

Elaborer des semi-conducteurs aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique avec des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et de la microélectronique.

Après les premières mises en évidence, à la fin des années 1980, d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches ferromagnétiques à barrières métalliques ou isolantes [3,4], il a rapidement été envisagé d'incorporer ces effets dans des structures

semi-conductrices pour profiter d'un temps de vie des porteurs plus long que dans les métaux, pour faciliter la manipulation du spin.

Deux domaines se trouvent ainsi combinés, la physique des semi-conducteurs et le magnétisme avec pour objectif de réaliser le stockage, la manipulation et la détection de l'information sur un même composant. Trois voies sont actuellement explorées : les semi-conducteurs non-magnétiques, où l'on exploite l'interaction spin-orbite (transistor Datta et Das [5]), les structures hybrides (semi-conducteurs et matériaux ferromagnétiques), et enfin, les matériaux multifonctionnels, à la fois semi-conducteurs et ferromagnétiques.

Parallèlement aux progrès de l'électronique de spin dans les semi-conducteurs usuels, la recherche de matériaux ferromagnétiques à température de Curie bien supérieure à température ambiante, à polarisation de spin élevée [6], et intégrables aux technologies des semi-conducteurs, est menée.

L'exploitation des semi-conducteurs magnétique a commencé bien avant les débuts de l'électronique de spin. Depuis les années 1960, plus d'une vingtaine de matériaux ont été envisagés, tels que les matériaux à base de terres rares ou de chrome (EuS , CdCr_2Se_4) ordonnés selon un réseau périodique [7]. Dix ans plus tard, une nouvelle famille de matériaux, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) a vu le jour, où les dopants magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) substituent de façon aléatoire les cations de matrices semi-conductrices II-VI (CdTe , ZnTe , HgTe , ZnS , CdS) [8-12]. Ces nouveaux matériaux s'adaptent bien aux composants semi-conducteurs.

En 1989 et 1996, une phase ferromagnétique homogène a été mise en évidence dans les semi-conducteurs magnétiques III-V ((In,Mn)As et (Ga,Mn)As) [13]. Cette phase est née de l'interaction entre les spins du manganèse [14,15]. Ce type de matériaux a été à l'origine de beaucoup d'applications, comme le contrôle du ferromagnétisme par un champ magnétique externe [16], la détection optique du taux de polarisation jusqu'à 85% [17], des magnéto-résistances tunnel (TMR) de plus de 100% dans des nano-constructions [18] où encore l'obtention de (Ga,Mn)As avec une température de Curie supérieure à 170 K [19], et proche de l'ambiante pour des structures à modulation de dopage [20].

Par ailleurs, différents outils théoriques [21-30] ont été développés pour rendre compte des effets originaux dans ces matériaux tels que la TMR anisotrope magnétique.

Malgré une température de Curie Faible, ces calculs continuent de stimuler les travaux expérimentaux sur (Ga, Mn) As, matériau modèle grâce auquel on peut explorer les propriétés de transport, la dynamique des porteurs et de l'aimantation, ou encore, les effets de confinement quantique. Bien sûr, il est trop tôt pour l'affirmer mais, en principe, la possibilité de contrôler le spin des porteurs devrait permettre de déplacer l'électronique d'une technologie basée sur des principes physiques classiques vers une technologie exploitant pleinement la nature quantique des porteurs, et pourquoi pas, ouvrir la voie au calcul quantique.

Grâce à l'utilisation des méthodes de premiers principes, il est possible de prédire de nouveaux matériaux ou alliages avec de propriétés importantes. L'avantage que présentent ces méthodes «ab-initio» réside dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée généralement pour calculer la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que les molécules ou solides ; elle est basée sur la densité d'électrons plutôt que sur la fonction d'onde.

L'investigation de nouveaux matériaux DMS, avec des applications dans le domaine de la spintronique, par les méthodes de premier principe, est le but de cette thèse.

Cette thèse est organisée comme suit :

- ✓ Le premier chapitre contient des généralités sur le magnétisme ainsi qu'une recherche bibliographique sur les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS et sur les dispositifs spintroniques.
- ✓ Le deuxième chapitre est dédié à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constitue la base du calcul ab initio, aux méthodes FP-LAPW, FP-LAPW + Lo et FP-LAPW + lo et aux différentes approximations utilisées dans notre étude. Enfin, un aperçu sur les fonctionnalités du code Wien2K, que nous avons utilisé, est présenté.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) dans les deux structures Rock-Salt et Zinc-blend. Le quatrième chapitre contient deux parties : dans la première partie, sont présentés les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) et dans la seconde partie sont présentés les résultats de l'étude de l'influence du dopage par

une terre rare (Europium) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs binaires GeX (X= Te, Se) où la concentration du dopant (Eu) est fixée à 25%.

- ✓ Le manuscrit se termine par la présentation d'une conclusion générale dans laquelle est mis l'accent sur l'importance du travail, et sur la valorisation des résultats obtenus.

Références de l'introduction

- [1] A. Barthélémy, A. Fert, and F. Petro. Giamagnetoresistance in magnetic multilayers. Handbook Of Magnetic materials, 12 1 (1999).
- [2] Y. Evgeny, O. Tsymbal, N. Mryasov, and P. LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. J.Phys. Condens. Matter, 15 R109 (2003).
- [3] D. D. Awschalom, D. Loss, and N. Sarmath. Semiconductor spintronics and quantum computation. NanoScience and Technology. (2002).
- [4] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. Appl. Phys. Lett., 56 665 (1990).
- [5] S. Das Sarma. Spintronics. American Scientist, 89 516 (2001).
- [6] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey. Oxide-diluted magnetic semiconductors : a review of the experimental status. J. Phys. :Condens. Mater, 15 R1583 (2003).
- [7] P. Wachter. The optical electrical and magnetic properties of the europium chalcogenides and the rare earth pnictides. Solid State Sciences, page 189 (1972).
- [8] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, J. Magn. Mater. 343 177 (2013).
- [9] F. Ahmadian, N. Makaremi, Solid State Commun. 152 1660 (2012).
- [10] 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).
- [11] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, H. Aourag, J. Supercond. Nov. Magn. 27 2647 (2014).
- [12] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, J. Supercond. Nov. Magn. 27 293 (2014).
- [13] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki. Diluted magnetic III-V semiconductors. Phys. Rev. Lett., 63 1849 (1989).
- [14] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang. Magnetotransport properties of p-type (In,Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors. Phys. Rev. Lett., 68 2664 (1992).
- [15] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. GaMnAs : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. Appl. Phys. Lett., 69 363 (1996).
- [16] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. Electric-eld control of ferromagnetism. Nature, 408 944 (2000).

- [17] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossai, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature (London)*, 402 787 (1999).
- [18] C. Rüster, T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, X. Liu, T.J. Wojtowicz, J. K. Gurdyna, Z. G. Yu, and M.E Flatté. Very large magnetoresistance in lateral ferromagnetic (Ga, Mn)As wires with nanoconstriction. *Phys. Res. Lett.*, 91 216602 (2003).
- [19] K. Y. Wang, R. P. Campion, K. W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. T. Foxon, and B. Gallagher. Magnetism in (Ga,Mn)As thin films with Tc up to 173K. 27th Int. Conf. On Phys. Of Semicon., Flagstaff, AZ, USA, page 333 (2004).
- [20] A. M. Nazmul, T. Amemya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka. High temperature ferromagnetism in GaAs-based heterostructures with Mn delta doping condmat/ 053444v1 (2005).
- [21] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287 (2000).
- [22] Sanvito S., O. Pablon and Hill N. First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xAs. *Phys. Rev. B*, 63 165206 (2001).
- [23] Y. Fukuma, T. Murakami, H. Asada and T. Koyanagi, *Physica E* 10, 273 (2001).
- [24] Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto and H. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 93, 252502 (2008).
- [25] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek, *Phys. Rev. Lett.* 93, 137202 (2004).
- [26] A. Ciucivara, B. R. Sahu, and L. Kleinma, *Phys. Rev. B* 75, 241201 (R) (2007).
- [27] Y. Liu, S. K. Bose, J. Kudrnovský, *Journal of applied Physics* 112, 053902 (2012).
- [28] Y-H Zhao, W-H Xie, L-F Zhu, and B-G Liu, *J. Phys. :Condens, Matter* 18, 10259 (2006).
- [29] Z Xie, W-D Cheng¹, D-S Wu, Y-Z Lan, S-P Hung, J-M Hu and J. Shen, *J. Phys. :Condens. Matter* 18 7171-7178 (2006).
- [30] V. N. Antonov, A. P. Shpak, L. V. Bekenov, L. P. Germash, A. N. Yaresko, *Condensed Matter Physics Vol. 13 No 2*, 23702 (2010).

Chapitre

I

Semi-conducteurs magnétiques dilués et l'électronique de spin

Dans ce chapitre, on présente d'une manière succincte les différents types de magnétisme dans la matière, on présente également les grandes classes de matériaux magnétiques tout en les définissant par rapport à leur réponse au champ magnétique interne : diamagnétique, paramagnétique, antiferromagnétique, ferromagnétique, et ferrimagnétiques. On présente aussi les propriétés macroscopiques des matériaux magnétiques ainsi que quelques brèves notions sur les domaines de Weiss. Les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, sont évoquées d'une manière succincte. Les fondements de la spintronique liés au ferromagnétisme dans les semi conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont présentés dans ce chapitre et suivis d'un aperçu sur les DMS d'intérêt fondamental.

I.1 Généralités sur le magnétisme

I.1.1 Différents types de magnétisme

A l'état libre, un atome est dit magnétique s'il possède un moment magnétique permanent. Toute matière est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être magnétiques ou non magnétiques. Dans la matière magnétique, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués).

Dans la suite, on va présenter sommairement les principaux types de comportements magnétiques. Ces types de magnétisme sont les suivants : diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

I.1.1.a Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les substances constituées d'atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité magnétique est négative et sa valeur est de l'ordre de 10^{-5} . La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe appliqué et la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, d'un corps diamagnétique sont présentées sur la figure I.1. L'origine du diamagnétisme est due à la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ magnétique appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction qui s'oppose à la variation du champ appliqué.

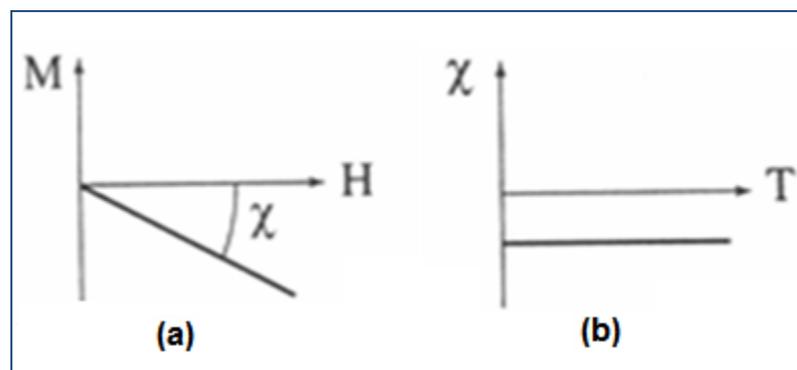


Figure I.1 : (a) Variations sous champ magnétique, de l'aimantation et (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique pour une substance diamagnétique.

Ce type de magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1.

I.1.1.b Paramagnétisme

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tous les atomes ou par une partie de ces atomes. Ces moments n'interagissent pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. Dans ces conditions, il s'agit du paramagnétisme des atomes libres (Figure I.2.a).

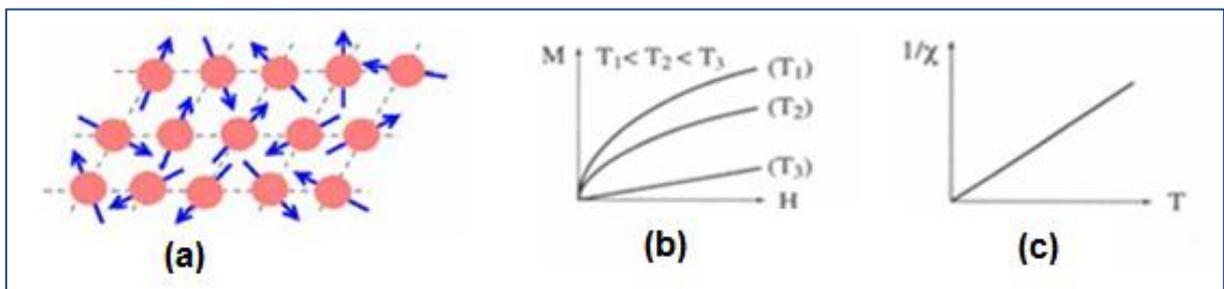


Figure I.2 : (a) Paramagnétisme des atomes libres, (b) aimantation en fonction de la température, (c) L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation décroît avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (figure I.2.b). Au fur et à mesure que la température augmente, l'aimantation s'approche d'une loi linéaire en fonction du champ magnétique externe appliqué. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Sa valeur est généralement comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} à la température ambiante. Sur la figure I.2.c, est représenté l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, c'est une variation linéaire : appelés la loi de Curie.

I.1.1.c Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la

température dite température de Néel T_N (figure I.3.c). Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (figure I.3.a). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives)[1-3]. Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (figure I.3.b et c).

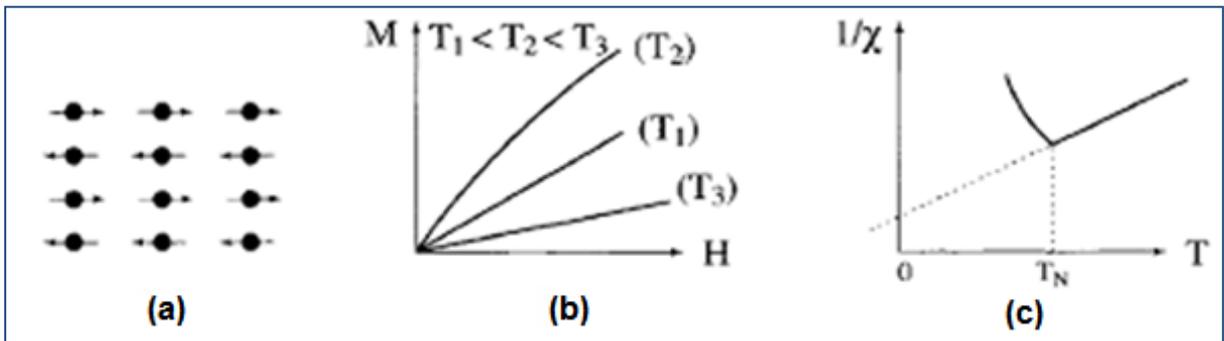


Figure I.3 : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins- (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_3 < T_1 < T_2$) - (c) Variation thermique de $1/X$

Nous avons présenté ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

I.1.1.d Ferromagnétisme

Pour une substance ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes voisins sont parallèles (figure I.4.a). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif est utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme à haute température, l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'une matière paramagnétique, c'est la loi de Curie- Weiss schématisée sur la (figure I.4.c) [1-4].

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité – au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un corps paramagnétique – devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c , en dessous de laquelle, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué et l'aimantation atteint à température nulle sa valeur maximale, désignée par M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures I.4.b et I.4.d).

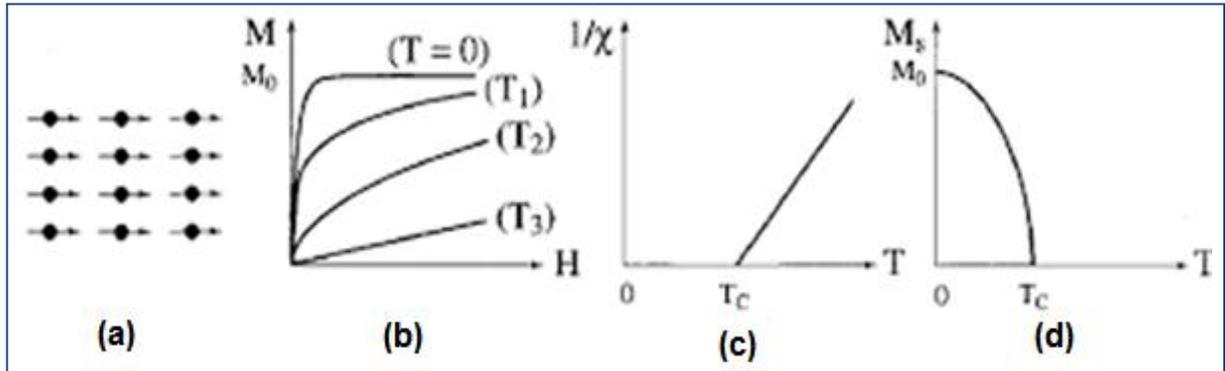


Figure I.4 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins- (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3 >$ - (c) Variation thermique de $1/X$ – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_c , une partie du matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimantée : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss ; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre, la direction des moments, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en obtient une aimantation telle que représentée en trait plein sur la figure I.5, appelée courbe de première aimantation. Ainsi, au niveau macroscopique, un corps ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.

Sous l'action de champs magnétiques d'amplitudes suffisamment élevées, l'aimantation tend à se saturer. Si l'on fait varier le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes $\pm H_0$, alors la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis offrent des

propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Les cycles d'hystérésis se différencient dans leurs formes selon la nature de la substance. L'aire donnée par l'hystérésis renseigne sur l'énergie magnétique dissipée pendant un cycle.

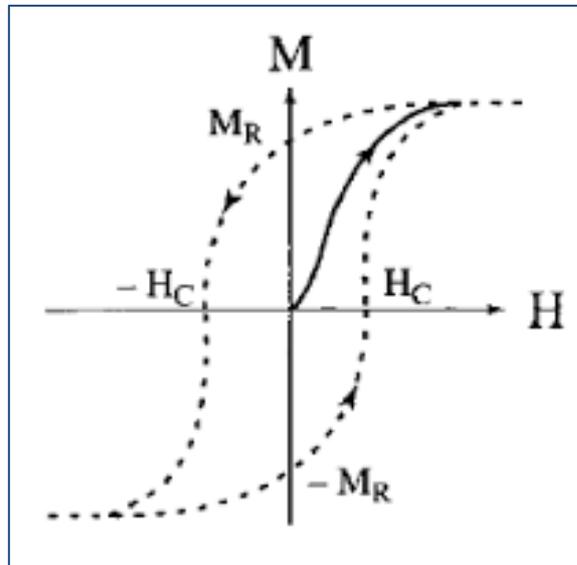


Figure I.5 : Courbe d'aimantation d'une substance : courbe de première aimantation (trait plein), et Cycle d'hystérésis (traits discontinus).

I.1.1.e Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure I.6.a) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_c , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les figures I.6.b et I.6.d, les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de température peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique. Notons toutefois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure I.6.d, avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température T_{comp} inférieure à T_c , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux (T_{comp} : température de compensation). De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en s'approchant de la température de Curie.

I.1.2.a Les métaux de transition

✓ Présentation

Les 38 éléments chimiques [5] de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe d'un atome à un autre à travers la période. Dans le tableau périodique (I.2), les éléments de transition sont représentés par la couleur mauve.

Groupe	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
Période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
*Lanthanides			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**Actinides			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Tableau I.2 : Les métaux de transition.

✓ Configuration électronique

Les éléments ayant une bande d sur leur couche externe remplissent progressivement leur orbitale d à travers la série [6]. Tous les éléments de la série d ont (excepté le cuivre et le chrome) deux électrons dans leur orbitale extérieure, même ceux ayant une orbitale d incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales plus basses sont remplies avant les orbitales extérieures, mais dans ce cas les orbitales (n+1) s des éléments sont à un niveau d'énergie plus faible que les orbitales n d. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales (n+1) s sont remplies en premier. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure s à cause de la répulsion électronique. Partager un électron entre les orbitales s et d est plus stable énergiquement que d'avoir deux électrons dans l'orbitale extérieure.

✓ Propriétés

Les métaux de transition ont en général une densité et une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, dans le point de fusion est assez bas. Le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et le copernicium peut être gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus est grande la cohésion du métal [6].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

✓ Etat d'oxydation

Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition (notamment des groupes 4 à 11) peuvent former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation.

Les métaux alcalinoterreux tels que le calcium sont stables à l'état d'oxydation +2, alors qu'un métal de transition peut adopter des degrés d'oxydation variant entre -3 à +8. L'énergie d'ionisation du calcium est faible jusqu'à ce qu'on commence à enlever des électrons sous les deux électrons de sa sous-couche 4s ; en effet, Ca^{3+} a une énergie d'ionisation qui n'existe pas naturellement.

En revanche, avec un élément comme le vanadium, on observe une augmentation linéaire de l'énergie d'ionisation entre les orbitales s et d, ceci étant dû à la très faible différence énergétique entre les sous-couches 3d et 4s. Ainsi, un élément comme le manganèse, avec une configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, peut perdre sept électrons et atteindre l'état d'oxydation +7, tandis que le ruthénium et l'osmium atteignent couramment l'état

d'oxydation +8. La figure (I.7) présente les états d'oxydation possibles pour l'ensemble des métaux de transition.

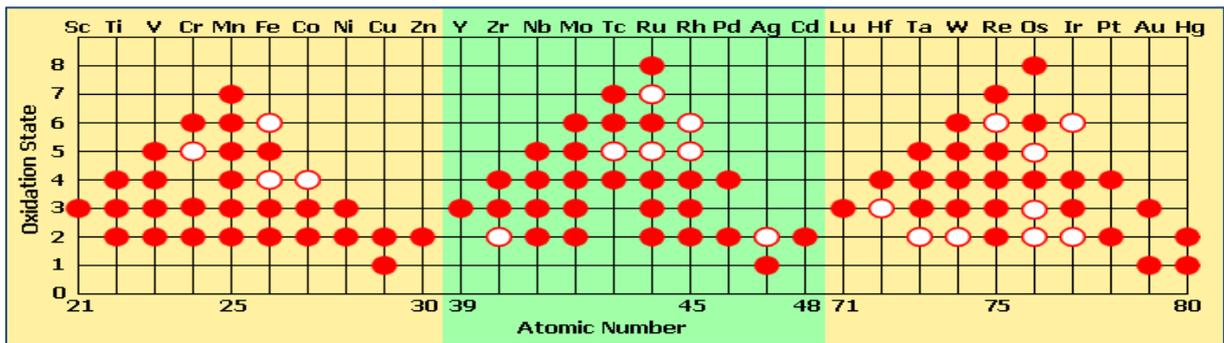


Figure I.7 : Etats d'oxydation des métaux de transition : un disque plein représente un état d'oxydation courant, un cercle vide indique un état d'oxydation rare-énergétiquement et moins favorable.

Certains métaux de transition ont les caractéristiques suivantes :

- ✓ Le nombre d'états d'oxydation de chaque ion augmente jusqu'aux groupes 7 ou 8, puis diminue.
- ✓ Un élément dans un faible état d'oxydation peut se trouver sous forme d'ion simple, mais pour les états d'oxydation les plus élevés, il se présente généralement sous forme d'un composé covalent d'oxygène ou de fluor.

I.2 Les semi-conducteurs magnétiques dilués

L'appellation semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductor) ou semi-conducteurs semi-magnétique a été adoptée dans les années soixante quand ces semi-conducteurs ont montré la capacité de présenter un ordre magnétique.

Les (DMS) sont des matériaux jouissant à la fois de propriétés magnétiques et de propriétés semi-conductrices. Leur avantage est la maîtrise de leurs propriétés magnétiques (propriétés liées au spin) au travers des propriétés semi-conductrices. La dénomination « dilués » veut dire le dopage par une faible quantité de l'élément magnétique (élément de transition ou terre rare) dans la matrice des semi-conducteurs [7] (voir annexe I). Les DMS ont paru dans les années 70 avec l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co) dans une matrice de semi-conducteurs à base de II-VI. Ces DMS sont paramagnétiques à faible concentration en impuretés magnétiques, et présentent des phases verre de spin ou antiferromagnétiques à forte concentration en raison des interactions de super échange entre

les états d-d. Ce n'est qu'en 1997 que le dopage de type p de puits quantiques CdMnTe, a donné le ferromagnétisme [8]. Entre temps, le premier DMS à base de semi-conducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans une matrice InAs [9]. L'InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques car le Mn est un accepteur dans un semi-conducteur II-V, ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. Le meilleur exemple de ces DMS est le GaMnAs qui détient le record de la plus grande température de Curie avec $T_c = 173\text{K}$ [10].

Les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances, seront évoquées d'une manière succincte.

Les matériaux magnétiques ont montré une grande utilité en matière d'application dans le domaine de l'optoélectronique. A titre d'exemple on peut citer :

- ✓ Les transformateurs ;
- ✓ Les inductances ;
- ✓ Les machines électriques ;
- ✓ Les électroaimants.

I. 2.1 Ferromagnétisme dans les semi-conducteurs

Le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs permettrait de construire une électronique de spin « tout semi-conducteur », et d'intégrer dans un même composant les fonctions de stockage de l'information, de traitement de celle-ci, voire différents capteurs et des émetteurs de lumière [11]. Pour réaliser ces matériaux, on doit préalablement disposer d'un semi-conducteur favorable pour le développement de la microélectronique : on sait le doper électriquement, et on sait manipuler les porteurs de charges en appliquant une configuration complexe de champ électrique (définie par des contacts électriques et des interfaces). En pratique, ce semi-conducteur doit être compatible avec les procédés technologiques et les matériaux actuellement utilisés en microélectronique ou en optoélectronique sont le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium GaAs et le nitrure de gallium GaN. Un semi-conducteur devient un semi-conducteur magnétique dilué quand il reçoit une impureté magnétique (dopant) comme le Mn, qui porte un spin et donc un moment magnétique. Ce sont les porteurs de charges du semi-conducteur qui sont à l'origine de l'interaction d'échange entre les moments magnétiques localisés de l'élément dopant (voir annexe II sur les différentes interactions d'échange) et assurent le couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques localisés sur les impuretés [12], tel que observé dans les

métaux magnétiques, mais les densités de charges et les densités de moments magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués sont beaucoup plus faibles et les températures critiques obtenues jusqu'à maintenant sont bien inférieures à la température ambiante. Les recherches actuelles portent sur deux axes : le premier a pour objectif l'augmentation de la température de Curie en améliorant la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant des matériaux plus favorables ; le second consiste à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

I.2.3 Classification des semi-conducteurs magnétiques

On peut distinguer deux grandes familles de semi-conducteurs magnétiques :

- ✓ La première est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels on introduit en grande quantité des éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (figure I.8 (a)) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semi-conductors). Bien que certains de ces matériaux présentent des comportements ferromagnétiques et des températures de mise en ordre parfois supérieures à la température ambiante, la difficulté à les intégrer dans les filières existantes de la microélectronique (Si, GaAs) rend leur intérêt limité. C'est pour cette raison que le recours aux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semi-conductors) semble être un bon choix.

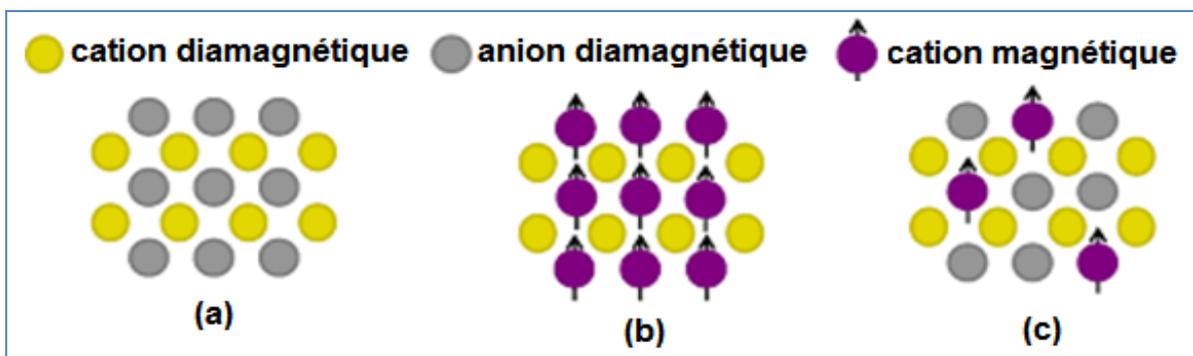


Figure I.8 : Classification des semi-conducteurs magnétiques. (a) Semi-conducteur non magnétique, (b) Semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (c) Semi-conducteur magnétique dilué (DMS).

I.2.4.b Les DMS à base des semi-conducteurs III-V

Les DMS III-V (essentiellement dopés au manganèse) font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches. Le premier composé étudié en couches minces est l'arséniure d'indium dopé avec Mn. En 1989, le groupe d'H. Ohno [15] a mis en évidence l'existence d'une phase ferromagnétique homogène dans le composé $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, tout en indiquant que le ferromagnétisme était induit par les trous [15-17]. Ces résultats ont stimulé les recherches sur les semi-conducteurs III-V dopés au Manganèse (Mn), notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [18].

Dans les DMS III-V à base de manganèse, les ions magnétiques divalents Mn^{2+} sont accepteurs et le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

I.2.4.c Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI

Les DMS II-VI, essentiellement le tellurure et le sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super échange antiferromagnétique entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés [19]. Le développement des techniques expérimentales de croissance et le bon contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [20]. Actuellement, les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante.

I.2.4.d Les DMS à base des semi-conducteurs IV

Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont apporté tardivement leur contribution à l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base de silicium a fait d'eux des candidats privilégiés pour leur abondance et pour leur bas coût d'exploitation. Leur sous-représentation dans le monde des DMS est due probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs

IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

I.2.5 DMS au-delà de l'injection de spin

Il est important de souligner que l'application des DMS ne se limite pas à l'injection du spin. Les propriétés magnétiques et semi-conductrices des DMS peuvent rendre possible le contrôle des propriétés électriques avec un champ magnétique (effets magnéto-résistifs) mais il est également possible de contrôler les propriétés magnétiques sous l'effet d'un champ électrique, ou de la lumière. En effet, on cherche dans les DMS un ferromagnétisme qui soit induit par les porteurs, en particulier par les trous. Or la nature semi-conductrice du matériau confère à sa densité de porteurs une grande sensibilité à un champ électrique extérieur ou à un flux de photons incidents. Les propriétés magnétiques y sont donc également extrêmement sensibles.

- ✓ En 2000, Ohno et al. [21] ont prouvé qu'il était possible de contrôler la température de Curie. Ils ont pu montrer que dans un transistor à effet de champ (FET), fait d'un canal de conduction constitué du DMS (In Mn) As, l'application d'une tension de grille de ± 125 V permet de faire varier la température de Curie d'environ 1 K et fait, par conséquence, passer l'échantillon d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique. Des effets similaires ont été réitérés en améliorant la technologie (notamment au niveau du diélectrique) de façon à diminuer les tensions de grille. Park et al [22] ont montré pour le système $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ que l'application d'une tension de grille, en modifiant la densité de porteurs dans la couche de GeMn, modifiait également l'intensité du phénomène d'effet Hall extraordinaire, caractéristique d'un transport polarisé en spin dans cette couche.
- ✓ Les travaux de Boukari et al. [23] en 2002 ont confirmé qu'il est possible de modifier la température de Curie dans les semi-conducteurs II-VI par la tension de grille, ainsi que l'aimantation à saturation d'une couche de $\text{Cd}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Te}$, mais également, que l'illumination de l'échantillon par un laser dont l'énergie est supérieure au gap pouvait élever ou diminuer la température de mise en ordre selon la nature de la diode utilisée (p-i-p ou p-i-n).
- ✓ Chiba et al, en 2004 et Elsen et al. en 2006 [24] ont réussi à retourner l'aimantation d'une couche de GaMnAs grâce au passage d'un courant électrique dans une structure multicouches de type GaMnAs/GaAs/GaMnAs. Ce phénomène appelé transfert de spin

avait déjà été prédit par Slonczewski et mis en évidence dans des multicouches métalliques type GMR (magnétaux résistances géantes). L'intérêt des DMS sur les métaux est la diminution considérable du courant nécessaire au retournement de la couche. Les courants critiques observés par Chiba et Elsen sont de l'ordre de 10^5 A.cm^{-2} contre 10^7 A.cm^{-2} pour les multicouches métalliques. Cette diminution du courant critique rend envisageable l'intégration de DMS dans les dispositifs de stockage de données, par exemple.

Le concept de DMS dépasse donc largement les applications d'injection de spin, dans la mesure où les propriétés magnétiques et électriques sont intrinsèquement liées de par la nature du ferromagnétisme induit par les porteurs.

I.2.6 Mécanismes d'échange

Les moments magnétiques d'une matière ne sont pas libres, ils interagissent entre eux et avec leur environnement. En dessous d'une température critique, peut apparaître un ordre magnétique tel que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme. Ceux-ci se caractérisent, à basse température, par un arrangement microscopique des moments magnétiques atomiques que l'on peut observer par diffraction de neutrons. À haute température, et à cause de l'agitation thermique on a un comportement paramagnétique. Parmi les interactions susmentionnées, deux sont prépondérantes et donc responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux : l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. D'autres interactions sont aussi présentes mais perturbent faiblement les propriétés magnétiques. Il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments magnétiques, et qui est responsable du champ créé par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci.

Cependant, cette interaction est si faible par comparaison avec les autres, qu'elle ne contribue pas (ou elle contribue très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques. Nous allons décrire dans ce qui suit l'interaction d'échange et ses effets, puisque c'est elle qui est responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans un bon nombre de substances.

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange ; cependant, les cas des métaux 3d et 4f sont différents. Dans les

métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares le moment magnétique est dû aux électrons 4f et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d).

I.2.6.a Double échange

Jonker et Van Santen [25,26] ont observé, dans les manganites substitués $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent, une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique de certains de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [27,28] a proposé un mécanisme appelé « double échange » dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charges 3+ et 4+, qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul. La configuration du système (figure I.9), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées $\psi_1 : \text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$ et $\psi_2 : \text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$. En raison de leur dégénérescence, ces fonctions peuvent être combinées pour obtenir deux autres fonctions d'onde, plus exactes : $\psi_+ = \psi_1 + \psi_2$ et $\psi_- = \psi_1 - \psi_2$. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.

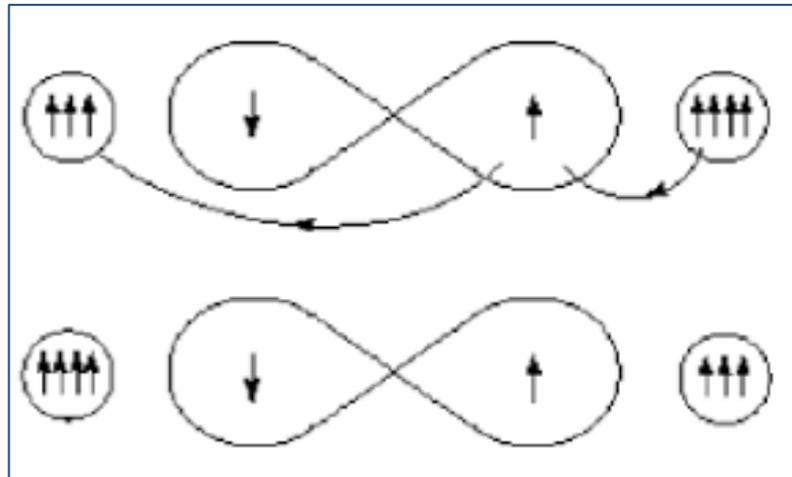


Figure I.9 : Double échange. Cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

I.2.6.b Super échange

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence dans les cristaux LaMnO_3 [29]. Goodenough et al. [30] ont formalisé l'interaction de super échange, ce qui a donné lieu aux règles de Goodenough- Kanamori. Un ion de la série des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin Δ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé t_{2g} et le doublet de plus haute énergie e_g . La figure I.10 montre les différentes configurations cation-anion-cation à 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est directe par la règle de Hund et donne de l'antiferromagnétisme fort (cas 1 dans la figure I.10). Le cas où les deux orbitales e_g sont vides (cas 2 dans la figure I.10) donne également de l'antiferromagnétisme, mais faible. On peut imaginer que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbital vide e_g , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, ainsi nous retrouvons le cas 1 mais uniquement pendant un temps très bref, ce qui explique pourquoi l'interaction est faible. Par contre, dans le cas 3 du tableau I-3, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux cations aient leurs spins parallèles, ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible. Nous avons parlé plus haut d'un champ cristallin de symétrie octaédrique. Dans ZnO dopé avec du Co_2 , les ions Co se substituant au Zn , voient un champ cristallin de symétrie tétraédrique, et la position en énergie des orbitales e_g et t_{2g} est inversée par rapport à ce premier cas. Nous pouvons cependant appliquer le même raisonnement sur l'ordre magnétique. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, et de leur concentration. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés et nous pouvons alors imaginer qu'il existe des cas où la concentration d'ions Co ainsi que l'angle entre eux donne une interaction ferromagnétique.

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.10 : Ordre magnétique en fonction des types d'orbitales des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixé à 180° et description des orbitales 3d du cation et 2p.

I.2.6.c Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yoshida)

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage

J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.11). Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique / antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [31].

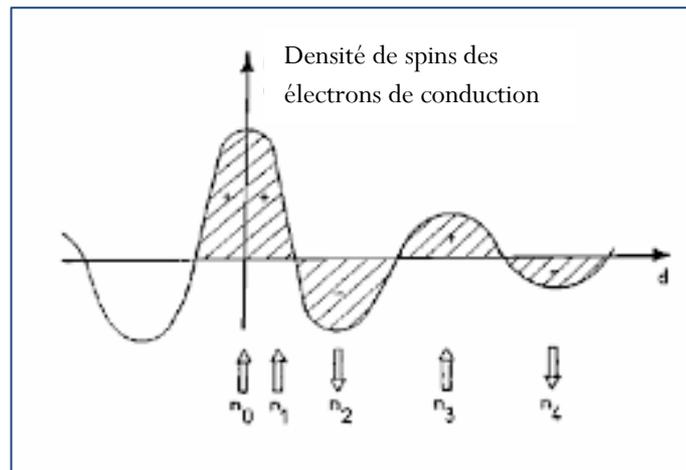


Figure I.11 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 , \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.

I.2.7 Eclatement des niveaux 3d sous l'effet du champ cristallin

Les éléments de transition présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas des bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement.

Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leurs hybridations avec les états p de la bande de valence. La fonction d'onde multiélectronique de la couche 3d peut être présentée sous la forme d'orbitales Hartree-Fock à un électron. La couche 3d se sépare en un niveau 3d entièrement occupé et un niveau 3d vide ou partiellement rempli, selon le type du métal de transition.

Le champ cristallin sépare le niveau 3d en un doublet e_g et un triplet t_{2g} .

Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g [5].

Les différences entre les métaux de transition apparaissent dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} résultant d'une occupation différente des niveaux 3d. L'effet peut être illustré par la densité d'états calculée par Masek [32] dans ZnSe dopé au Mn et au Co. Dans le cas du ZnMnSe, le calcul prévoit deux pics de densité d'états localisés à environ 3eV au-dessous du sommet de la bande de valence et deux autres à 2.7 eV au-dessus. Les deux premiers correspondent aux états e_g et t_{2g} occupés, les deux autres aux états libres. Dans le composé ZnCoSe, les états e_g et t_{2g} se trouvent à environ 4eV au-dessous du sommet de la bande de valence. Les états e_g , occupés par deux électrons, se trouvent dans la bande de valence et les états t_{2g} libres dans la bande interdite, proches du sommet de la bande de valence.

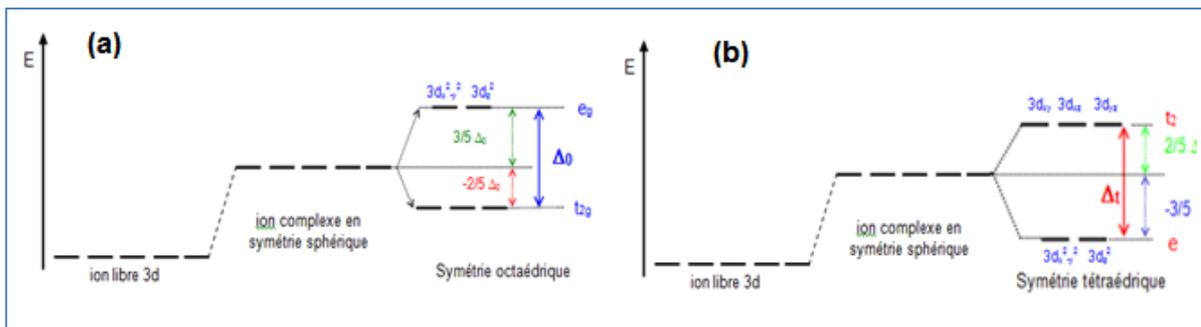


Figure I.12 : Eclatement des niveaux 3d sous l'effet du champ cristallin (a) symétrie octaédrique, (b) symétrie tétraédrique.

I.3 L'électronique de spin

En 1948, Ralph Brown, annonça l'équivalent électronique du tube amplificateur qu'il nomma transistor et fut alors la première révolution de l'électronique. L'invention de Berdeen, Brattain et Shockley a bouleversé l'électronique classique par la manipulation de la charge des porteurs dans le semi-conducteur par l'utilisation des portes logiques.

L'électronique classique est toujours en quête de miniaturisation et de réalisation de composants toujours plus rapides, sensibles et moins coûteux à fabriquer. Aujourd'hui, cette électronique est révolutionnée par ce qu'on appelle désormais la magnéto-électronique ou spintronique, littéralement électronique de spin.

En effet, la possibilité de contrôler le spin des porteurs devrait permettre de déplacer l'électronique classique d'une technologie basée sur des principes physiques classiques vers une technologie exploitant pleinement la nature quantique des porteurs, et pourquoi pas, ouvrir la voie au calcul quantique.

I.3.1 Applications de l'électronique du spin

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin. Cependant, d'autres applications sont d'ores et déjà en voie d'industrialisation telle que la MRAM (Magnetic Random Access Memory) qui permet de stocker l'information de manière non volatile.

I.3.1.a Vertus de la spintronique sur l'informatique

La spintronique n'est pas un sujet entièrement prospectif et dédié à la seule recherche fondamentale. En effet, les principes de la magnéto-électronique sont déjà utilisés dans des composants commercialisés. Les têtes de lecture-écriture des disques durs d'ordinateurs, basées sur l'effet de la magnétorésistance géante (GMR) (découverte en 1988 [33]), en sont l'exemple le plus caractéristique. Cet effet apparait dans des hétéro structures en multicouches alternant des métaux ferromagnétiques (par exemple le fer ou le cobalt) et non-ferromagnétiques (par exemple le cuivre) et consiste en une forte variation de la résistance électrique de ces structures lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique. Ces têtes ont permis la réalisation de disques durs de grande capacité. Une autre grande avancée de la spintronique, fut la découverte des mémoires vives magnétiques ou MRAM qui sont très rapides, faciles à fabriquer, ayant une grande capacité de stockage, fonctionnant à faible tension, non volatiles (c'est-à-dire qu'elles gardent la mémoire de l'information une fois hors tension), et présentant indéniables. On peut imaginer l'intérêt qu'elles peuvent avoir pour les systèmes satellites où une chute de tension peut être dramatique. En 1997, dans une première approche, Dax montra que des éléments GMR pouvaient être fabriqués en série, en utilisant des procédés lithographiques standards pour obtenir ces mémoires. L'approche proposée par IBM [34], pour obtenir des mémoires magnétiques non-volatiles, consiste à utiliser l'effet tunnel dépendant du spin (figure I.13).

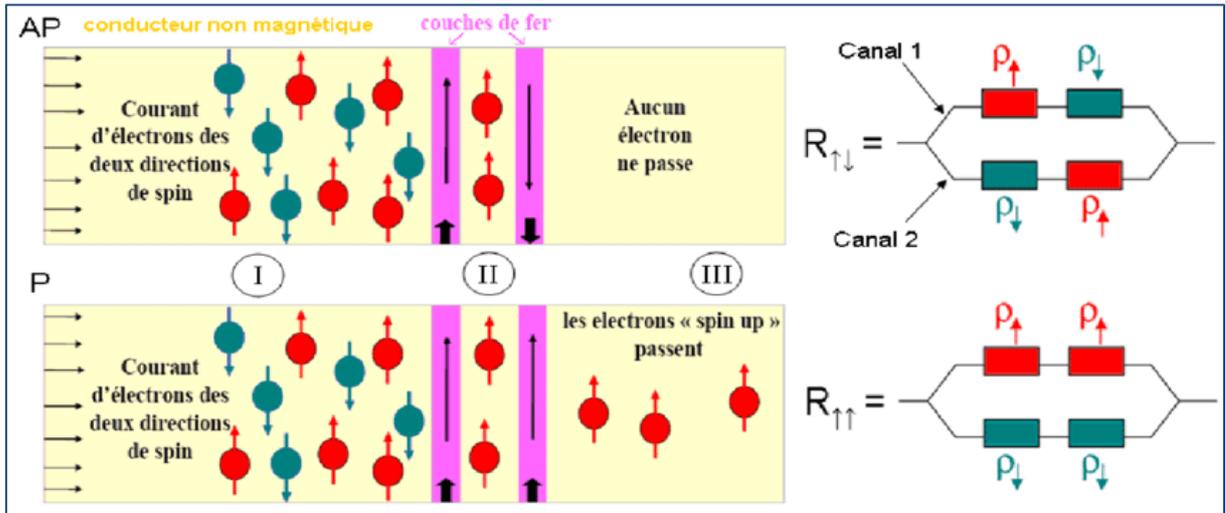


Figure I.13 : Principe de la vanne de spin.

Le dispositif est constitué de deux couches conductrices séparées par une couche isolante se comportant comme une barrière au courant électrique. Cependant, sous l'application d'une tension, les électrons peuvent passer au travers de cette barrière, par effet tunnel. Si les deux couches conductrices sont remplacées par deux couches ferromagnétiques, la probabilité tunnel dépend fortement de l'alignement de l'aimantation de ces dernières. Globalement, le composant se comporte comme les éléments à GMR à la différence qu'il nécessite des courants plus faibles. Leur intérêt technologique est donc très important dans les systèmes embarqués où la puissance de fonctionnement est fortement limitée. D'un autre côté, la résistance par unité d'aire de tels dispositifs à effet tunnel est très grande [35], et peut être un inconvénient prohibitif en termes de temps de réponse ou de bruit. Le remplacement de la couche isolante par une couche semi-conductrice à grande largeur de bande interdite permettrait de réduire ces effets, d'augmenter l'effet de magnétorésistance tunnel mais surtout d'intégrer cette physique aux semi-conducteurs qui sont les principaux matériaux de la microélectronique.

I.3.1.b Les semi-conducteurs magnétiques dilués, composants essentiels en spintronique

Les composants que nous venons de citer sont principalement composés de métaux. Or, il est évident que la magnéto-électronique, pour s'imposer, doit être compatible avec la technologie actuelle reposant sur les semi-conducteurs et associer des éléments magnétiques et semi-conducteurs pour former des composants entièrement intégrés. Ainsi, les vannes de

spin, maillon élémentaire de la spintronique, sont-elles réalisables avec des semi-conducteurs ? La difficulté essentielle réside dans la possibilité d'utiliser des courants polarisés en spin ou en d'autres termes d'injecter des spins. De nombreuses expériences ont d'ores et déjà montré que la probabilité d'injecter des spins d'un métal ferromagnétique vers un semi-conducteur est très faible, en raison de la différence des potentiels chimiques à l'interface, ce qui dépolarise le courant. En fait, seuls des matériaux totalement polarisés à 100%, tels que les demi-métaux, les alliages d'Heusler ou les semi-conducteurs semi-magnétiques, pourraient permettre une injection de spins efficace [36]. L'autre difficulté essentielle de la magnéto-électronique est la cohérence des spins transportés. En effet, outre le fait de pouvoir injecter un courant polarisé en spin, il faut être en mesure de conserver cette polarisation sur des grandes distances dans les échelles de grandeurs de la microélectronique. En ce sens, les semi-conducteurs représentent une classe de matériaux très intéressants, car ils sont capables de conserver des courants pleinement polarisés sur des distances de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ [37].

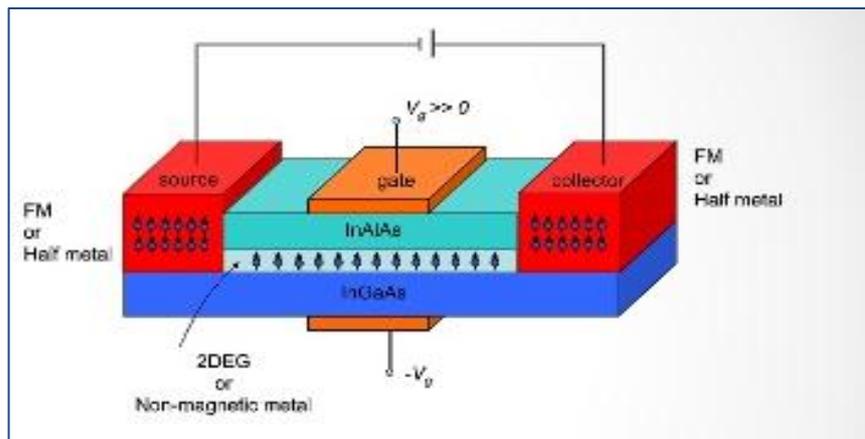


Figure I.14 : Spin-FET imaginé par Datta et Das [38].

Le premier contact ferromagnétique injecte un courant polarisé dans le semi-conducteur. Le courant est modulé par la tension de grille en induisant une précession du spin des électrons, de telle sorte que le second contact ferromagnétique détecte ou non ce courant.

Le composant type utilisant l'injection de spin dans les semi-conducteurs est le transistor à effet de champ et de spin, ou spin-FET (figure I.14) imaginé par Datta et Das [38]. Il s'agit en fait d'une analogie électronique d'un modulateur électro-optique. Dans son principe, le canal conducteur serait un gaz d'électrons bidimensionnel, avec une longueur de diffusion de spin élevée (de l'ordre du micromètre). Le polariseur et l'analyseur du

modulateur électro-optique sont ici remplacés par un matériau ferromagnétique, tel que le fer. Au niveau de Fermi, la densité d'état pour un électron de spin donné excède fortement celle de l'autre spin, si bien que le contact injecte et détecte préférentiellement les électrons d'un spin donné (effet de vanne de spin). Avec ce type de système, les électrons polarisés en spin sont injectés par le premier contact ferromagnétique. Le champ électrique latéral éventuellement présent dans le gaz bidimensionnel peut induire, via l'interaction de spin-orbite, une précession du spin des électrons. Cette précession diminue alors la transmission à travers le second contact magnétique. Si une électrode de grille est déposée sur le haut du dispositif, le potentiel appliqué sur cette électrode permet de modifier le champ électrique latéral, et donc de contrôler la précession du spin des électrons. Ce contrôle de l'orientation relative du spin des électrons avec l'aimantation du second contact permettrait alors de moduler le courant traversant le composant. Un tel composant a été réalisé en 1999 [39], en utilisant un puit quantique AISb/InAs et des contacts magnétiques de permalloy possédant des champs coercitifs différents. La possibilité de rendre magnétique le semi-conducteur a permis de renouveler le sujet. En effet l'inclusion d'un élément magnétique (Mn) dans un semi-conducteur (GaAs, ZnSe, CdTe, ZnTe) permet l'apparition d'une phase ferromagnétique (à basse température) dans ce dernier grâce à l'interaction entre les spins de Mn et les spins des porteurs de charges (ici des trous). Les travaux de Schmidt et al. [36] ont montré que l'injection de spins à partir de tels matériaux est non seulement possible mais avec de forts taux de polarisation, ce qui a d'ailleurs été confirmé expérimentalement [40, 41].

I.3.2 Les semi-métaux

Les métaux magnétiques sont des matériaux qui ont une population d'électrons de type spin up différente de celle des électrons de type spin down, et ceci en l'absence d'un champ magnétique externe appliqué. Un métal ferromagnétique présente un moment magnétique spontané. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes d'un métal ferromagnétique, le courant qui en découle est dominé par les électrons de spin majoritaire; c'est ce qu'on appelle un courant polarisé en spin. On ne peut pas parler du ferromagnétisme sans faire référence à la température de Curie (T_C), qui est, par définition, la température à partir de laquelle le métal perd son aimantation spontanée; autrement dit, c'est la température de transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique. Parmi les métaux de transition, Fe, Co et Ni sont des métaux ferromagnétiques, leurs températures de Curie sont supérieures à 600 K; il y a aussi les métaux des terres rares tels que Gd, Dy et Tb, qui sont

ferromagnétiques, mais leurs températures de Curie sont égales ou inférieures à la température ambiante; il existe également un nombre important d'alliages et de composés métalliques qui sont ferromagnétiques. Ces matériaux sont des métaux ferromagnétiques habituels, puisqu'ils apparaissent sous forme de nouveaux matériaux ferromagnétiques demi-métalliques.

Certains ferromagnétiques sont semi-métalliques, c'est-à-dire, l'asymétrie de spin est de 100% à leur niveau de Fermi [42]. Il s'agit plus exactement, d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence ; les électrons de spin majoritaire. Autrement dit, la structure de la densité d'états énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up (\uparrow) et de spin down (\downarrow) avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi (figure I.15). La polarisation P de spin au niveau de Fermi E_F est exprimée par la relation :

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

Où: $N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi E_F des électrons de spin up et de spin down respectivement.

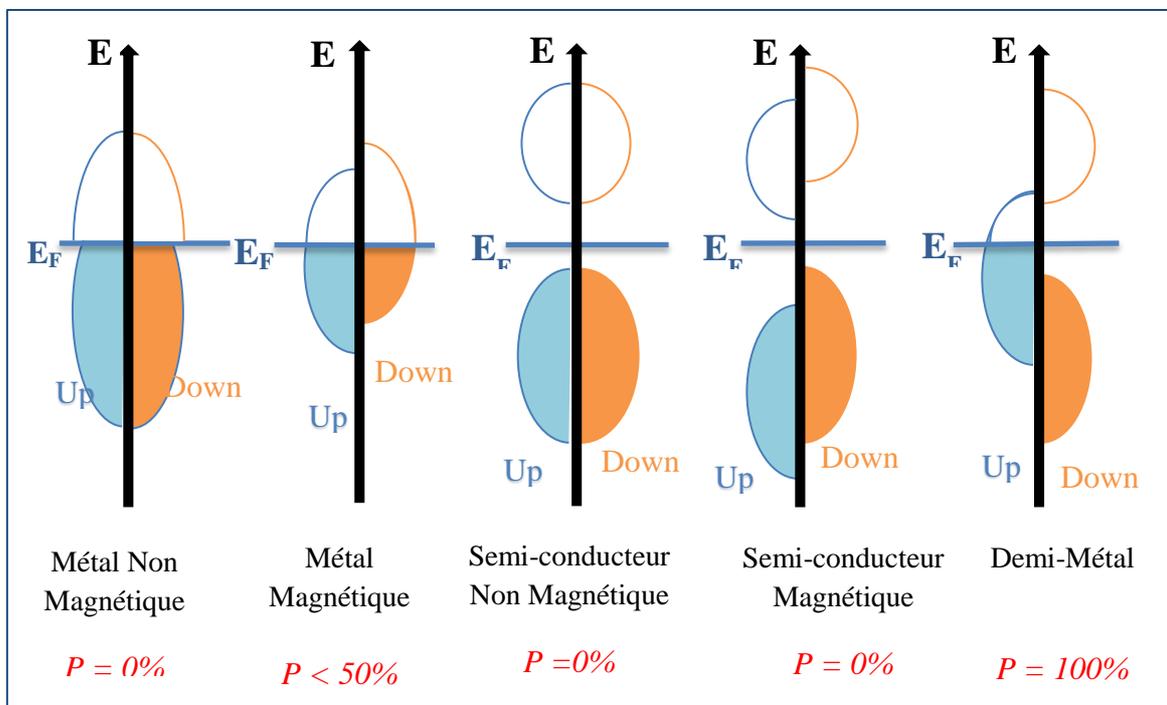


Figure I.15 : Représentation schématique de la densité d'états électroniques d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique, semi-conducteur magnétique et demi-métal

Ainsi, un semi-métal peut être décrit comme un métal pour une direction de spin (absence du gap énergétique) et un semi-conducteur pour l'autre direction de spin (existence du gap énergétique).

Parmi les matériaux semi-métalliques, les manganites du type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [43] ont permis d'obtenir des amplitudes de magnétorésistance tunnel correspondant à une polarisation en spin de l'émission tunnel de 95%. Cependant, la température maximale utile de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est trop basse (250 K) pour des applications dans l'électronique grand public. De meilleurs candidats pour des applications à température ambiante pourraient être la magnétite (Fe_3O_4) et d'autres oxydes à structure double pérovskite tel que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [44].

I.4 Les DMS à base de II-VI (MgS) et IV-VI (GeSe/ GeTe) et motivation de la thèse

La combinaison des degrés de liberté du spin et de la charge de l'électron dans un semi-conducteur ouvre une nouvelle physique attrayante (appelée spintronique), qui met en évidence certains effets et phénomènes intéressants dans la matière telle que la résistance magnétique géante (GMR), l'effet magnéto-optique géant et le contrôle de l'aimantation par champ électrique [45, 46]. Ces phénomènes devraient conduire à une nouvelle génération d'appareils fonctionnels qui remplacent la technologie Si-CMOS du silicium. Depuis l'apparition du ferromagnétisme induit dans (In, Mn, As), beaucoup de recherches ont été conduites pour réaliser des semi-conducteurs spintroniques par le dopage d'un semi-conducteur par une impureté magnétique [47]. Une des avancées du domaine des DMS était la fabrication de composés par dopage des semi-conducteurs du groupe III-V par les éléments suivants : (In, Mn) As et (Ga, Mn) As [47–49]. A cette époque, la température de Curie (T_C) de (Ga, Mn) était d'environ 60K [49].

D'autres composés (Ga, Mn) avec une température T_C plus élevée [50, 51] ont été synthétisés avec une valeur maximale de T_C , d'environ 200K [52, 53]. Sur le plan théorique, les travaux de Dietl et al [54] constituent une bonne référence. En se basant sur le modèle de Zener (l'échange p-d) et sur l'approximation du champ moyen pour expliquer l'origine du ferromagnétisme, ils ont prédit la température T_C de plusieurs matériaux DMS dopés au manganèse Mn [55,56]. En effet, selon leurs études, le ferromagnétisme a été observé expérimentalement à la température ambiante dans les matériaux de type III-V (Ga, Mn) N [57, 58] et de type II-VI (Zn, Mn) O [59]. Le ferromagnétisme à température ambiante a également été observé dans d'autres composés [60, 61] tel que dans TiO_2 dopé Co.

Cependant, il est à signaler que le ferromagnétisme à température ambiante était observé pour de faibles concentrations d'impuretés magnétiques et il est incompatible avec les calculs de premier principe sur les DMS homogènes qui prédisent une très faible valeur de T_C pour une faible concentration d'impuretés magnétiques car avec une faible quantité du dopant magnétique, on arrive pas à assurer une bonne percolation magnétique [62]. Ainsi, le ferromagnétisme à la température ambiante dans les DMS est toujours en discussion et les chercheurs sont actuellement intéressés par l'inhomogénéité des impuretés magnétiques dans les DMS [58, 63, 64].

Le plus grand obstacle à la réalisation de la spintronique des semi-conducteurs basés sur les DMS est que la valeur de T_C est trop faible pour être utile dans la pratique. Les études précédentes ont principalement axé sur les semi-conducteurs de type III-V et II-VI comme matrices hôtes [62]. Étant donné que la solubilité des impuretés de métaux de transition (TM) dans les semi-conducteurs III-V et II-VI est faible, il semble difficile de réaliser ces matériaux hôtes avec une T_C élevé.

Récemment, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [63], Sato et al [62, 64] et Liu et al [57] ont proposé les composés IV-VI dopés aux métaux de transition TM comme DMS prospectifs pour la spintronique des semi-conducteurs.

I.4.1 Sulfure de magnésium (MgS)

Le MgS est parmi les chalcogénures alcalino-terreux. Ce semi-conducteur à grand gap cristallise dans la structure Rock-salt (RS) [66-71]. D'après une étude expérimentale faite par S. M. Peiris et al [72], le MgS dans la structure RS a été comprimé à température ambiante jusqu'à une pression de 54 GPa, mais sa structure n'a pas changé. D'autres chercheurs ont étudié l'effet de la haute pression sur le MgS et ont trouvé que ce matériau subit une transition de phase, en passant de la structure RS à la structure Chlorure de césium [73-75]. D'après l'étude théorique faite en 2004 [76], le facteur d'ionicté de MgS, calculé avec la méthode de Garcia et Cohen [77] dans la phase RS, est égal à 0.779 eV, tandis que la valeur mesurée expérimentalement est 0.786 eV [78].

Généralement, les matériaux qui ont des valeurs élevées du facteur d'ionicté favorisent plus les structures ioniques comme la structure RS [79]. La stabilité structurale des différentes phases cristallographiques telles que, Rock-salt (B1), Chlorure de césium (B2), Zinc blende (B3), Wurtzite (B4) et NiAs (B81), les trois chalcogénures de magnésium, MgTe, MgSe

MgSe, a été étudiée par des méthodes ab initio par G. Gökoğlu et al en 2009 [78]. Les deux approximations LDA et GGA, indiquent que la structure Rocksalt (B1) est la plus stable pour le MgS.

En 1996 L. Konczewicz et ses collaborateurs [79], avec la technique MOVPE (metal organic vapor phase epitaxy), ont prouvé que par croissance épitaxiale sur le substrat GaAs, il est possible d'obtenir le MgS avec une structure cristalline de type zinc-blende.

La technique MOVPE est une technique de croissance cristalline dans laquelle les éléments à déposer, sous forme d'organométalliques ou d'hydrures, sont amenés vers le substrat monocristallin par un gaz vecteur, elle est particulièrement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs III-V en raison de la bonne reproductibilité et des fortes vitesses de croissance accessibles.

Dans notre travail, nous nous intéressons aussi au matériau MgS (formule stœchiométrique Mg_4S_4) dont la structure cristallographique est la Zinc blende (B3) et dont le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (No 216). Le paramètre de réseau a , mesuré expérimentalement est égal à 5.62 Å selon [56] et à 5.66 Å selon [79]. Cette structure présente un taux de compacité de l'ordre de (34%), ce qui fait d'elle une structure ouverte, offrant la possibilité d'introduire des atomes légers. Elle est formée par deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), interpénétrés et décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube, l'un des deux sous réseaux contient l'anion (S^{2-}) et l'autre contient le cation (Mg^{2+}). La structure Zinc blende (B3) s'apparente à celle du diamant, sauf que les deux sous réseaux de cette dernière contiennent le même type d'atomes (carbone).

Gous et al [80,81] ont trouvé que le MgS dans la structure Zinc blende, dopé avec les métaux de transition Mn, Fe, Cr, Co, est un bon candidat pour la spintronique.

Récemment, des recherches théoriques intensives ont été menées sur une grande variété de semi-conducteurs magnétiques dilués de structure zinc blende dopés avec des concentrations élevées de vanadium (V), comme celles effectuées sur les composés $Cd_{1-x}V_xTe$ [82], $Cd_{1-x}V_xSe$ [83], $Mg_{1-x}V_x(Se \text{ et } Te)$ [84], $Al_{1-x}V_xN$ [85], $Be_{0.875}V_{0.125}(S, Se \text{ et } Te)$ [86], $Cd_{1-x}V_xS$ [87] et $Ba_{1-x}V_xS$ [88]. Toutes ces études ont prédit que le vanadium (V) est capable d'induire un comportement semi-métallique ferromagnétique dans ses composés, c'est la raison qui nous a motivés à mener une étude sur le MgS dopé au vanadium V dans les deux structures RS et ZB.

I.4.2 Semi-conducteurs IV-VI (GeTe/ GeSe)

Les composés IV-VI cristallisent dans différentes structures cristallines. Les chalcogénures de plomb PbS, PbSe, PbTe, GeTe et SnTe adoptent la structure NaCl où chaque atome se trouve dans une symétrie octaédrique, entouré de six atomes de l'autre type [89]. Les composés SnS, SnSe, GeS et GeSe ont une structure cristalline orthorhombique avec le groupe spatial Pnma (# 62) [90]. Wiedemeier et al. [91] ont étudié la structure de GeS et de GeSe par diffraction des rayons X et ont montré que GeSe subit une transition de phase orthorhombique, quand il subit un gradient de température.

Edwards et al. [92] ont étudié théoriquement la structure électronique de GeTe dans les phases rhomboédriques à basse température et cubique à haute température.

La famille des chalcogénures IV-VI tels que SnSe, SnS, SnTe, PbSe, PbS, PbTe, GeSe, GeS, GeTe, SnSe₂, SnS₂ et leurs alliages sont des matériaux prometteurs pour les générateurs thermoélectriques, les appareils optoélectroniques, les capteurs de température, les télécommunications, les systèmes d'enregistrement holographique, les dispositifs de commutation de mémoire, etc. [62,64, 93–96]. Différentes propriétés physiques de ces semi-conducteurs telles que structurales, électroniques et optiques sont largement étudiées expérimentalement ; cependant, la plupart des études théoriques sont limitées à la compréhension de certaines de leurs propriétés : structurale (transition de phase), électroniques (bandes d'énergie interdites) et magnétique (ferromagnétisme à basse température) [97].

Ces dernières années, les films minces GeTe dopés avec les métaux de transition 3d ont reçu une attention considérable de la part des expérimentateurs travaillant dans le domaine des semi-conducteurs magnétiques [98–104]. L'ordre ferromagnétique (FM) a été observé dans les films dopés avec Cr, Mn et Fe, tandis que les films dopés au V, Co et Ni ont présenté un ordre paramagnétique [103].

Sato et al [63] ont démontré que (Ge, Mn) Te peut devenir ferromagnétique en introduisant un trou transporteur. Liu et al [64] ont étudié la structure électronique et magnétique de GeTe dopé au vanadium (V) et au chrome (Cr) et ils ont estimé leur T_C en utilisant l'approximation des phases aléatoires. Expérimentalement, plusieurs composés GeTe dopés aux métaux de transition TM ont été synthétisés par épitaxie à jet moléculaire [98–102]. Le ferromagnétisme avec $T_C = 190$ K a été observé pour le cas de GeTe dopé avec

8%Mn [104]. Johnson et Sestrich [105] ont obtenu le diagramme de phase du composé GeTe dopé avec Mn et selon leurs résultats, une bonne solubilité peut être obtenue pour des concentrations de Mn inférieures à 50%. De plus, le GeTe est un matériau qui subit un changement de phase et peut se transformer réversiblement entre les phases cristalline et amorphe.

D'autres études théoriques dans la structure Rock Salt traitant les propriétés électroniques et magnétiques des composés $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ dans le but de clarifier la nature et l'origine des interactions dans ces alliages à partir de calculs abinitio, ont été faites [105]. Ciucivara et al. [106] ont étudié la structure électronique de $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en utilisant l'approximation du gradient généralisé plus la Correction Hubbard (GGA + U).

Pour les applications spintroniques, les propriétés souhaitées de ces ferromagnétiques sont la demi-métallicité (HM) et une température de Curie élevée. La demi-métallicité dans les composés GeTe dopé avec Cr et V a été investiguée par Zhao et al [107] sur la base de calculs théoriques, en utilisant le code WIEN2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

Le ferromagnétisme à la température ambiante a également été observé dans les composés GaGdN [3] et GaEuN [108]. Les terres rares (TR) pourraient être intéressantes et constituent une alternative aux métaux de transition. Les éléments 4f des TR, ont des moments magnétiques plus élevés que les états 3d des métaux de transition (TM), c'est-à-dire que l'électron f peut se coupler fortement avec les électrons de la matrice hôte, conduisant au ferromagnétisme dans ces matériaux [109, 110]. La description précise de la structure électronique d'un matériau contenant une terre rare est un problème difficile à cause de la corrélation des états f dans la couche 4f remplie [111].

Récemment, l'étude des propriétés optiques de ZnO dopé avec Eu, Tb et Er a été réalisée [112, 113]. Pour rappel, les propriétés ferromagnétiques des composés du groupe II-VI dopés avec les terres rares n'ont pas été autant étudiées comme cela a été fait avec les composés de ce même groupe, mais dopés aux métaux de transitions (TM).

Des études magnétiques ont été réalisées sur les alliages et super-réseaux PbEuTe [114-117] et PbEuSe [118-120]. Les propriétés de transport du PbSe contenant divers éléments de terres rares ont également été étudiées [121]. Dans ces travaux, Eu dans PbSe s'est avéré être électriquement inactif et magnétique à l'état Eu^{2+} faisant du composé $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ un semi-conducteur magnétique dilué (DMS).

Les chalcogénures d'euporium cristallisent dans la structure Rock-salt, où un sous-réseau atomique est occupé par l'atome d'Euporium et l'autre par un atome de chalcogène (O, S, Se, ou Te). Ces composés sont des semi-conducteurs et présentent une bande des états 4f-Eu à moitié remplie donnant naissance à un grand moment magnétique de valeur égale à $7 \mu_B$ [122,123]. L'alignement relatif de ces moments dépend de l'atome de chalcogène.

Enfin, le but de cette thèse est d'étudier par des calculs ab initio (DFT) les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé MgS dopé avec V, du composé GeTe dopé avec Ti et du composé GeTe (Se) dopé avec Eu. Notre étude constitue une contribution à la compréhension des phénomènes de mécanisme d'échange et du ferromagnétisme dans ce type de composés dont certains s'avèrent de bons candidats favorables pour la spintronique.

Références de chapitre I :

- [1] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [2] T.L. Etienne Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, 92 (1999).
- [3] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001-2002).
- [4] J. B. Goodenough, K. H. Hellwedge. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, Vol.4 (1970).
- [5] Métaux de transition. Gerloch M, Constable EC. Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, p 211, (2000).
- [6] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [7] François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 210 p(2002).
- [8] Emmanuel Arras Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique Soutenue publiquement le 22 avril 2010.
- [9] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Référence, Springer Verlag, 2^e éd, 1340 p (2008).
- [10] Pierre Cayez, « Négociant et survivre : La stratégie de Rhône-Poulenc pendant la Seconde Guerre mondiale » **[archive]**, dans Histoire, économie et société, vol. 11, no 11-13, pp. 479-491.
- [11] I. Zutic et al, "Spintronics : Fundamentals and applications", Rev. Mod. Phys. 76 323 (2004).
- [12] J. Cibert et D. Ferrand, « Ferromagnétisme contrôlé par les porteurs dans les semi-conducteurs magnétiques.
- [13] K. Sato, T. Fukushima, H.K. Yoshida, H. Katayama-Yoshida Japanese Journal of Applied Physics 46 (25):L682-L684 (2007).
- [14] T. Dietl, H. Ohno, and F.Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semi-conductors, Phys. Rev. B, 63, p.195205 (2001).
- [15] H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [16] François Cardarelli, Materials Handbook : A Concise Desktop Référence, Springer Verlag, 2^e éd, 1340 p (2008).

- [17] T. Dielt, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semi-conductors, *Science*, 287, pp. 1019_1022 (2000).
- [18] H. H. Woodbury and W. W. Tyler, Properties of germanium doped with manganese, *Phys. Rev*, 100, pp 659_662 (1955).
- [19] F. Matsukuraa, H. Ohnoa, and T. Dietla, *Handbook of Magnetic Materials* (Ed. K. H. J. Buschow) (Elsevier Science) (2002).
- [20] Y. J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Ruderman- Kittel- KasuyaYosidalike Ferromagnetism in $MnGe_{1-x}$, *Phys. Rev. Lett*, 90, p. 047204 (2003).
- [21] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, G. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature*, 402 790 (1999).
- [22] 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, B. T. A Jonker, Group-IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x} . *Science*, 295, 651-654 (2002).
- [23] H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J. A. Gaj, et T. Dietl. Light and Electric Field Cpntrl of Ferromagnetism in Magnetic Quantum Structures. *Physical Review Lettres*, 88, 207204 (2002).
- [24] D. Chiba, F. Matsukura, et H. Ohno, b. Electrical magnetization reversal in ferromagnetic III-V semi-conductors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, R215- R225 (2006).
- [25] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 2123. (2000).
- [26] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid Stale Commun.* 94, 251 (1995).
- [27] S. Massidda, R. resta, M. Posternak, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 52, R 16977. (1995).
- [28] Y.N. Xu, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 48, 4335. (1993).
- [29] Z.G. Yu, H. Gong, P.Wu, *Journal of Crystal Growth* 287, 199 203. (2006).
- [30] A. Spaldin, *Phys. Rev. B* 69, 125201 (2004).
- [31] K. Sato, H.Katayama–Yoshida, *Physica E* 10, 251-255. (2001).
- [32] J. Masek, *Solid State Commun.* 78, 351 (1991).
- [33] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dan, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- [34] R.E. Scheuclrein, *IFEE Int. Conf. on Nonvolatile Memory Technology*, Albuquerque, Nm, 22-24 June 1998.

- [35] Y. Lu, X.W. li, G. Xiao, R.A. Altman, W.J. Gallagher, A. Marley, K. Roche and S. Parkin, *J. Appl. Phys.* 83, 6515 (1998).
- [36] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip and B.J. van Wees, *Phys. Rev. B*, 62, R4790 (2000).
- [37] J.M. Kikkawa and D.D. Awschalom, *Nature* 397, 139 (1999).
- [38] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56,665 (1990).
- [39] S. Gardelis, C.G. Smith, C.H.W. Barnes, E.H. Linfield and D.A. Ritchie, *Phys. Rev. B* 60, 7764 (1999).
- [40] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D.D. Awschalom, *Nature* 402, 790 (1999).
- [41] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. w. Molenkamp, *Nature* 402, 787 (1999).
- [42] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024 (1983).
- [43] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** 233 (2003).
- [44] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* **395** (6703) 677 (1998).
- [45] H. Ohno, *Science* 281 951 (1998).
- [46] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno and K. Otani *Nature* 408 944 (2000).
- [47] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki *Phys. Rev. Lett.* 63 1849 (1989).
- [48] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar and L. L. Chang, *Phy. Rev. Lett.* 68 2664 (1992).
- [49] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69 363 (1996).
- [50] K. Olejník, M. H. S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A. C. Irvine, J. Wunderlich and T. Jungwirth, *Phys. Rev. B* 78 054403 (2008).
- [51] D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* 82 3020 (2003).
- [52] L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji and J. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 95 182505 (2009).
- [53] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong and S. von Molnár, *Nano Lett.* 11 2584 (2011).

- [54] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287 1019 (2000).
- [55] C. Zener, *Phys. Rev.* 81 440 (1950).
- [56] T. Dietl, A. Haury and Y. Merle d'Aubign'e, *Phys. Rev. B* 55 R3347 (1997).
- [57] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto and H. Hori, *J. Cryst. Growth* 237 1358 (2002).
- [58] A. Bonanni, *Semicond. Sci. Technol.* 22 R41 (2007).
- [59] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19 R59 (2004).
- [60] Yamada Y, Ueno K, Fukumura T, Yuan H T, Shimotani H, Iwasa Y, Gu L, Tsukimoto S, Ikuhara Y and Kawasaki M 2011 *Science* 332 1065
- [61] Yamada Y, Fukumura T, Ueno K and Kawasaki M 2011 *Appl. Phys. Lett.* 99 242502
- [62] Sato K et al 2010 *Rev. Mod. Phys.* 82 1633
- [63] Hai P N, Takahashi K, Yokoyama M, Ohya S and Tanaka M 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* 310 1932
- [64] Sato K and Katayama-Yoshida H 2012 *J. Non-Cryst. Solids* 358 2377 [65] Liu Y, Bose S K and Kudrnovsk J 2012 *J. Appl. Phys.* 112 053902
- [66] Zimmer, H. G., Winzen, H., & Syassen, K. (1985). High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe. *Physical Review B*, 32(6), 4066.
- [67] Luo, H., Greene, R. G., Ghandehari, K., Li, T., & Ruoff, A. L. (1994). Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure. *Physical review B*, 50(22), 16232.
- [68] Cervantes, P., Williams, Q., Cote, M., Rohlfiing, M., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (1998). Band structures of CsCl-structured BaS and CaSe at high pressure: Implications for metallization pressures of the alkaline earth chalcogenides. *Physical Review B*, 58(15), 9793.
- [69] Chakrabarti, A. (2000). Role of NiAs phase in pressure-induced structural phase transitions in IIA-VI chalcogenides. *Physical Review B*, 62(3), 1806.
- [70] Duman, S., Bağcı, S., Tütüncü, H. M., & Srivastava, G. P. (2006). First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases. *Physical Review B*, 73(20), 205201.
- [71] G. Gökog̃lu et al. / *Computational Materials Science* 47 (2009) 593–598
- [72] Peiris, S. M., Campbell, A. J., & Heinz, D. L. (1994). Compression of MgS to 54 GPa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55(5), 413-419

- [73] Varshney, D., Kaurav, N., Sharma, U., & Singh, R. K. (2008). Phase transformation and elastic behavior of MgX (X= S, Se, Te) alkaline earth chalcogenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(1), 60-69.
- [74] Jha, P., Sakalle, U. K., & Sanyal, S. P. (1998). Pressure induced structural phase transition in MgS and CaS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(5), 599-603.
- [75] Chen, Z. J., & Xiao, H. Y. (2005). Density functional theory investigation on structural properties of MgS crystal.
- [76] Drief, F., Tadjer, A., Mesri, D., & Aourag, H. (2004). First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *Catalysis Today*, 89(3), 343-355.
- [77] García, A., & Cohen, M. L. (1993). First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state. *Physical Review B*, 47(8), 4215.
- [78] Gökoğlu, G., Durandurdu, M., & Gülseren, O. (2009). First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe. *Computational Materials Science*, 47(2), 593-598.
- [79] Konczewicz, L., Bigenwald, P., Cloitre, T., Chibane, M., Ricou, R., Testud, P., ... & Aulombard, R. L. (1996). MOVPE growth of zincblende magnesium sulphide. *Journal of crystal growth*, 159(1-4), 117-120.
- [80] M.H. Gous, A. Meddour, and Ch. Bourouis, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 2849 (2016).
- [81] M.H. Gous, A. Meddour, and Ch. Bourouis, *J. Magn. Magn. Mater.* 422, 271 (2017).
- [82] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Q. Mahmood, *J. Magn. Magn. Mater.* **343** (2013) 177.
- [83] F. Ahmadian, N. Makaremi, *Solid State Commun.* **152** (2012) 1660.
- [84] M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, A. Shaukat, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 2327.
- [85] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, H. Aourag, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 2647.
- [86] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M. Ould Kada, A. Sayede, L. Hamada, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 293.
- [87] K. Kaur, G.S. Lotey, N.K. Verma, *Mater. Chem. Phys.* **143** (2013) 41.
- [88] G. Giribabu, G. Murali, D.A. Reddy, C. Liu, R.P. Vijayalakshmi, *J. Alloy. Compd.* **581** (2013) 363.
- [89] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, C. Haas, *Phys. Rev.* B46(1992)7363–7373.
- [90] G.A. Tritsarlis, B.D. Malone, E. Kaxiras, *J. Appl. Phys.* 113(2013)233507–233508.

- [91] H. Wiedemeier, H.G. vonSchnering, Z. Krist. 148(1978)295–303.
- [92] A.H. Edwards, A.C. Pineda, Phys. Rev. B73 (2006) 045210.
- [93] N. Kumar, U.Parihar, R.Kumar, K.J.Patel, C.J.Panchal, N.Padha, J.Mater. Sci.2 (2012)41–45.
- [94] A. Marcela, N. Danu, A. Recnik, J. Durisin, P. Balaz, M. Fabian, J. Kovac, A. Satka, Chem. Pap.63(2009)562–567.
- [95] Rosangliana Lalmuanpuia, R.K.Thapa, Sci.Vis.10(2010)143–147.
- [96] S.I. Sadovnikov, A.A.Rempel, Phys. Solid State51(2009)2375–2383.
- [97] Y.Zhang, X.Ke, C.Chen, J.Yang, P.R.C.Kent, Phys. Rev. B80(2009) 024304–024312.
- [98] Fukuma Y, Murakami T, Asada H and Koyanagi T 2001 Physica E 10 273
- [99] Fukuma Y, Asada H, Miyayaki S, Koyanagi T, Senba S, Goto K and Sato H 2008 Appl. Phys. Lett. 93 252502
- [100] Fukuma Y, Asada H, Taya T, Irida T and Koyanagi T 2006 Appl. Phys. Lett. 89 152506
- [101] Fukuma Y, Asada H, Moritake N, Irida T and Koyanagi T 2007 Appl. Phys. Lett. 91 092501
- [102] Fukuma Y, Goto K, Senba S, Miyawaki S, Asada H, Koyanagi T and Sato H 2008 J. Appl. Phys. 103 053904
- [103] Kilanski L et al 2012 J. Appl. Phys. 112 123909
- [104] Fukuma Y, Asada H, Miyashita J, Nishimura N and Koyanagi T 2003 J. Appl. Phys. 93 7667
- [105] Johnson W D and Sestrich D E 1961 J. Inorg. Nucl. Chem. 19 229
- [106] A. Ciucivara, B.R. Sahu, L. Kleinman, Physical Review B 75 (2007) 241201, R.
- [107] Y.H. Zhao, W.-H. Xie, L.-F. Zhu, and B.-G. Liu, J. Phys.: Condens. Matter 18, 10259 (2006).
- [108] J.S.N. Rios,M.Ramachandran,D.M.Escobar,A.S.Juarez,J.Semicond.34(2013) 013001–013004.
- [109] F. Sava, A. Lorinczi, M. Popescu, G. Socol, E. Axente, I. N.Mihailescu, M. Nistor, J. Optoelect. Adv. Mater.8 (2006) 1367–1371.
- [110] P.B. Pereira, I. Sergueev, S.P. Gorsse, J. Dadda, E. Muller, R.P. Hermann, Phys. Status Solidi B 250(2013)1300–1307.
- [111] I. Loa, R.J. Husband, R.A. Downie, S.R. Popuri, J.-W.G. Bos, J. Phys. Condens. Matter 27(2015)072202–072209.

- [112] Y. Bencherifa, A. Boukraa, A. Zaouic, M. Ferhatb, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 707–7010.
- [113] M. Durandurdu, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 144106.
- [114] G. Braunstein, G. Dresselhaus, J. Heremans and D. Partin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1987, **35**, 1969
- [115] J. Heremans and D. L. Partin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 6311
- [116] D. L. Partin, J. Heremans, C. M. Thrush, L. Green and C. H. Olk, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **38**, 3549
- [117] L. Salamanca-Young, D. L. Partin and J. Heremans, *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**, 1504
- [118] G. Bauer, H. Pascher and W. Zawadzki, *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**, 703
- [119] V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, G. H. McCabe, M. T. Liu, S. Isber, S. Charar, M. Averous, E. J. McNiff, Jr. and Z. Golacki, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **53**, 5472.
- [120] S. Isber, S. Charar, C. Fau, V. Mathet, M. Averous and Z. Golacki, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **52**, 1678.
- [121] V. Jovovic, S. J. Thiagarajan, J. West, J. P. Heremans, T. Story, Z. Golacki, W. Paszkowicz and V. Osinniy, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 043707.
- [122] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160 (1961).
- [123] T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer, and J. S. Smart, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 17 (1962).

Chapitre

III

Méthodes de calcul

Dans ce chapitre, nous donnons les bases théoriques sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité, en discutant les différentes approximations généralement adoptées dans la résolution de l'équation de Schrödinger et en décrivant les différentes implémentations possibles.

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques, des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant le nombre d'interactions très élevé ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger une tâche très difficile, voire impossible. Pour cela, les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dans le but de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. C'est dans cette optique que le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), couplée à l'approximation de la densité locale (LDA), a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes dans les systèmes qui peuvent contenir jusqu'à cent atomes par cellule unitaire.

II.2 Mécanique quantique élémentaire

II.2.1 L'équation de Schrödinger

L'objectif ultime de la plupart des applications en physique de l'état solide et en chimie quantique est la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps qui obéit à cette équation :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad II.1$$

\hat{H} est l'hamiltonien d'un système constitué de M noyaux et de N électrons.

E_i et Ψ_i sont respectivement la fonction d'onde et l'énergie de la particule i.

La solution de l'équation (II.1) équation d'Erwin Schrödinger (1926) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad II.2$$

Ici, A et B parcourent les M noyaux i, et j désigne les N électrons du système.

Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois autres termes représentent l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons et le potentiel répulsif dû aux interactions électron-électron et noyau-noyau.

Il est extrêmement difficile de résoudre avec exactitude ce problème. Effectivement, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale va dépendre de $3N$ variables. Afin de trouver des états propres approchés acceptables, nous avons absolument besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1].

II.2.2 Approximation de Borne-Oppenheimer (l'approximation adiabatique)

En raison de leurs masses (la masse du proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, ce permet de supposer la vitesse des électrons très grande devant celle des noyaux ; dans ces conditions, on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux et la considérer comme nulle et on peut aussi prendre l'énergie potentielle simplement comme une constante. Ainsi, l'hamiltonien prend une forme plus simple et devient complètement électronique :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad II.3$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_{elec} est la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} et l'énergie électronique E_{elec} . L'énergie totale E_{tot} est alors la somme de E_{elec} et de la constante répulsion nucléaire E_{nuc} .

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad II.4$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad \text{où :} \quad E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad II.5$$

Lorsqu'un système est dans l'état ψ , la valeur attendue de l'énergie est donnée par :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{ou} \quad \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\vec{x} \quad II.6$$

Malgré les simplifications apportées par l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore extrêmement pénible en raison de la nouvelle fonction d'onde totale qui dépend des coordonnées de tous les électrons du système,

en interaction mutuelle. C'est pourquoi, recourir à d'autres approximations comme celles de Hartree [2] et de Hartree-Fock [3] est une nécessité absolue. Ces méthodes, basées sur l'hypothèse des électrons libres, offrent la possibilité d'une bonne description des cas atomiques et moléculaires et sont plus utilisées en chimie quantique, mais elles sont inappropriées à l'étude des solides parce qu'elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques. A cause de toutes ces difficultés, la méthode de la fonctionnelle de la densité est une alternative à ces méthodes du fait qu'elle simplifie énormément les calculs.

II.2.3 La densité électronique

La densité électronique est l'élément central en DFT. Elle est définie par l'intégrale ci-dessous et tient compte des coordonnées de tous les électrons formant le système :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad II.7$$

$\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$.

Quelques propriétés de la densité électronique

- ✓ $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive, elle dépend des trois variables spatiales, elle s'annule à l'infini et son intégrale sur l'espace donne le nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad II.8$$

- ✓ $\rho(\vec{r})$ est observable et peut être mesurée expérimentalement, par ex. par rayons X.
- ✓ le gradient de $\rho(\vec{r})$ est une fonction discontinue :

$$\lim_{r, A \rightarrow 0} [\nabla_r + 2Z_A] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad II.9$$

Où Z_A est la charge nucléaire, $(\bar{\rho}(\vec{r}))$ la moyenne sphérique de $(\rho(\vec{r}))$, et ∇_r est le laplacien.

- ✓ Elle subit une décroissance exponentielle asymptotique sur de grandes distances de tous les noyaux:

$$\rho(\vec{r}) \sim \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad II.10$$

I est l'énergie d'ionisation exacte

II.3 Théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT)

II.3.1 Introduction

Le concept fondamental de la DFT (Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* (1927) [4] et *Fermi* [5]. Depuis, d'autres travaux se sont intéressés au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité [6,7]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par : *Hohenberget Kohn* (1964) [8] qui établissent que l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de ce système. Cette théorie n'a prouvé son efficacité qu'après l'énoncé des deux théorèmes de *Kohnet Sham* (1965), qui ont traité le problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule, nommées les équations de *Kohn-Sham* [9]. Grâce à l'approche de *Kohn-Sham*, la DFT connaît encore, depuis le début des années 60, un grand succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux. La résolution de ces équations conduit à l'énergie totale ($E(\rho(\vec{r}))$), et à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamental. Sa version la plus simple, à savoir la (LDA) (Approximation de la Densité Locale), donne souvent des résultats aussi bons que ceux des méthodes du type *Hartree-Fock*, et pour des temps de calcul moindres [2-3].

II.3.2 Le modèle de Thomas-Fermi

Les approches classiques utilisent la fonction d'onde ψ comme quantité fondamentale, car elle contient l'information complète d'un système. Cependant, ψ est une quantité très compliquée qui ne peut pas être sondée expérimentalement et qui dépend de $4N$ variables, N étant le nombre d'électrons.

Le modèle de Thomas-Fermi : la première théorie de la densité (1927).

- ✓ Sur la base du gaz électronique uniforme, Thomas et Fermi (TF) ont proposé les fonctions suivantes pour l'énergie cinétique :

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad II. 11$$

- ✓ L'énergie d'un atome est finalement obtenue en utilisant l'expression classique du potentiel nucléaire- nucléaire et du potentiel électron-électron :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad II.12$$

L'énergie dépend d'une seule variable qui est la densité électronique.

Afin de déterminer la densité correcte à inclure dans l'équation ci-dessus, ces chercheurs ont utilisé un principe variationnel qui suppose que l'état fondamental du système est connecté à $\rho(\vec{r})$ et que l'énergie de ce système est minimisée sous la contrainte de $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$

II.3.3 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

II.3.3.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn (*La densité comme une variable de base*) :

Énoncé: Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$.

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien et à travers ce dernier, les propriétés du système peuvent être calculées.

Mathématiquement parlant, la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable, est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental.

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donné.

Ce qui revient à écrire :

$$E = E[\rho(r)] \quad II.13$$

II.3.3.2 Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel)

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce qui se traduit par la relation :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.14}$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

Cela est valable pour un système de spin non polarisé, mais pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas : $E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$

L'expression de la fonction $E(\rho)$ pour un ensemble d'électrons dans un potentiel extérieur est :

$$E(\rho) = \langle \psi(\rho) | T + V_{e-e} + V_{ext} | \psi(\rho) \rangle \quad \text{II.15}$$

Où T représente l'énergie cinétique des électrons et V_{e-e} le terme d'interaction entre les électrons :

D'après *Hohenberg et Kohn* $E(\rho)$, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \text{II.16}$$

Où :

$$F[\rho] = T[\rho] + \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad \text{II.17}$$

$T[\rho]$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme correspond à l'interaction coulombienne de Hartree et sont tous les deux calculables exactement. Le terme $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation, inconnue dans le cas général. Le calcul de ce terme passe par des approximations que nous décrirons dans la suite.

En résumé, Hohenberg et Kohn énoncèrent les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1 :

La densité électronique $\rho(r)$ détermine le potentiel extérieur V_{ext} ; quand la densité est connue, alors le potentiel extérieur est aussi connu.

THÉORÈME 2 :

L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe variationnel pour l'énergie.

Cependant, ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application $\rho(r) \rightarrow \Psi[\rho]$ qui permet de déterminer $F_{\text{HK}}[\rho]$. La connaissance de cette fonctionnelle permet alors de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, l'inexistence d'expression analytique de cette fonctionnelle limite considérablement l'exploitation de cette approche, d'où la nécessité de faire appel à d'autres approximations.

II.3.4 L'approche Kohn-Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965[13]. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette approche a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

✓ Les équations de Kohn-Sham

L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de *Kohn et Sham*. Ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique $\rho(r)$ à l'état fondamental. Ceci implique des équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $Exc[\rho]$:

$$E_{KS} = E[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) = T_S[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad \text{II. 18}$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_S[\rho] = \langle \psi | T_c | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad II.19$$

L'énergie de Hartree E_H ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique est définie par :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad II.20$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad II.21$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $\rho(r)$. L'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité ; par conséquent, il est possible de faire varier les fonctions d'onde selon l'équation variationnelle :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \varphi_i^*(\vec{r})} = \frac{\partial T_S}{\partial \varphi_i^*(\vec{r})} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \right] \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \varphi_i^*(\vec{r})} = 0 \quad II.22$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Ceci donne la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrodinger : $(H_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(r) = 0$

ε_i représente les valeurs propres et H_{KS} est l'Hamiltonian effectif :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad II.23$$

$$H_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad II.24$$

Les équations (II.18)-(II.22) sont connues sous le nom des équations de *Kohn et Sham*. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[\rho]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

$$E_{XC}[\rho] = E_{HK}[\rho] - E_{HK}[\rho] - E_H[\rho] \quad II.25$$

Ou plus explicitement.

$$E_{XC}[\rho] = \langle T \rangle - T_S[\rho] - E_H[\rho] \quad \text{II.26}$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.27}$$

II.3.5 Les fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont les suivants :

✓ *L'effet d'échange*

Encore appelé corrélation de *Fermi*, elle résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Elle correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de *Pauli* et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [3] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* [10] représentant la fonction d'onde ϕ .

✓ *La corrélation de coulomb*

Elle est due à la charge de l'électron et est reliée à la répulsion des électrons. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

✓ *La correction de self-interaction*

Elle provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Khon-Sham* [11] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique

déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi elles : (L(S)DA), (GGA) et (LDA+U)

II.3.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est la base de toutes les fonctions approximatives de corrélation d'échange.

Au centre de ce modèle se trouve l'idée d'un gaz électronique uniforme. Ceci est un système dans lesquelles les électrons se déplacent sur une distribution de charge de fond positive telle que l'ensemble total est neutre.

L'idée centrale de la LDA est l'hypothèse que nous pouvons écrire E_{XC} sous la forme suivante

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad II.28$$

Ici, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité $\rho(r)$. Cette énergie par particule est pondérée avec la probabilité ($\sim r$) qu'il y ait un électron à cette position. La quantité $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ peut être divisée en contributions d'échange et de corrélation,

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(r)] \quad II.29$$

La partie d'échange, $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)]$, qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme d'une densité particulière, a été développée à l'origine par Bloch et Dirac à la fin des années 1920.

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad II.30$$

Aucune expression explicite de ce type n'est connue pour la partie de corrélation. Cependant, des données numériques très précises par des simulations Monte-Carlo quantiques du gaz d'électrons homogène sont disponibles (Ceperly- Alder, 1980).

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA

(*local spin density approximation*). Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [12-15] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_\alpha(\vec{r})^{4/3} \rho_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad II.31$$

Où α et β expriment les spins *up* et *down*.

La réussite de cette approximation dans le traitement des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer. Bien que la détermination de la structure électronique des solides soit possible, notons qu'avec cette méthode, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées. Ces erreurs proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène, car l'approximation n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local de cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

II.3.5.2 L'approximation du gradient généralisée

Cette approximation permet de garder le meilleur de la méthode LDA tout en apportant des améliorations. L'amélioration consiste à non seulement exprimer les fonctionnelles en fonction de $\rho(\vec{r})$ mais aussi en fonction. $\nabla\rho(\vec{r})$ La première étape logique à aller au-delà de la LDA consiste à utiliser non seulement les informations sur la densité $\rho(\vec{r})$ en un point particulier \vec{r} , mais aussi le gradient de la densité de charge $\nabla\rho(\vec{r})$ afin de tenir compte de la non-homogénéité de la densité électronique réelle. Ainsi, nous écrivons l'énergie d'échange-corrélation sous la forme suivante, appelée approximation du gradient généralisé (GGA),

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad II.32$$

Où : $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, est la fonction d'échange-corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Si on tient compte du spin, l'équation s'écrira comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta, |\nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta|] d^3r \quad II.33$$

Il existe plusieurs versions de la GGA, PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), [16] WC (Wu-Cohen) [17] et EV (Engel Vosko) [18], ces méthodes non-empiriques sont simples et précises. Pour rappel, la version que nous avons adoptée dans le cadre de cette thèse est la PBE.

II.4 Approches Correctives des fonctionnelles d'échange-corrélation

II.4.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été reconnue pour son aptitude théorique à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides. Cette méthode est valable en principe pour des densités lentement variables. Son mérite tient essentiellement au fait qu'elle traite de manière égale l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, ce qui n'est pas le cas dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, certaines prédictions de la LDA ne s'accordent pas avec l'expérience. Par exemple, l'énergie de cohésion de la plupart des solides et l'énergie de liaisons des molécules sont souvent surestimées, alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est fondée sur la théorie du gaz homogène d'électrons, il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Cette forte localisation donne lieu à une densité qui n'est plus lentement variable et engendre des inhomogénéités. L'énergie de corrélation évaluée par la LSDA est alors sous-évaluée et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Ce défaut apparaît essentiellement pour les systèmes comportant des électrons d ou f en couche ouverte. Pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham, de nombreuses améliorations ont été proposées, elles tentent de corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente à la DFT elle-même.

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde monoélectronique s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r)\right)\psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r) \quad II.34$$

Où $v_{eff,\sigma}^{KS}(r) = v_{ext} + v_H + v_{XC,\sigma}$, est le potentiel multiplicatif effectif résultant de la somme du potentiel externe, du potentiel d'Hartree et du terme d'échange corrélation (XC). $v_{XC,\sigma}$ est estimé approximativement alors que les autres termes sont calculés numériquement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, cela a pour conséquence que les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou des isolants.

Parmi les solutions possibles, l'utilisation du potentiel optimisé effective [19] appliqué à la fonctionnelle d'échange exacte permet d'avoir un gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme XC est peut être empirique.

Une méthode alternative pour mieux estimer le gap est la fonction hybride [20], dont est une fraction XC se substitue à une fraction de la LDA/GGA. Mais cette méthode est trop lourde et ne donne pas satisfaction dans tous les cas, alors d'autres approches sont donc proposées et qui sont les suivantes :

- ✓ LDA+U [21], elle peut être appliquée aux systèmes corrélés et aux électrons localisés 3d ou 4f. Combinée avec la DMFT [22], elle donne de bons résultats.
- ✓ GW [23].
- ✓ L'approche TB-mBJ.

II.4.2 Origines et formalisme de la méthode LDA+U

En dépit de ses nombreux succès, la L(S)DA/GGA rencontre des difficultés dans le traitement des systèmes fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes lorsque les répulsions électron-électron intrasites (U) sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Ces dernières sont caractérisées dans un solide par la largeur de bande. Le problème de la LDA est que, bien qu'elle puisse reproduire la première règle de Hund (multiplicité de spin S maximale) liée à la polarisation en spin, elle ne peut pas vérifier la seconde règle de Hund qui définit la configuration électronique la plus stable pour un moment angulaire total maximal. Les corrélations électroniques à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation de moments locaux. C'est précisément en raison de cette incapacité à reproduire la polarisation des orbitales, que la LDA ne peut décrire les systèmes fortement corrélés tels que les isolants de Mott [24].

Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons d ou f, fortement corrélés (Descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intra-sites quasi-atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre d'Hubbard U [25], défini comme :

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] - 2E[d^n] \quad II.35$$

U est l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer deux électrons d sur le même site. En toute rigueur, cette énergie de Coulomb dépend également de l'occupation des autres orbitales délocalisées (s, p) qui normalisent l'interaction de Coulomb.

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que celle correspondant au modèle d'impureté **d'Anderson ou le modèle de Hubbard**. La LDA+U consiste à séparer les électrons en deux sous-systèmes : les électrons d localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb d - d est prise en compte via un terme de Hubbard, et les électrons (s, p) délocalisés décrits par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard. On introduit donc une correction pour les états localisés et la fonctionnelle de l'énergie devient :

$$E[n, n_i] = E^{LDA}[n] + \Delta E_{cor}[n_i] \quad II.36$$

Où n est la densité de charge totale et n_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. ΔE_{cor} , est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -E_{dd}^{LDA}[n_d] + E^H[n_i] \quad II.37$$

Où E_{dd}^{LDA} est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA et qui ne dépend que du nombre total d'électrons $n_d = \sum_i n_i$. Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction d - d avec un paramètre de Coulomb U . Dans un souci de compréhension, nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales d est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales.

$$E^H[n_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad II.38$$

En revanche, l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbitales :

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) \quad II.39$$

La correction $\Delta E_{cor}[n_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{cor}[n_i] = -\frac{U}{2} n_d (n_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad II.40$$

✓ **Implémentation de la méthode LDA+U**

La méthode LDA+U dépasse le cadre de l'approximation LSDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque l'on passe du système à N électrons, au système à N+1 électrons. Nous avons montré dans la section précédente que ceci était rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité :

$$E^{LDA+U} = E^{LSDA} + E^{e-e} - E_{dc}^{LSDA} = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad II.41$$

Dans cette fonctionnelle d'énergie, les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales d, ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisis sont inclus. Cependant, le problème de cette correction est la détermination des valeurs de U de l'interaction électron - électron intra-site et de l'interaction d'échange J nécessaires pour effectuer le calcul. La valeur de U généralement utilisée est obtenue à partir de calculs annexes dits "calculs LSDA contraints" [26] ou on peut l'extraire à partir des résultats expérimentaux à savoir l'XPS.

II.4.3 L'approche GW

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, donc d'une densité uniforme. Cependant, la GGA tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste

restreint aux états fondamentaux. Par contre, l'approximation GW basée sur la fonction de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function and screened Coulomb interaction, GW) [27] peut accéder aux états électroniques excités, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté J .

La fonction de Green G permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT. L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été récemment développée, c'est celle de Becke et Johnson (BJ) qui est une manière plus simple et moins coûteuse que la GW pour éliminer la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

II.4.4 Approche mBJ

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semi-conducteurs ; bien évidemment, il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux obtenus expérimentalement comme les fonctionnels hybrides et la méthode GW; mais malheureusement ces dernières, sont plus coûteuses. Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson [28] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA, donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [29] ont étudié une série de matériaux avec l'approche BJLDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convainquant, l'énergie du gap est toujours sous-estimée. Tran et Blaha, en se basant sur la BJLDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJLDA [30]. Le potentiel mBJLDA est de la forme [31]:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad II. 42$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [32] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique dépendante du spin, $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin c est un paramètre qui s'écrit :

$$c = A + \left(B \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3r \right)^{1/2} \quad \text{II.43}$$

A et B sont des paramètres ajustables (par défaut, leurs valeurs sont : $A = -0.012$ et $B = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$), et V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

II.5.1 Introduction

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*. Elles se distinguent par :

- ✓ le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}) ;
- ✓ le potentiel d'échange-corrélation ;
- ✓ la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

Considérant l'équation (II.44)

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2}_a + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_b + V_H(\vec{r}) + \underbrace{V_{XC}(\vec{r})}_c \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})}_d \quad \text{II.44}$$

- (a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.
- (b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} .

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels ;
 - ✓ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential
- (c) Potentiel d'échange-corrélation :
 - ✓ LDA
 - ✓ GGA
 - (d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- ✓ Base numérique de type ondes planes ;
- ✓ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO) ;
- ✓ Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

II.5.2 Protocole de calcul

Différents codes sont utilisés pour décrire les solides ; ils diffèrent par les vitesses et par les précisions de calculs. Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le code : WIEN2K basé sur la méthode FP-LAPW.

Une partie importante du travail consiste à optimiser les structures. Cette étape permet de déterminer la structure à l'équilibre et de déterminer son énergie fondamentale. Sur chaque atome de la cellule primitive s'exercent des forces ; quand ces forces sont négligeables, les atomes ont atteint leur position d'équilibre.

En se basant sur la structure optimisée, le calcul itératif (self consistent) est appliqué pour extraire l'énergie totale, le gap, le moment total ...

Le schéma résume la résolution de l'équation de Schrödinger avec les différentes approches.

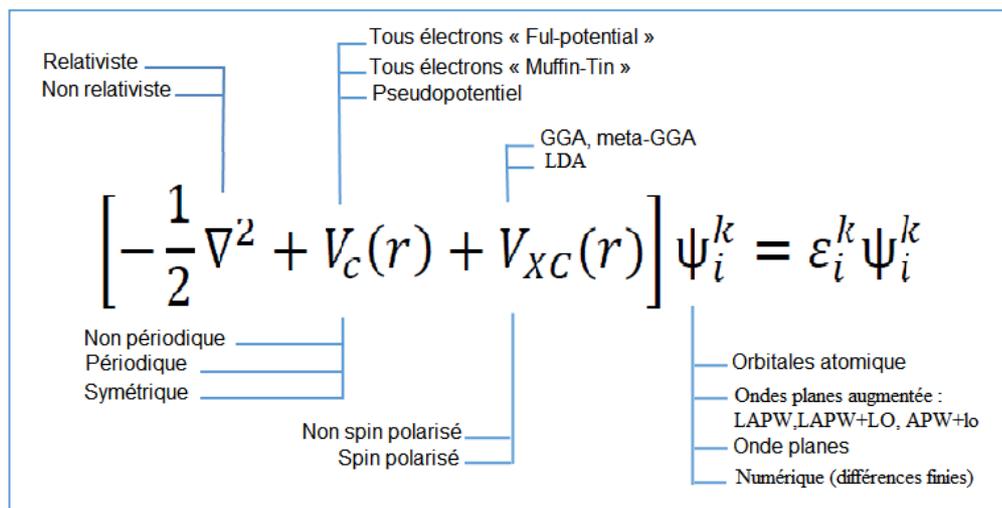


Figure II.1 : Organigramme résumant la résolution de l'équation de Schrödinger avec les différentes approches.

II.5.3 Méthode des ondes planes augmentées APW (*Augmented Plane Wave*)

La méthode des ondes planes augmentées, a été établie en 1937 par Slater [33] dans le but de résoudre les équations de *Kohn-Sham*. Les électrons sont considérés éloignés des noyaux, par conséquent ils sont considérés libres et peuvent donc être décrits par des ondes planes. Alors que ceux qui sont proches des noyaux sont fortement liés aux noyaux. Leur comportement est semblable à celui d'un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions de type atomique.

Le principe de cette méthode est de traiter l'espace comme étant composé de deux régions, comme la montre la Figure II 1.

Région 1 : Elle contient des sphères qui ne chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, appelées *sphères Muffin-Tin* (notés *sphères MT*) de rayon R_α à l'intérieur desquelles le potentiel possède une symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Région 2 : C'est une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

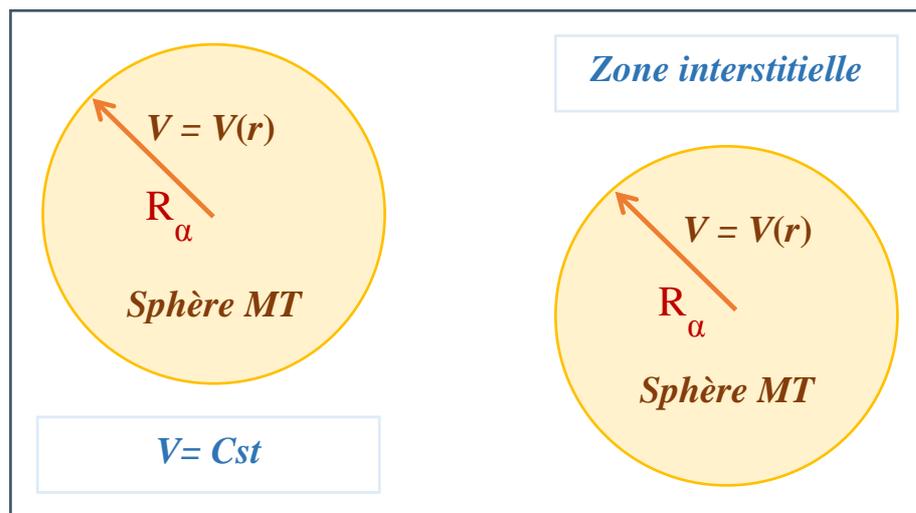


Figure II.2 : Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.

Le potentiel est défini comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ \text{constant} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.45}$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.46}$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement.

$Y_{lm}(r)$: Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K : Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad \text{II.47}$$

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes des régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{II.48}$$

j_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

L'inconvénient majeur de la méthode APW réside dans le fait qu'elle ne peut pas obtenir les valeurs propres d'une seule diagonalisation en raison du paramètre E_l , inconnu dans l'équation de $\varphi(r)$.

Une séparation des fonctions radiales et des fonctions d'ondes planes est produite à la surface de la sphère MT si la fonction $U_l(r, E_l)$ devient nulle, ceci est souvent appelé le problème d'asymptote.

II.5.4 Méthode LAPW (Linearized augmented plane wave)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [34], les fonctions de bases à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. La dérivée de U_l par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition ci-dessous :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad II.49$$

$$U_l^* = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \quad II.50$$

On a donc :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.51$$

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes comme dans la méthode APW, alors que dans les sphères MT, les fonctions de base dépendent non seulement du U_l mais aussi de U_l^* . Il est très clair que la méthode LAPW est donc plus flexible que la méthode APW. Dans les sphères MT, les coefficients B_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Lorsque E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire est adoptée pour mieux représenter la fonction radiale $U_l(r)$:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l^*(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad II.52$$

Notons que, par rapport à la méthode APW, les erreurs sur les fonctions d'onde et sur l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$.

Le problème d'asymptote est éliminé définitivement puisque, même si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, U_l^* sera différent de zéro.

Rappelons que, les électrons de cœur, entièrement localisés dans la sphère MT, sont appelés états de cœur ; quant aux autres électrons, ils sont dits de valence, existant en dehors de la sphère MT. Cependant, pour de nombreux éléments, les électrons ne peuvent pas être clairement distingués de cette façon ; en effet, certains états ne sont pas contenus dans les états de cœur, ni se trouvent dans les états de valence et sont, par conséquent appelés « états semi-cœur », ils ont le même nombre quantique angulaire l que les états de valence mais leur nombre quantique principal n est inférieur. Il est donc difficile d'utiliser une énergie E_l pour déterminer les états ayant la même valeur de l . Ce dilemme est résolu en introduisant des orbitales locales (local orbitals : LO).

II.5.5 Méthode LAPW+LO

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, notée (LAPW+LO), est introduite par Singh [35] dans le but de fournir une bonne description des états semi-cœurs.

Les orbitales locales (LO) se présentent sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.53$$

Où les coefficients (C_{lm}) sont de même nature que les coefficients (A_{lm}) et (B_{lm}). Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.5.6 Méthode APW + lo

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes due à Sjösted, Nordström et Singh [36], a engendré la méthode « APW + lo », qui utilise une base indépendante de l'énergie, comme la méthode LAPW+LO, avec la même taille que la base utilisée dans la méthode APW.

Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW + lo sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.54$$

Les APW's avec un ensemble d'énergies E_l fixées sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.55$$

II.6 Code Wien2k

Le code WIEN2k [37] est basé sur la méthode FP- (L) APW, il s'applique uniquement aux matériaux cristallins, donc périodiques. Il est composé de deux parties principales (Figure II.2) : la première est l'initialisation (partie gauche de la Figure II.2), qui sert à vérifier si les sphères MT chevauchent, génère un nouveau fichier de structure en fonction de son groupe d'espace, détecte ses opérations de symétrie, génère un k-mesh dans la zone de Brillouin (BZ), et obtient la densité d'essai d'entrée.

Les différents programmes utilisés par Wien2K sont indépendants et sont rédigés en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont présentés dans l'annexe II.

Références de chapitre II

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457(1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc*, 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126 (1930).
- [4] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc*, 23, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602 (1927).
- [6] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [7] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, *Density functional theory: an approach to the manybody problem*, Springer, Berlin Heidelberg, New York (1990).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864(1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 137, 6 (1965).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133(1965).
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, 385(1951).
- [14] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35 (1964).
- [15] J. C. Slater, *The Self- Consistent Field for Molecules and Solids* (McGraw- Hill, New York, 1974).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865(1996).
- [17] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [18] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B* 47 (20) 13164 (1993).
- [19] M. Stadele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. G'orling, *Phys. Rev. B* 59, 10031 (1999).
- [20] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [21] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- [22] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* 68, 13 (1996)
- [23] F. Bechstedt, F. Fuchs, G. Kresse, *Phys. Status Solidi B* 246, 1877 (2009)
- [24] *Ann. Phys. Fr.*, Vol. 21, N°3, pp. 267-336(1996).
- [25] L. Vaugi L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann, *Phys. Rev B*, vol. 86. 165105, (2012)
- [26] M. Shishkin, M. Marsman, et G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* vol. 99, 246403, (2007).

- [27] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101(2006)
- [28] A. D. Becke, , & E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange (2006).
- [29] F. Tran, P. Blaha, , & K. Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208 (2007).
- [30] F. Tran, & P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401(2009).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, , & J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2 (2014).
- [32] A. D. Becke, & M. R. Rousell, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761(1989).
- [33] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press (1972).
- [34] O. K. Andersen, Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060 (1975).
- [35] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388 (1991).
- [36] E. Sjöstedt, L. Nordström, & D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20 (2000).
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, , G. K. H. Madsen, , D. Kvasnicka, , & J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2 (2014).

Chapitre III

Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50,$ 0.75 et 1)

Dans ce chapitre sont étudiées les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Dans un premier temps, la phase la plus stable, parmi les phases ferromagnétique et non-magnétique dans les deux structures rock-salt et zinc blend, est investiguée ; ensuite, nous étudions les changements des propriétés structurales, électroniques et magnétiques engendrés par le dopage de MgS par l'élément magnétique V.

III.1 Etude de la matrice semi-conductrice hôte (MgS)

III.1.1 Détails de calculs

Le calcul des propriétés de MgS est effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein (FP-LAPW) [1], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], implémentée dans le code WIEN2K [3]. L'approximation du gradient généralisé, telle que paramétrée en 2006 par Wu-Cohen (WC-GGA) [4], a été utilisée pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation pour l'optimisation de la structure ; elle fournit des résultats satisfaisants des propriétés structurales des solides à l'état fondamental [4, 5]. Pour l'étude des propriétés électroniques, nous appliquons l'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) [6], combinée avec l'approximation de la densité locale (LDA). L'approche TB-mBJ présente l'avantage d'estimer avec une bonne précision la valeur de la bande interdite du semi-conducteur et calcule la structure de bande avec une grande précision pour le cas des isolants à large gap et des semi-conducteurs [6, 7].

Le groupe spatial de MgS dans la structure Rock salt est $Fm\bar{3}m$ (N° 225), les atomes Mg et S occupent respectivement les positions (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5). D'autre part, dans la structure Zinc blende, ce composé a le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (n° 216) et les atomes Mg et S occupent respectivement les positions (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25).

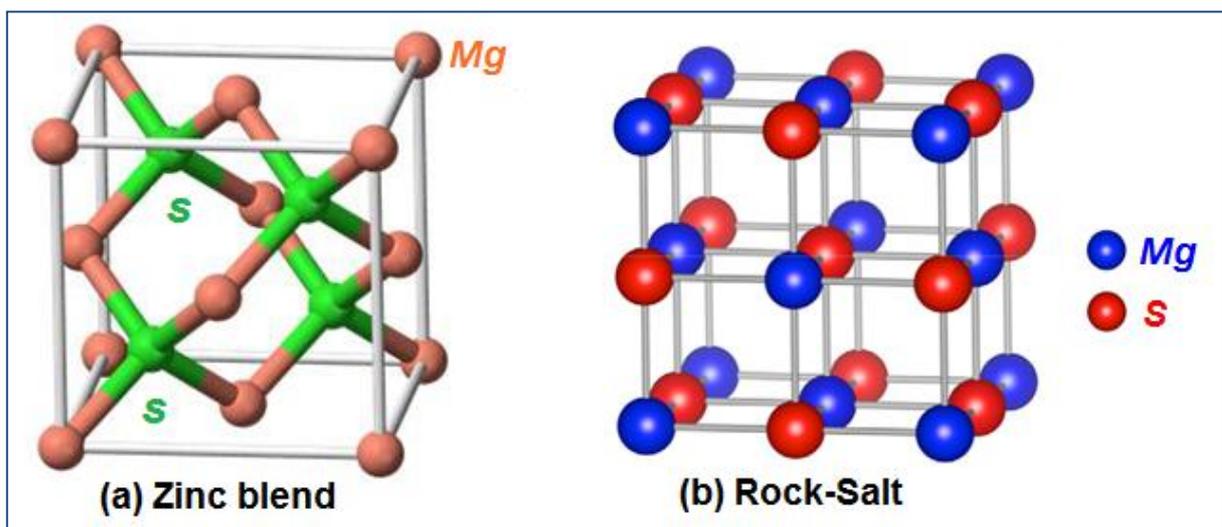


Figure III.1: Structure du composé binaire MgS dans les deux structures (a) Zinc blend et (b) Rock salt.

Dans les calculs, les états électroniques $3s^2 2p^6$ de [Mg] et les états électroniques $3s^2 3p^2$ de [S] se comportent comme des électrons de valence. Les états électroniques d'énergie inférieure sont considérés comme des états semi-core et core. L'énergie de coupure, prise égale à - 6 Ry, définit la séparation des états de valence et de base.

Afin d'atteindre la convergence pour les valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été étendues en prenant une coupure correspondant à une valeur de $R_{MT}K_{max} = 8$. À l'intérieur des sphères muffin-tin, les fonctions d'onde de valence ont été étendues jusqu'à $l_{max} = 10$. L'amplitude maximale du vecteur de densité de charge d'expansion de Fourier a été prise égale $G_{max} = 16$ (Ry).

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin R_{MT} sont 2 et 2,2 unités atomiques (a.u.) pour Mg et S respectivement.

Suivant le schéma Monkhorst Pack, le maillage $14*14*14$ avec 3000 points dans l'espace k est utilisé pour effectuer des intégrations sur la première zone de Brillouin.

On suppose que l'auto-cohérence est atteinte lorsque la différence d'énergie totale du système est stable à 10^{-4} Ry et que la densité de charge d'électrons converge avec une précision de 0,0001 e entre les deux dernières itérations du champ auto-cohérent. Pour obtenir des résultats corrects, tous les paramètres de calculs ont été soigneusement vérifiés.

III.1.2 Propriétés structurales

Afin d'optimiser les paramètres structuraux tels que le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée du composé binaire MgS dans les deux structures Rock-Salt et Zinc-Blend, nous avons effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale (E_{tot}) pour différentes valeurs du paramètre du réseau -a- au voisinage du paramètre expérimental (a_{exp}).

Pour se faire, nous avons utilisé l'équation d'état de Birch-Murnaghan [8] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad III.1$$

La valeur du paramètre du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, et la valeur du module de compressibilité B est déterminée à partir de l'équation III.2, ci-dessous :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{III.3}$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] + \frac{BV_0}{B'} \left(\frac{-1}{B'-1} - 1 \right) \quad \text{III.4}$$

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V/V_0)^{B'}}{B'-1} + 1 \right] + cst \quad \text{III.5}$$

Où B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, V_0 étant le volume de l'état fondamental.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé binaire MgS dans les structures rock salt (RS) et Zinc-blend (ZB) est représentée sur la figure **III.2**. La courbe montre explicitement la stabilité de MgS dans la structure RS étant donné que l'énergie de cette structure est la plus faible. Ce résultat est en bon accord, avec d'autres résultats théoriques [9- 13].

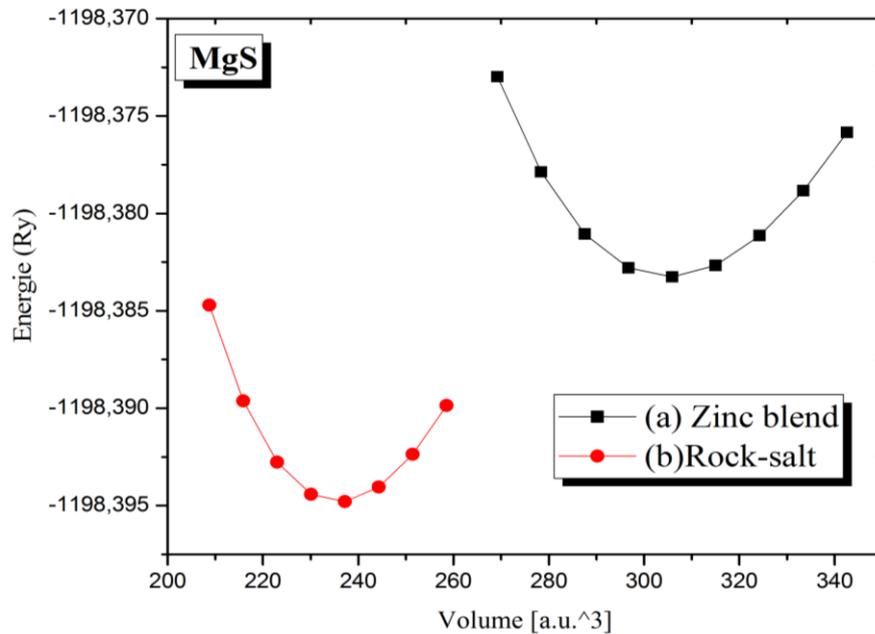


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgS dans les deux structure (a) ZB et (b) RS.

Après ajustement, nous avons tiré les valeurs du paramètre du réseau a , du module de compressibilité B et de sa première dérivée B' , elles sont données dans le **Tableau III.1**. Nous avons aussi reporté dans ce tableau les valeurs théoriques [14-17], et expérimentales [18], du composé binaire MgS.

Tableau III.1 : Paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du MgS dans les deux structures RS et ZB.

Composé	$a_0(\text{Å})$			B(GPa)		B'
	Présent Travail	Valeur expérimentale	Autres résultats	Présent travail	Autres résultats	Présent travail
RS structure MgS	5.189	5.19 [18]	5.16 [14] 5.18 [15]	77.704		4,088
ZB structure MgS	5.655	5.66 [18]	5.64 [16] 5.67 [17]	57.771	55.63 [16] 60.00 [17]	4.086

Nous remarquons ainsi, que les valeurs du paramètre de maille sont légèrement sous estimées par rapport à la valeur expérimentale dans les deux structures. La même remarque est faite sur le module de compressibilité qui est aussi sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. Ce comportement a également été constaté dans d'autres travaux théoriques [16]. La sous-estimation des grandeurs susmentionnées vient du fait que la DFT s'intéresse exclusivement à l'étude de l'état fondamental du système tout en excluant les états excités.

En général, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

III.1.3 Propriétés électroniques

Les calculs traditionnels des structures électroniques effectués via l'approximation TB-mBJ, permettent d'obtenir des propriétés électroniques (densité de charge, structure de bande, densité d'état,...) avec une bonne précision. Pour le MgS pur, on a adopté dans notre calcul les configurations électroniques suivantes : [Mg]: $3s^2 2p^6$, et [S]: $3s^2 3p^2$.

III.1.3.a Structure de bande d'énergie

Nous avons calculé les structures de bandes du MgS dans les structures RS et ZB par la méthode (FP-LAPW+lo) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), combinée

avec l'approximation Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ). Les structures de bandes, calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin, sont illustrées dans la figure (Fig.III.3).

Dans la structure Zinc blende, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ de haute symétrie (Fig.III.3.b) indiquant l'existence d'un gap direct de valeur égale à $E_{g(\Gamma-\Gamma)} = 5.130 \text{ eV}$; par contre, dans la structure Rock Salt (Fig.III.3.a), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent respectivement aux points Γ et X de haute symétrie indiquant l'existence d'un gap indirect de valeur égale à $E_{g(\Gamma-X)} = 4.010 \text{ eV}$.

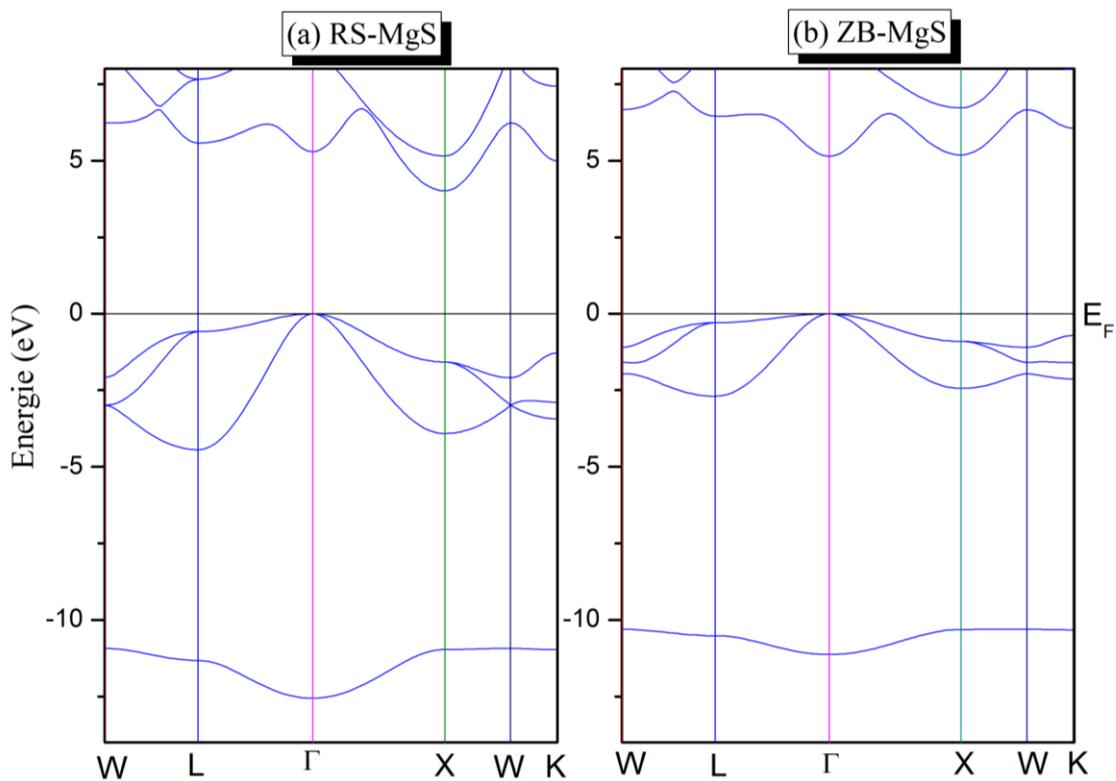


Figure III.3 : Structures de bande d'énergie du binaire MgS dans les structures (a) RS et (b) ZB.

En comparant la valeur expérimentale du gap de MgS pour les deux structures RS et ZB avec celle que nous avons obtenue (**Tableau III.2**), on trouve que la notre est sous-estimée mais la différence n'est pas trop significative. Par rapport aux autres résultats théoriques de la littérature [14- 16, 19], la différence est encore moins significative.

Tableau III.2 : Energie du gap du composé binaire MgS dans les deux structures Rock salt (RS) et Zinc blend (ZB).

Matériau	Structure	Gap	Présent travail	Autres résultats théoriques	Valeur expérimental
MgS	RS	$E_{\Gamma-x}$	4.010	2.70 [14]	
				2.56 [15]	
	ZB	$E_{\Gamma-r}$	5.130	2.69 [16]	5.4 [20]
				4.48 [19]	
			4.60 [16]		

III.2.3.b Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états DOS électronique (DOS : Density of States), exprimant la distribution des états électroniques par unité d'énergie, est une propriété électronique importante qui renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est directement liée à la structure de bandes et permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les courbes de densités d'états totale « TDOS » et partielle « PDOS » du MgS dans les structures RS et ZB, sont respectivement illustrées sur les (**Figures III.4 et III.5**). Le calcul de ces courbes a été effectué en appliquant la méthode résultant de la combinaison des deux approximations TB-mBJ et LDA. Les calculs sont effectués dans l'intervalle d'énergie allant de -15 à 12.5 eV, en utilisant la valeur optimisée de la constante de réseau. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Les figures III.4 et III.5 montrent clairement l'existence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites, une est située au-dessus du niveau de Fermi E_F et les deux autres dans la bande de valence. La région la plus profonde de la bande de valence est comprise dans l'intervalle d'énergie de -12.50 à -11.20 eV dans la structure RS et -11.50 à -10.50 dans la structure ZB, elle est dominée par les états « s » du soufre (S). La région la plus haute de la bande de valence, entre -4.52 eV dans la structure RS et -4.50 dans la structure ZB et E_F , est constituée principalement des états S- p avec une faible contribution des états Mg- s . Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F , la figure III.3 montre qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques Mg- s , Mg- p et S- p . Enfin, il ressort clairement de ces courbes la forte hybridation entre les états s et p de Mg et les états p de S. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et, également, aux courtes liaisons.

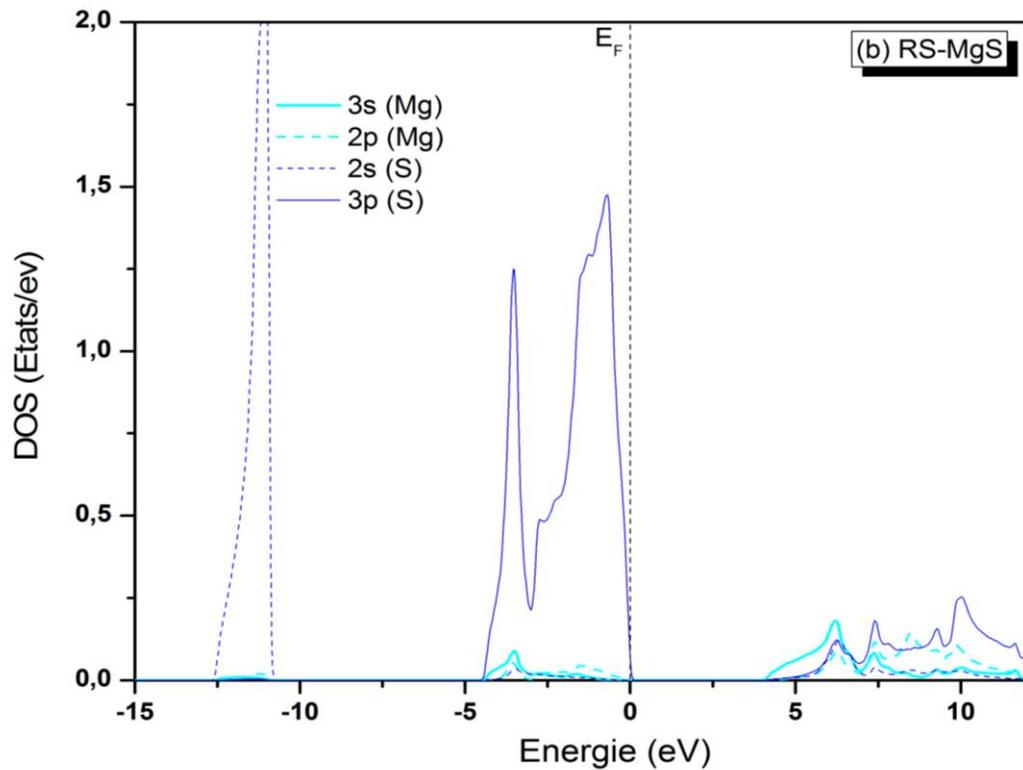
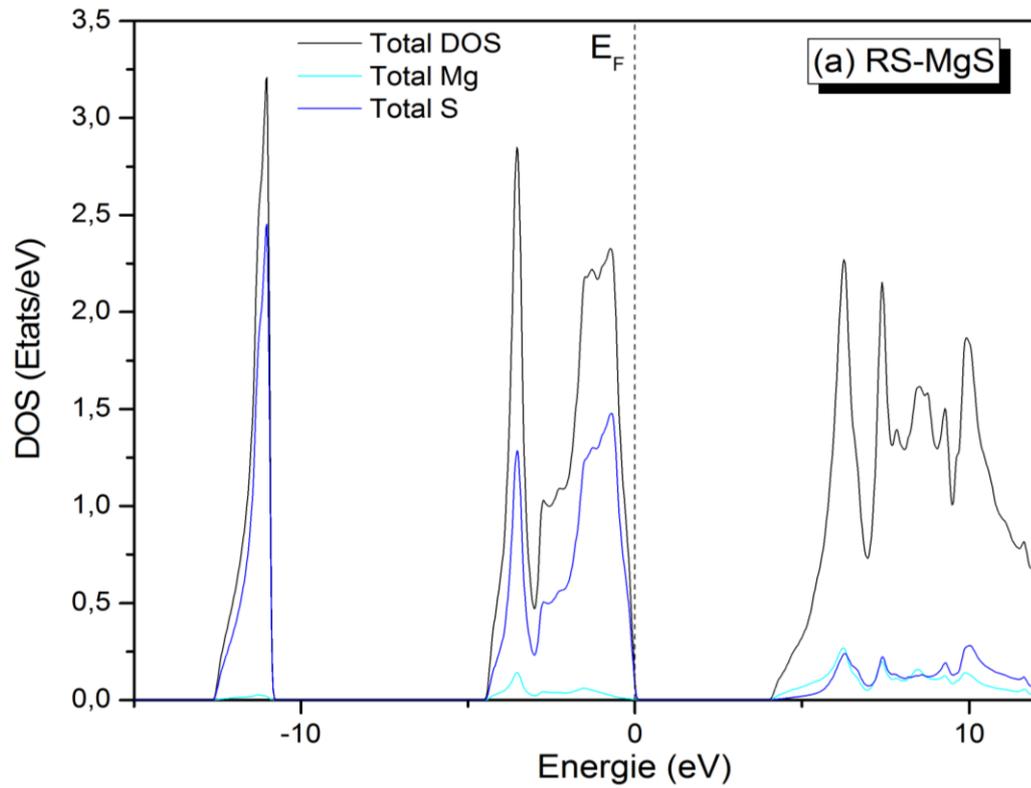


Figure III.4: Courbes des densités d'états électroniques (a) totale et (b) partielle du MgS dans la structure RS.

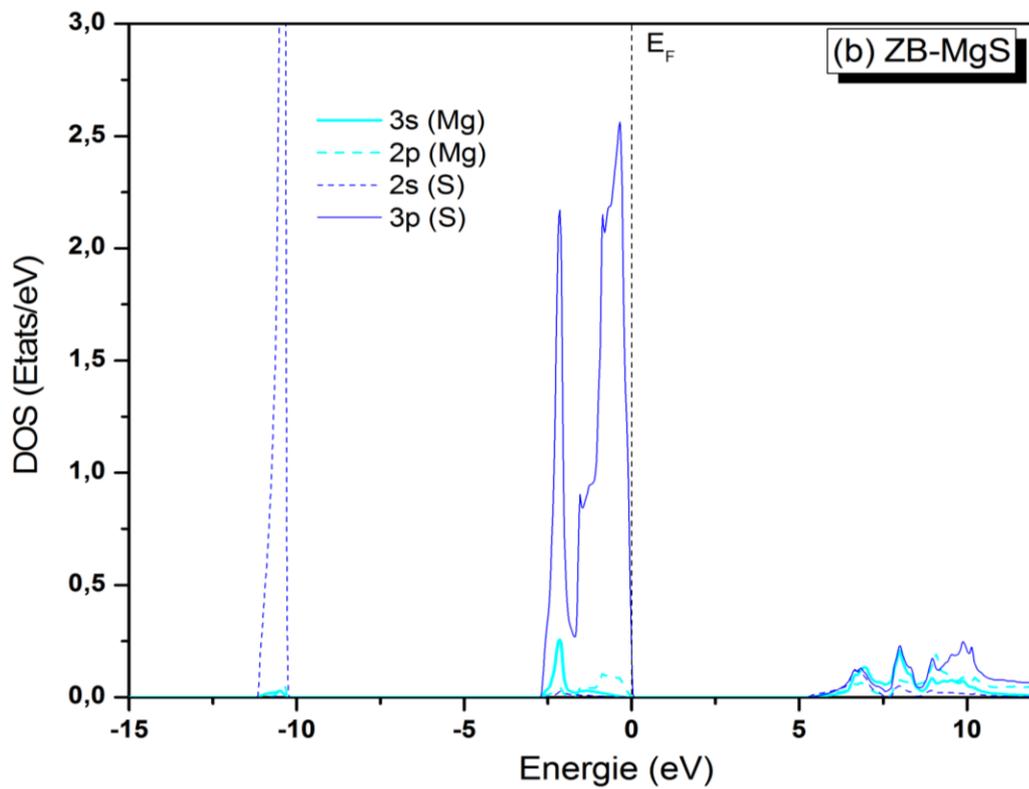
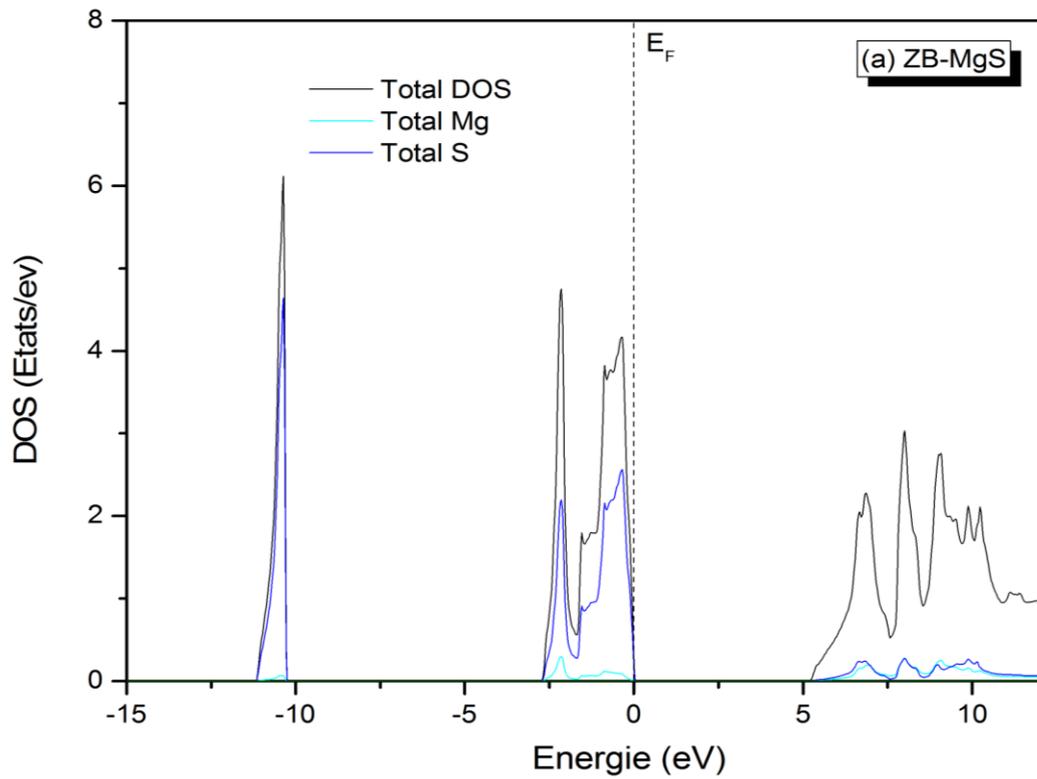


Figure III.5: Courbes des densités d'états électroniques (a) totale et (b) partielle du MgS dans la structure ZB.

III.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Mg_{1-x}V_xS$

Après avoir étudié les propriétés structurales et électroniques du composé binaire MgS dans les deux structures Rock Salt et Zinc Blende, nous allons dans la suite de ce chapitre étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ternaires $Mg_{1-x}V_xS$ ($x=0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75), résultant de la substitution de l'atome Mg par l'élément magnétique qui est le vanadium (élément de transition). L'étude vise à investiguer le comportement demi-métallique dans ce type de composés. L'étude des composés est faite dans les deux structures Rock Salt et Zinc Blende.

III.2.1 Détails de calculs

Pour les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS dopé au vanadium (V), comme pour le MgS, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW+lo dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité à spins polarisés SPDF, implémentée dans le code WIEN2K 37. Nous avons adopté l'approche de la supercellule.

Les propriétés structurales sont calculées via la méthode (WC-GGA) et les propriétés électroniques et magnétiques par l'approximation (TB-mBJ) combinée avec l'approximation de la densité locale (LDA).

Les structures cristallines du composé ternaire $Mg_{1-x}V_xS$, sont construites à partir de la cellule unitaire des structures RS et ZB comme une supercellule standard à huit atomes ($Mg_{1-x}V_xS$) de type (1*1*1) avec une symétrie cubique.

Concernant les composés contenant respectivement 25% et 75% de Vanadium, les atomes de Mg situés au sommet et au centre des faces du cube sont remplacés par des atomes de vanadium tout en gardant les trois autres atomes de Mg et les atomes de S inchangés. A partir de cette configuration, la structure cubique est obtenue pour les deux structures avec le groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (N° 215) pour ZB et le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N° 221) pour RS. Cependant, pour la concentration 50%, le cristal a une structure tétragonale avec les groupes d'espace $P\bar{4}m2$ et $P\bar{4}/mmm$ (No.123) pour ZB et RS respectivement.

Nous avons construit la supercellule (1*1* 2) de 16 atomes pour $x = 0,125$ de la structure tétragonale avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N° 216) et $P\bar{4}/mmm$ (N° 123) pour ZB et RS respectivement.

Dans les calculs, les états $3s^2 2p^6$ de [Mg], $4s^2 3d^3$ de [V] et $3s^2 3p^2$ de [S] sont considérés comme des électrons de valence. Les autres états électroniques d'énergie inférieure sont considérés comme des états semi-core et core. L'énergie de coupure est prise égale à $-6 Ry$, et elle définit la séparation des états de valence des états de base.

La convergence de l'énergie, est obtenue pour $R_{MTKmax} = 8$, $l_{max} = 10$ et $G_{max} = 16 (Ry)^{1/2}$.

Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin RMT sont respectivement 2, 2,27 et 2,2 unités atomiques (a.u.) pour Mg, V et S.

L'échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin, assurant la convergence, est réalisé avec une grille de $14 \times 14 \times 14$ points k. Le calcul auto-cohérent (self-consistent) est considéré atteint lorsque l'énergie totale, entre deux itérations consécutives, est inférieure à $10^{-5} Ry$ par supercellule.

III.2.2 Propriétés structurales

La connaissance des propriétés structurales de l'état fondamental des composés $Mg_{1-x}V_xS$, est basée sur le calcul de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre de réseau et l'ajustement des valeurs calculées est fait à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (équation III.1).

Les figures III. 6, 7,8, 9 et 10 montrent la variation de l'énergie totale des composés en fonction du volume dans les deux structures RS et ZB dans les deux phases, magnétique et non magnétique. Les valeurs du paramètre de réseau à l'équilibre, du module de compressibilité et de sa dérivée, des composés $Mg_{1-x}V_xS$ sont illustrées dans le tableau III.3. Nous rappelons, pour les composés ternaires $Mg_{1-x}V_xS$, l'absence dans la littérature de données expérimentales et théoriques qui nous permettent de les comparer à nos résultats.

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume des composés $Mg_{1-x}V_xS$ (pour $x = 0,125, 0,25, 0,50, 0,75, 1$) dans les structures ZB et RS dans les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) ont été calculées pour investiguer dans un premier temps la structure atomique la plus stable (RS ou ZB). Une fois la structure atomique qui convient au mieux aux composés est déterminée, on passe ensuite à l'investigation de la phase magnétique la plus stable dans ces composés.

Les résultats des figures suscitées montrent que les cinq composés ternaires sont stables dans la structure Rock-salt (RS) ferromagnétique (FM).

Tableau III.3 : Paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' , des composés $Mg_{1-x}V_xS$ dans les deux structures RS et ZB.

Structure	Composé	$a_0(\text{Å})$	B(GPa)		B'
		Nos résultats	Autres résultats	Nos résultats	Nos résultats
Structure RS					
	$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	5.162		81.453	4.162
	$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	5.140		85.747	3.981
	$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	5.089		83.514	3.777
	$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	5.007		87.826	4.335
	VS	4.874		65.710	6.530
Structure ZB					
	$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	5.616		59.203	4.183
	$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	5.609		61.608	4.232
	$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	5.537		69.772	3.977
	$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	5.443		58.820	4.032
	VS	5.310	5.310 [21]	87.555	3.102

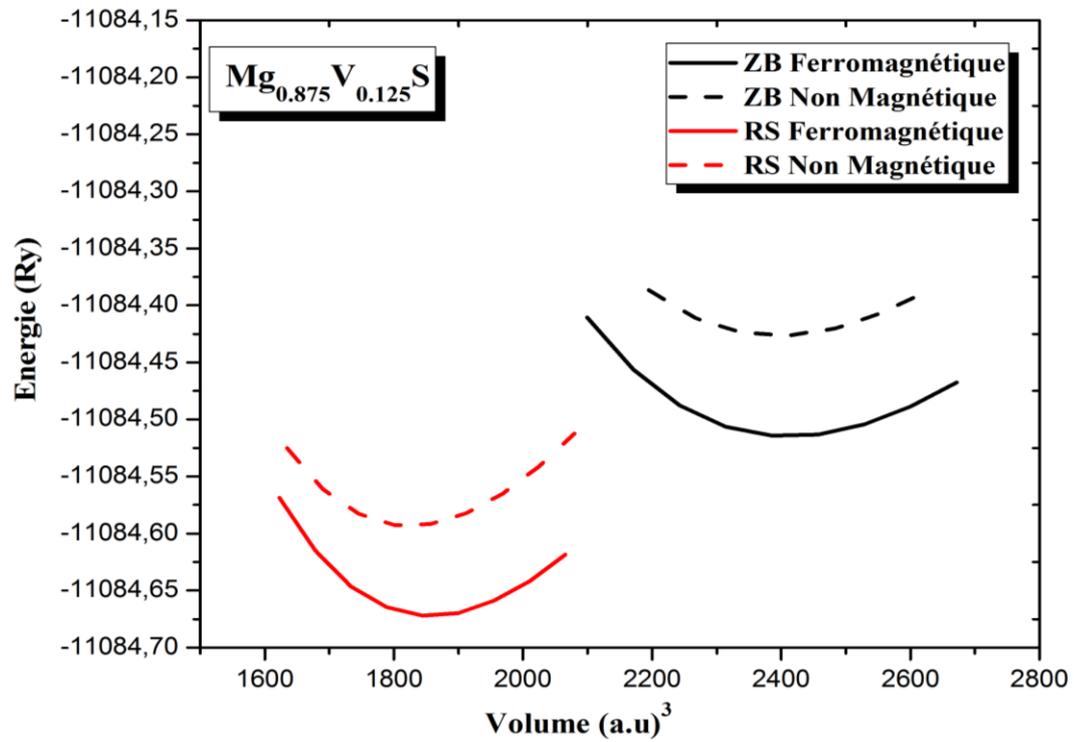


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.875}V_{0.125}S$ dans les deux structures RS et ZB et dans les deux phases, non magnétique et ferromagnétique.

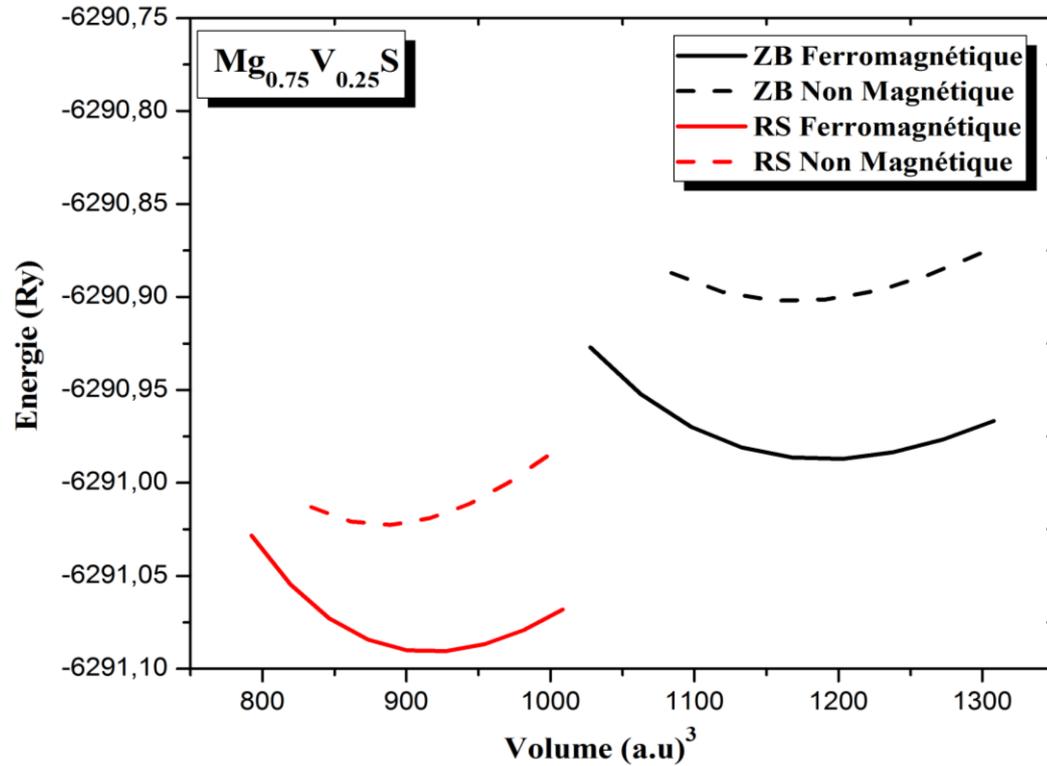


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.75}V_{0.25}S$ dans les deux structures RS et ZB et dans les deux phases, non magnétique et ferromagnétique.

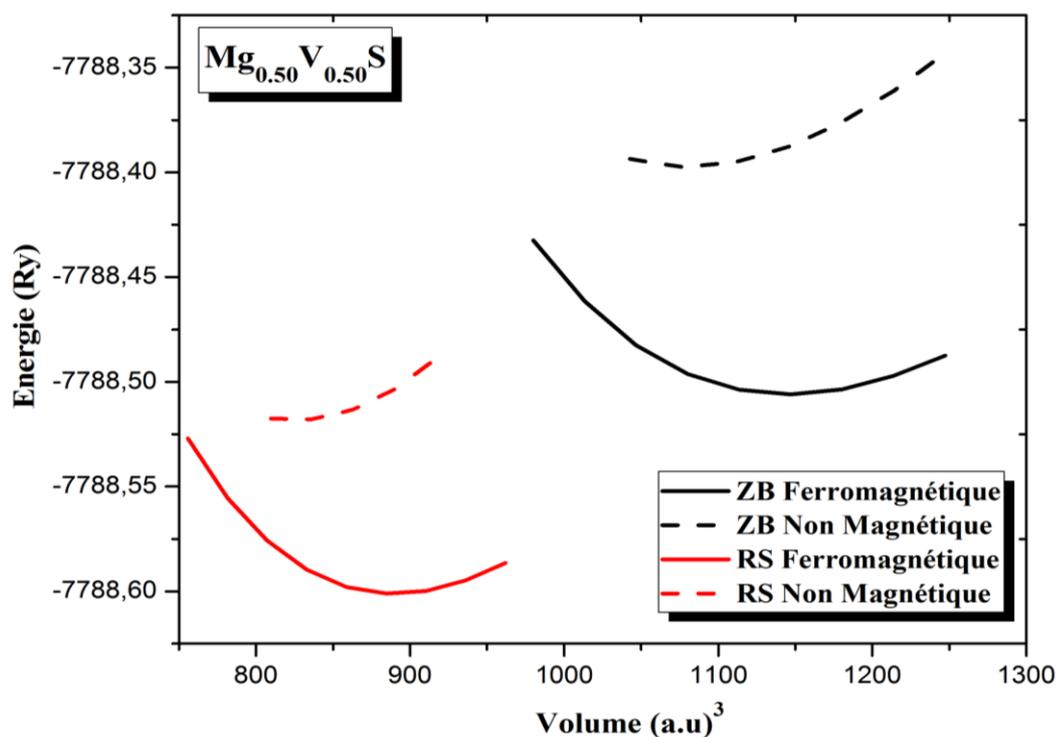


Figure III.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.50}V_{0.50}S$ dans les deux structures RS et ZB et dans les deux phases, non magnétique et ferromagnétique.

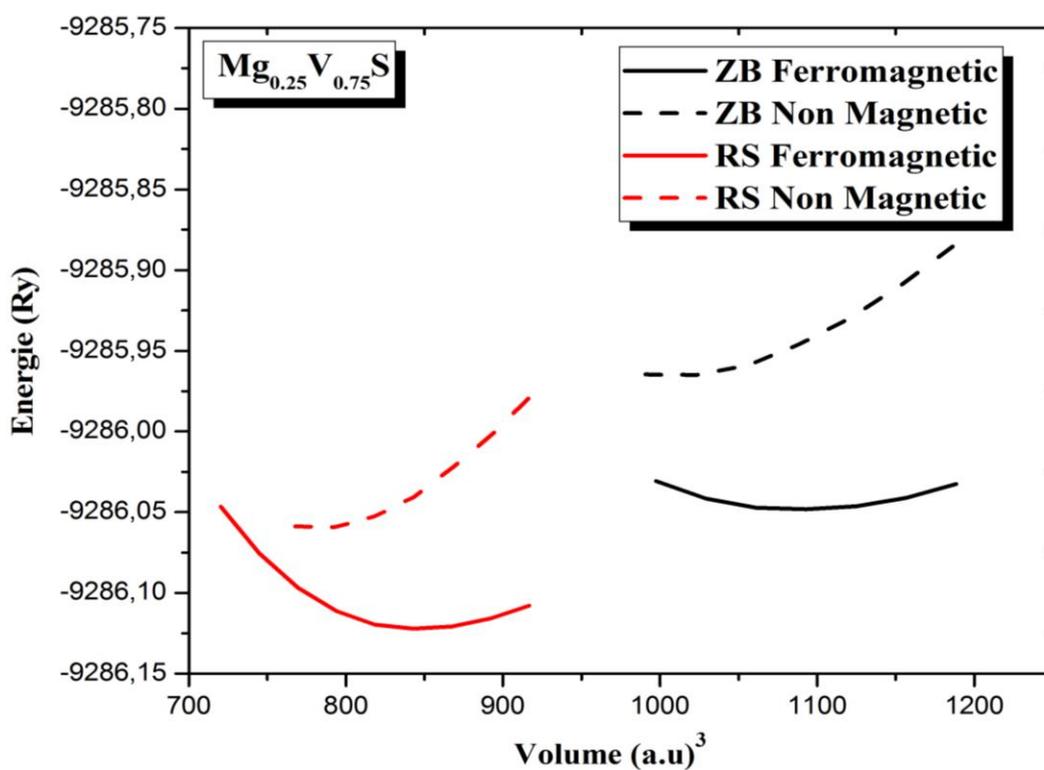


Figure III.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ dans les deux structures RS et ZB et dans les deux phases non magnétique et ferromagnétique.

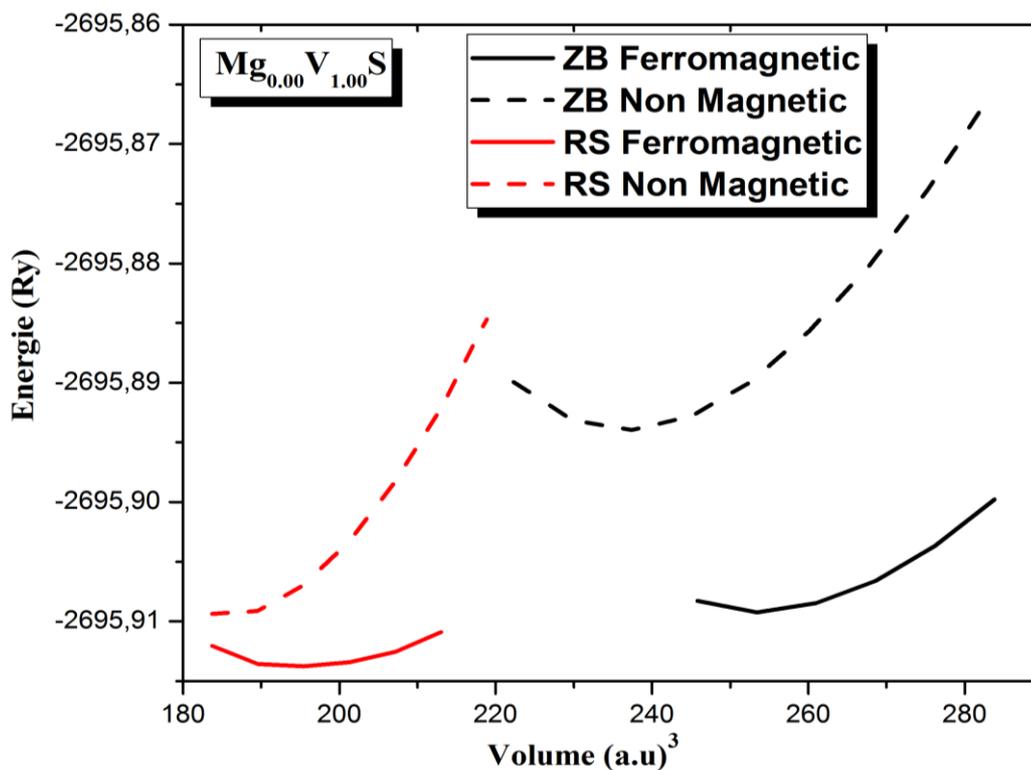


Figure III.10 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{1.00}V_{1.00}$ dans les deux structures RS et ZB et dans les deux phases non magnétique et ferromagnétique.

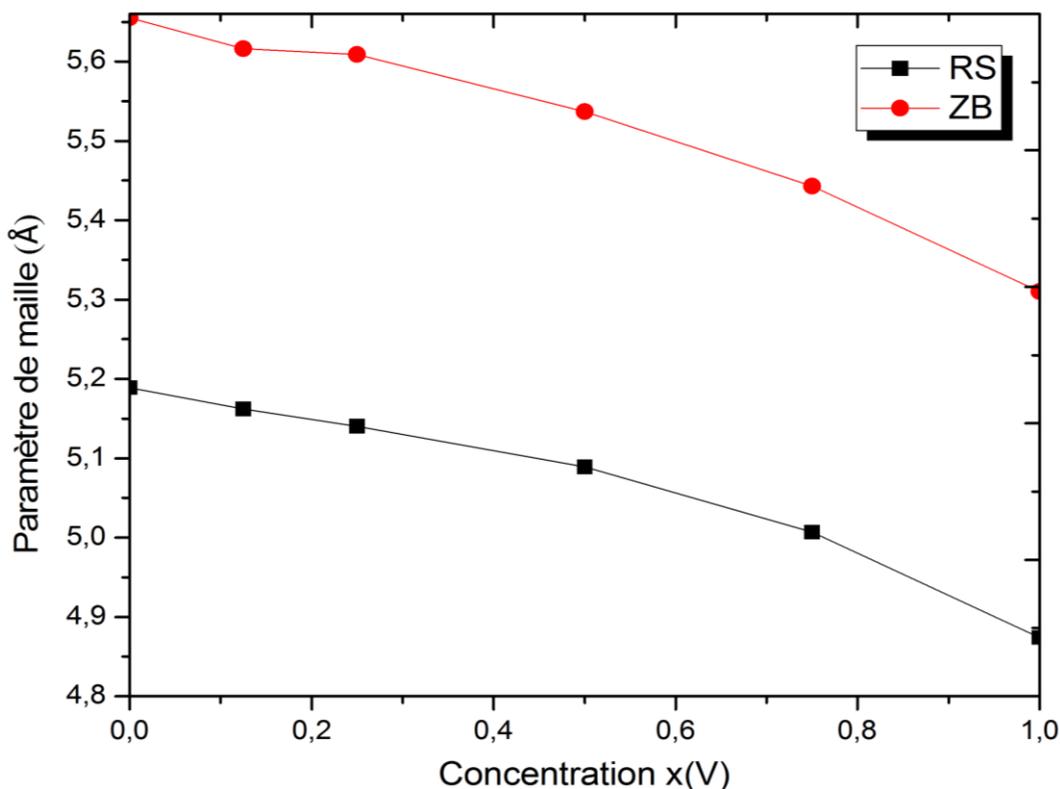


Figure III.11 : Variation du paramètre de réseau dans les composés $Mg_{1-x}V_xS$ en fonction de la concentration 'x' de V dans les deux structures RS et ZB.

III.2.3 Propriétés électroniques

III.2.3.a Structure de bande d'énergie

L'introduction du vanadium dans la matrice du semi-conducteur MgS provoque une modification de la structure de ses bandes d'énergie, car cet élément donne naissance à des interactions magnétiques. Le changement produit est observé sur le profil général de ces bandes d'énergie.

Les structures des bandes d'énergie polarisées en spin (spin up et spin dn) des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), dans les structures ZB et RS, ont été calculées à partir des valeurs de leurs constantes de réseau, calculées à l'équilibre à l'aide de l'approximation mBJ-LDA le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (BZ). Les résultats sont représentés sur les Figures III.12, III.13, III.14, III.15, III.16, III.17, III.18 et III.19. Le tableau III.4 contient les valeurs calculées des gaps énergétiques (E_g) et des gaps semi-métalliques (G_{HM}) dans les structures Rock-Salt et Zinc-blende.

Dans la structure Rock-Salt (RS), les structures de bande d'énergie des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), pour le cas des spins minoritaires (spin down), montrent l'existence d'une bande d'énergie interdite (gap énergétique) observée entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au point Γ de haute symétrie de la zone Brillouin ; pour le cas des spins majoritaires, on observe un comportement semi-conducteur et le gap énergétique est observée entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au point R- Γ de haute symétrie de la zone Brillouin. Ces résultats confèrent aux composés le caractère semi-conducteurs ferromagnétiques.

Dans la structure Zinc Blende (ZB), on observe un comportement métallique des quatre composés pour le cas des spins majoritaires ; pour le cas des spins minoritaires, les composés sont des semi-conducteurs, excepté le composé riche en vanadium ($x= 0.75$) dont le comportement est métallique. Ces résultats indiquent que les composés dopés avec une concentration de vanadium $x \leq 0.50$ sont des demi-métaux ; par contre, le composé fortement dopé au vanadium ($x=0.75$), est un métal.

La valeur du gap énergétique (E_g), définie comme étant la différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, est extraite des courbes de bandes d'énergie, polarisées en spin.

Ainsi, pour le cas des spins minoritaires, on peut calculer la valeur de E_g pour les composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans les deux structures RS et ZB, sauf pour le composé de $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ dans la structure ZB, du fait que c'est un métal.

Nous avons aussi calculé le gap semi-métallique G_{HM} qui est défini comme étant la valeur la plus petite choisie entre les deux valeurs $\Delta E_1 = E_{MIN}^{BC} - E_F$ et $\Delta E_2 = E_F - E_{MAX}^{BV}$ où E_{MIN}^{BC} et E_{MAX}^{BV} sont respectivement le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [22,23] et E_F est le niveau de Fermi.

Dans notre cas, le gap demi-métallique (G_{HM}) de tous les composés est observé dans le canal des spins minoritaires, entre le minimum de la bande de conduction (CBM) et le niveau de Fermi (E_F). Les valeurs de E_g et de G_{HM} sont données dans le tableau III.4.

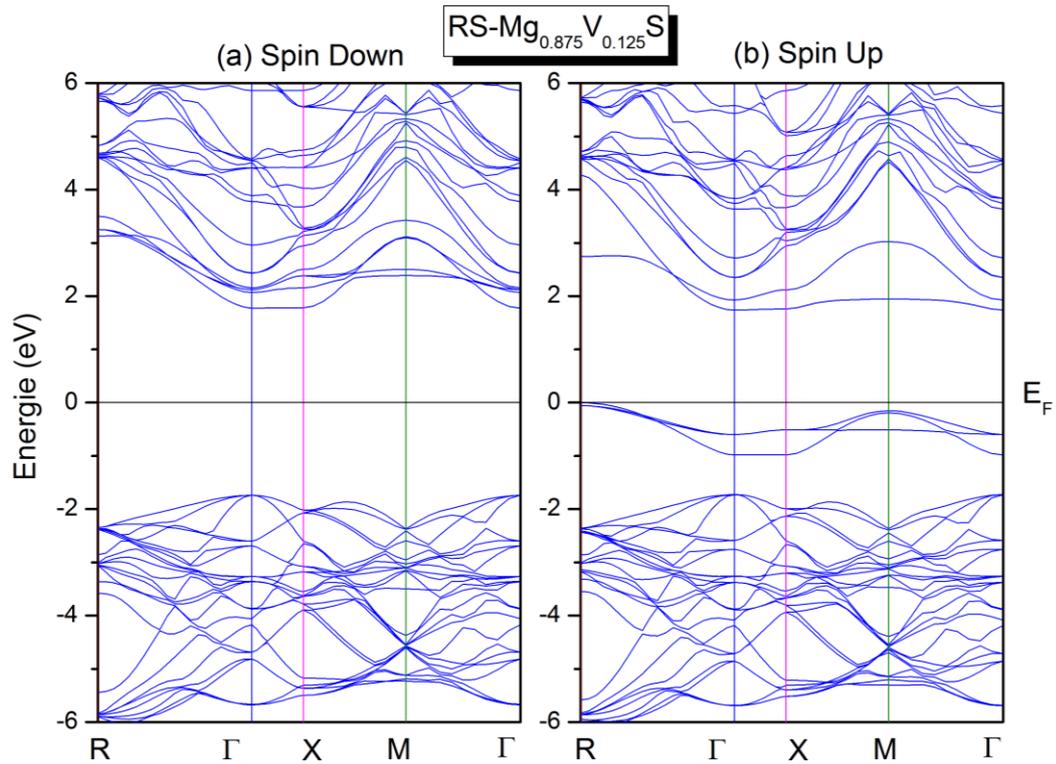
Dans les deux structures RS et ZB, la valeur de E_g des différents composés semi-métalliques diminue avec l'augmentation du taux du vanadium. Le rétrécissement de la bande interdite, au point Γ , est observé à travers le rapprochement entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi au fur et à mesure que le pourcentage du dopant augmente, ceci est plus marqué dans la structure RS que dans la structure ZB.

Concernant la valeur de G_{HM} , on note également son rétrécissement avec l'augmentation du taux de V ; la plus grande valeur $G_{HM} = 0.892$ eV est obtenue pour le composé le moins concentré en vanadium $Mg_{0.875}V_{0.125}S$ dans la structure ZB faisant de lui le favori dans la série des composés étudiés du point de vue application dans le domaine de la spintronique [24].

Tableau III.4 : Valeurs calculées du gap énergétique E_g (eV), et du gap semi-métallique G_{HM} (eV), des composés $Mg_{1-x}V_xS$ dans les deux structures Rock salt (RS) et Zinc blend (ZB).

Composé	E_g (eV)	G_{HM} (eV)	Type de matériau
Structure RS			
MgS	4.010	-	S
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	3.514	-	MS
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	3.370	-	MS
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	2.550	-	MS
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	2.160	-	MS
Structure ZB			
MgS	5.130	-	S
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	4.844	0.892	HM
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	4.622	0.876	HM
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	4.581	0.610	HM

La dernière colonne montre le type des matériaux : S : Semi-conducteurs, MS : magnétique Semi-conducteurs, HM : (half-metal) demi -métal, M : métal dans les deux directions de spin.

**Figure III.12** : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.875}V_{0.125}S$ dans la structure RS :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

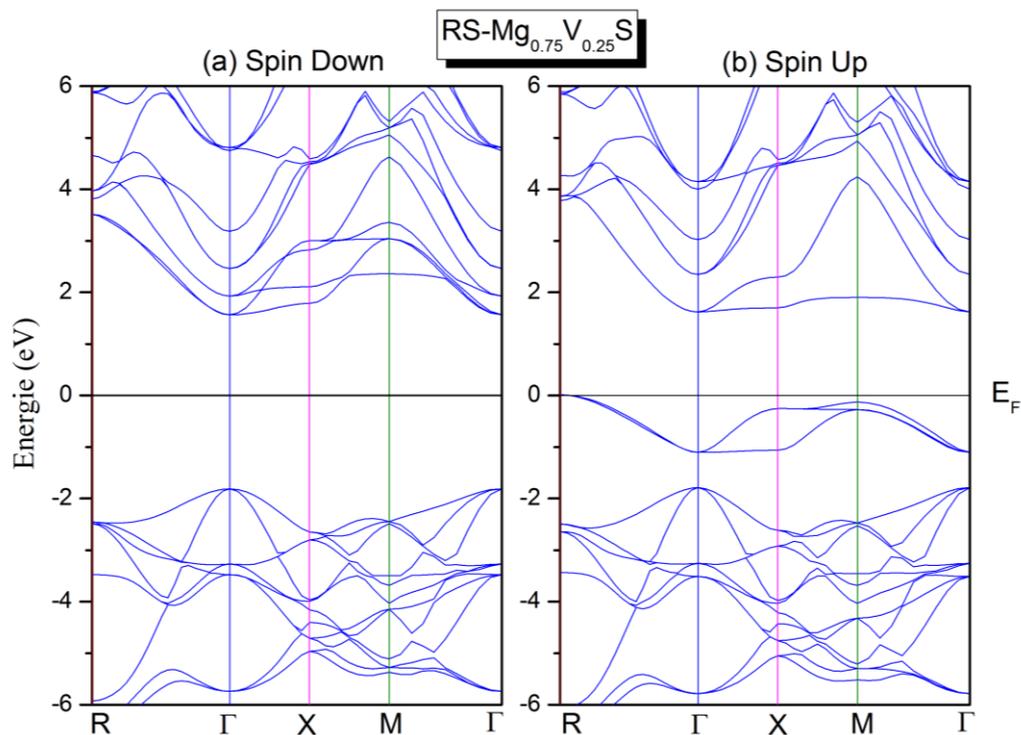


Figure III.13 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.75}V_{0.25}S$ dans la structure RS :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

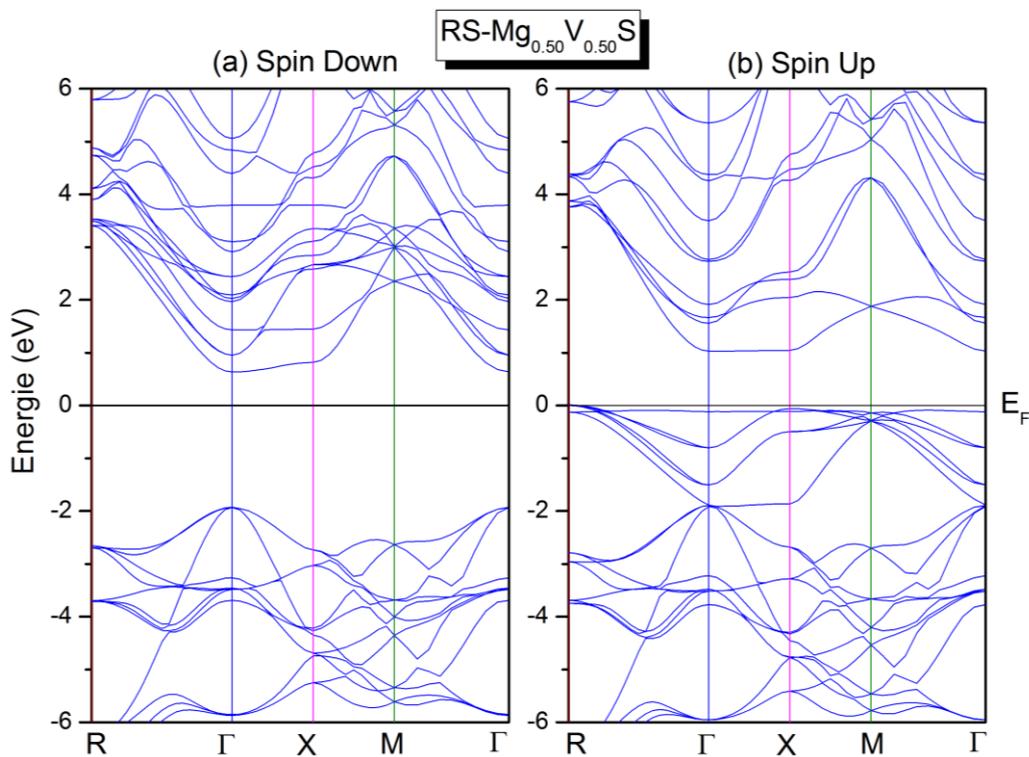


Figure III.14 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.50}V_{0.50}S$ dans la structure RS :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

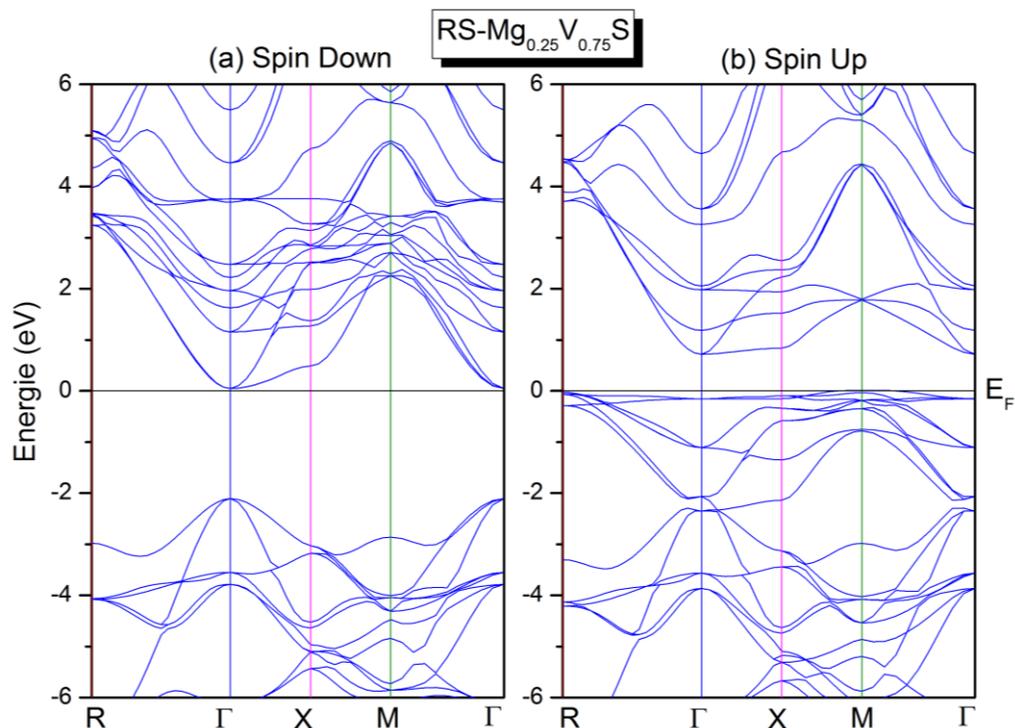


Figure III.15 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ dans la structure RS :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

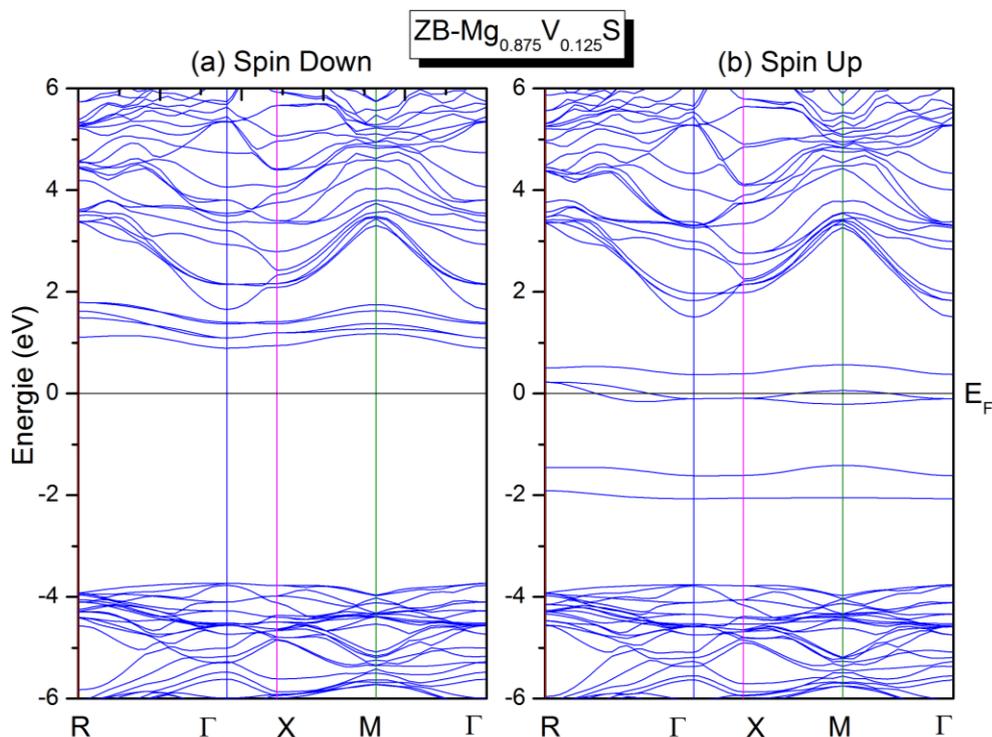


Figure III.16 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.875}V_{0.125}S$ dans la structure ZB :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

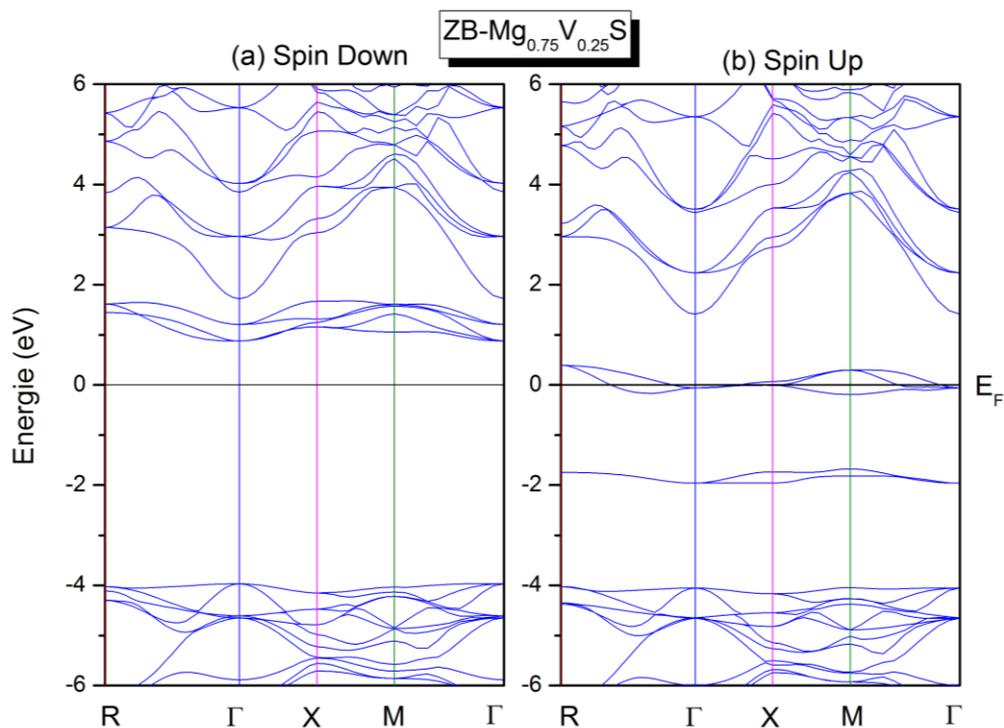


Figure III.17 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.75}V_{0.25}S$ dans la structure ZB :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

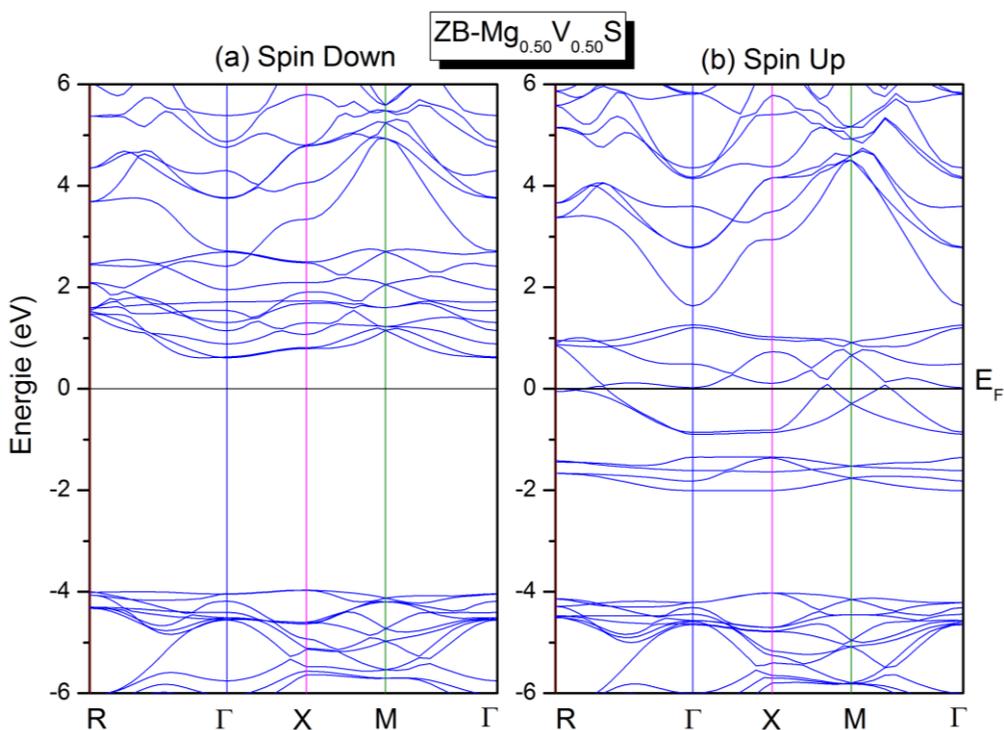


Figure III.18 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.50}V_{0.50}S$ dans la structure ZB :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

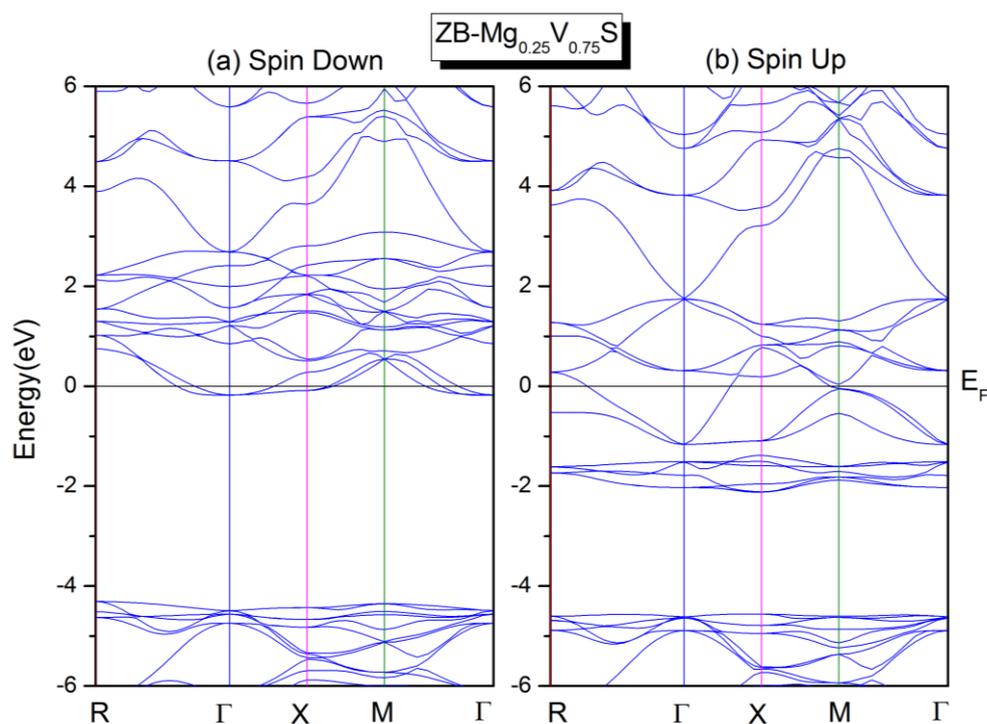


Figure III.19 : Structures de bandes polarisées en spin de $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ dans la structure ZB :

(a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up).

Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale).

III.2.3.b Densité d'états électroniques

L'étude de la structure des bandes électronique des composés ferromagnétiques $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0,125, 0,25, 0,50, 0,75$), dans les deux structures RS et ZB, est suivie par l'analyse des courbes des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour décrire qualitativement et quantitativement les contributions atomiques aux différents états électroniques des bandes. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.20, III.21, III.22, III.23, III.24, III.25, III.26 et III.27.

Les états non symétriques sont désignés sur les courbes TDOS par (Up) et (Dn). Leur origine est due à la forte hybridation p-d entre les états 3p (S) et 3d (V) au niveau de Fermi (E_F), observée pour le cas des spins majoritaires (Up).

Dans la structure RS, l'hybridation est observée en haut de bande de valence, elle implique les états situés en dessous de E_F . Dans la structure ZB, l'hybridation implique les états situés au niveau de Fermi conférant la nature métallique aux composés $Mg_{1-x}V_xS$. Pour les spins minoritaires (Dn), les courbes TDOS sont marquées par un pallier de taille variable dépendant de la concentration de V dans les composés et témoignant de l'absence d'états

électroniques. Ce palier est situé de part et d'autre le niveau de Fermi dans tous les composés à l'exception du composé le plus riche en vanadium ($x= 0.75$) cristallisant dans la structure ZB.

En résumé, nous pouvons dire que dans la structure ZB, les composés ($x= 0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75) possèdent le caractère ferromagnétique semi-métallique avec une polarisation de spin de 100% à E_F et que dans la structure RS, ils sont semi-conducteurs ferromagnétiques à l'exception du composé riche en vanadium dans la structure RS qui montre un comportement métallique justifié par la présence d'états électroniques au niveau de Fermi, pour les spins minoritaires et pour les spins majoritaires.

Le cation V^{2+} a la configuration électronique de l'argon $[Ar] 3d^3$. Il contribue par deux électrons dans la bande de valence du semi-conducteur hôte, qui contient les états 3p de S conformément à la théorie du champ cristallin et à la règle de Hund. Pour chaque concentration de V, les courbes PDOS montrent que les états 3d (V), cinq fois dégénérés, sont divisés en deux parties: les niveaux t_{2g} trois fois dégénérés de basse énergie 3d (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}) et les niveaux e_g de haute énergie deux fois dégénérés de symétrie ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$).

Cela est dû à l'effet du champ cristallin octaédrique formé par les ligands (S) environnants dans la structure RS où la configuration de valence de l'ion vanadium est $V^{2+} (4s^0 3d^3 - t_{2g}^3 e_g^0)$ ayant trois électrons up répartis sur les niveaux t_{2g}^3 (V) et e_g^0 (V).

Alors que dans la structure ZB, où l'énergie des états 3d- e_g est inférieure à l'énergie des états 3d t_{2g} , la configuration de valence de l'ion vanadium est $3d^3$, ayant trois électrons up, distribués comme suit: deux électrons dans le niveau e_g^2 (V) et un électron dans le niveau t_{2g}^1 (V). L'éclatement du niveau V-3d est due au champ cristallin tétraédrique, formé par l'environnant de l'ion S, laissant les autres états de spin minoritaires vides. Il explique l'origine de la contribution principale à la valeur calculée du moment magnétique total.

Les états électroniques observés dans la bande de valence du composé $Mg_{0.75}V_{0.25}S$ au voisinage de E_F , pour les deux structures RS et ZB, proviennent principalement des états t_{2g} (V) avec une très faible contribution des états 3p-S ; par contre, le bas de la bande de conduction est peuplé par les états t_{2g} (V) et 3p (S). Il est à noter également que dans la structure RS, l'hybridation entre les états 3p (S) et e_g (V) est extrêmement réduite. Il est connu que les états 3d (V) partiellement occupés sont à l'origine du ferromagnétisme créé dans ce type de composés.

Dans la bande de valence de la structure RS (ZB), les états électroniques sont répartis dans les intervalles d'énergie suivants : $-6,45$ ($-6,43$) eV à $-1,74$ ($-3,67$) eV pour $Mg_{0,875}V_{0,125}S$, $-6,62$ ($-6,46$) eV à $-1,76$ ($-3,67$) eV pour $Mg_{0,75}V_{0,25}S$, $-6,85$ ($-6,51$) eV à $-1,90$ ($-4,06$) eV pour $Mg_{0,50}V_{0,50}S$ et $-6,93$ ($-6,86$) eV à $-1,92$ ($-4,47$) eV pour $Mg_{0,25}V_{0,75}S$.

Pour la région correspondant au haut de la bande de conduction dans les composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($X = 0,125, 0,25, 0,5$ et $0,75$) jusqu'à: $1,68$ ($1,77$) eV, $1,57$ ($2,15$) eV, $0,99$ ($2,77$) eV et $0,92$ ($3,00$) eV, pour les deux structures RS (ZB) respectivement, les courbes DOS sont constituées principalement par les états 3p-S et 3s-Mg avec une contribution de V-3d. Au bas de la bande de valence, ce sont les états 3s-S qui dominent.

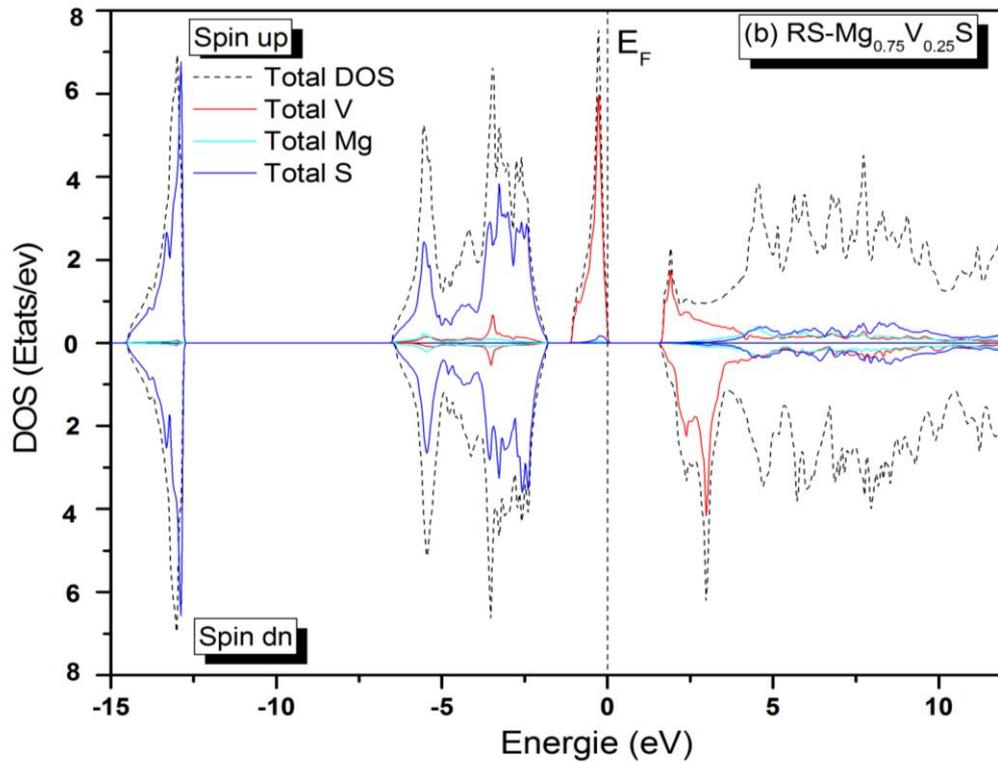
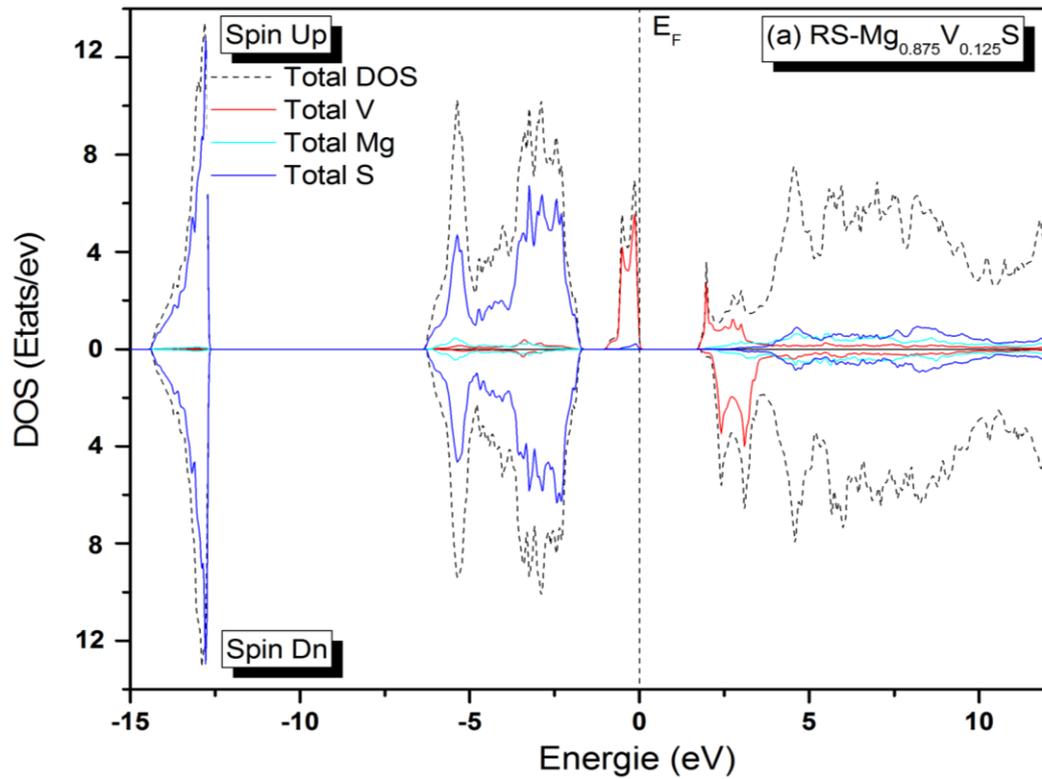


Figure III.20 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (a) 0.125, (b) 0.25 dans la structure Rock-Salt.

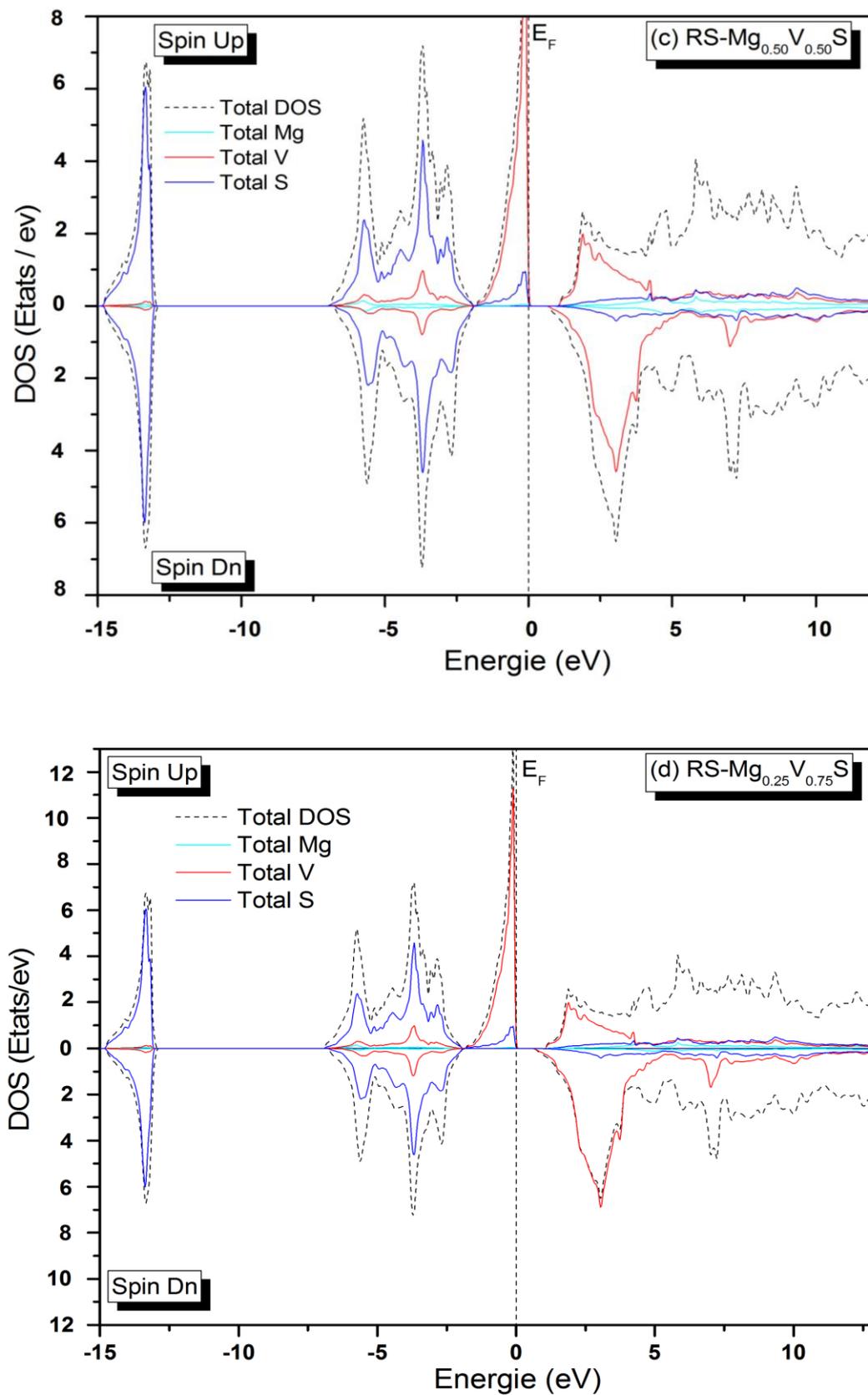


Figure III.21 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour x = (c) 0.50 et (d) 0.75 dans la structure Rock-Salt.

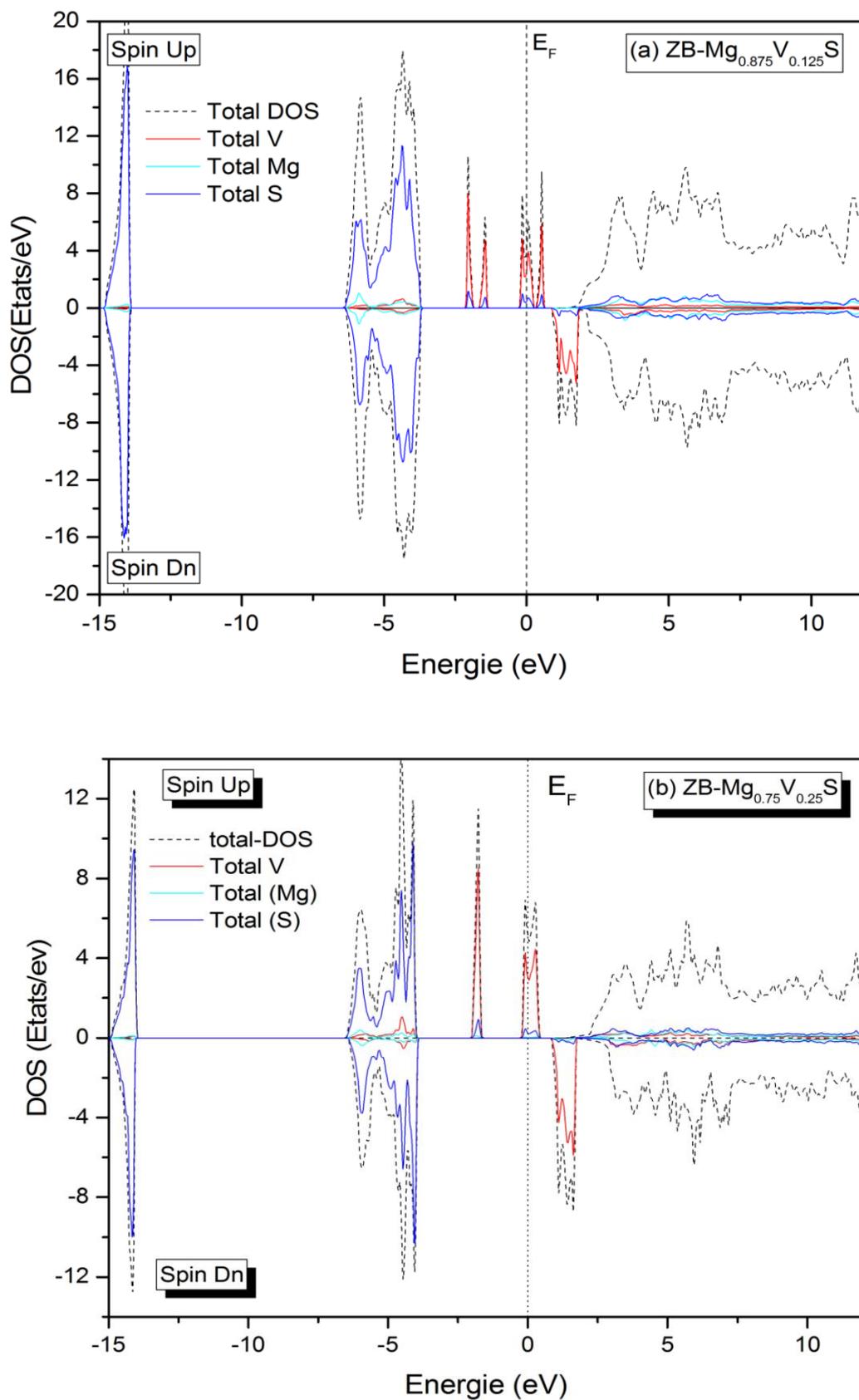


Figure III.22 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x = (a) 0.125, (b) 0.25$ dans la structure Zinc blend.

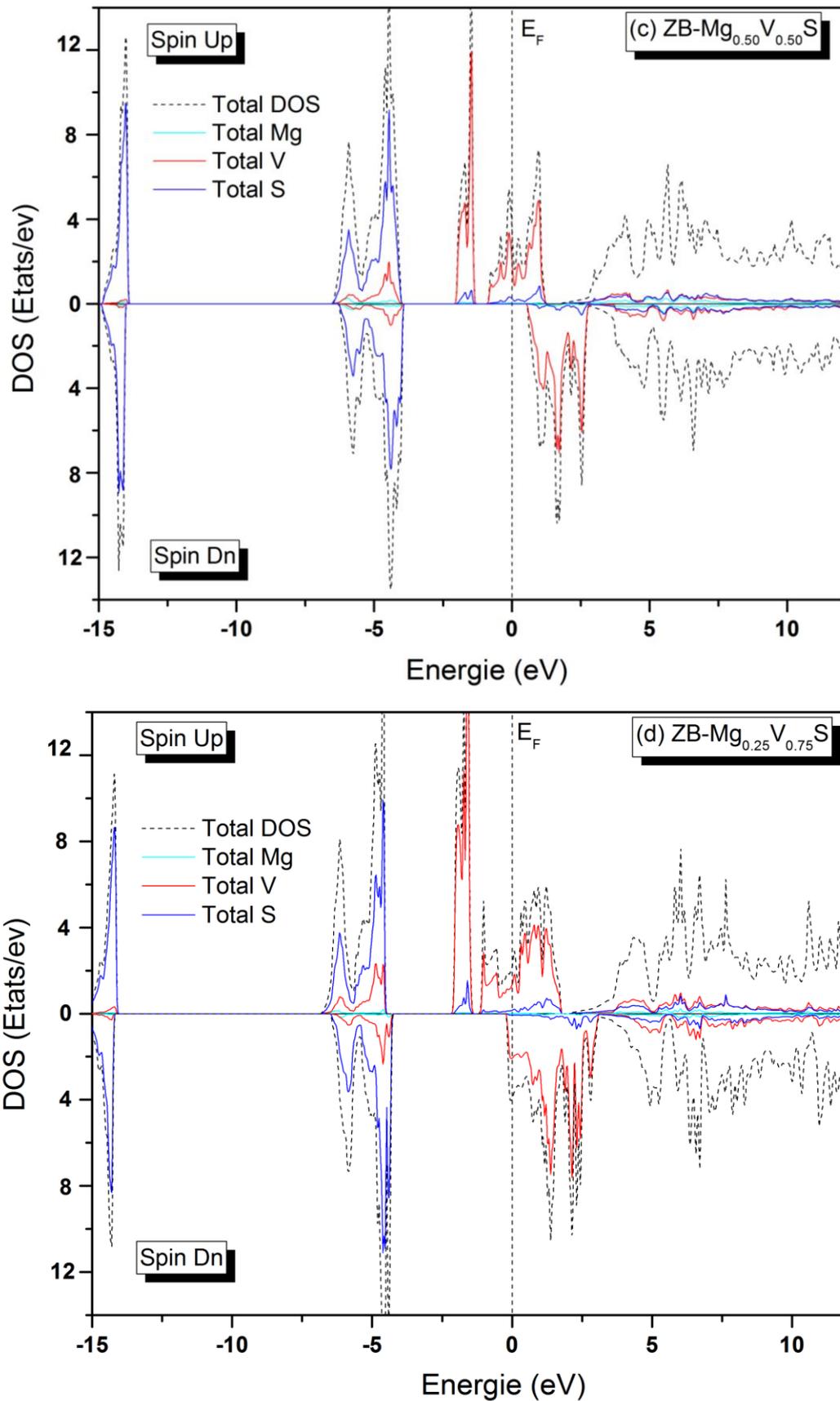


Figure III.23 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (c) 0.50 et (d) 0.75 dans la structure Zinc blend.

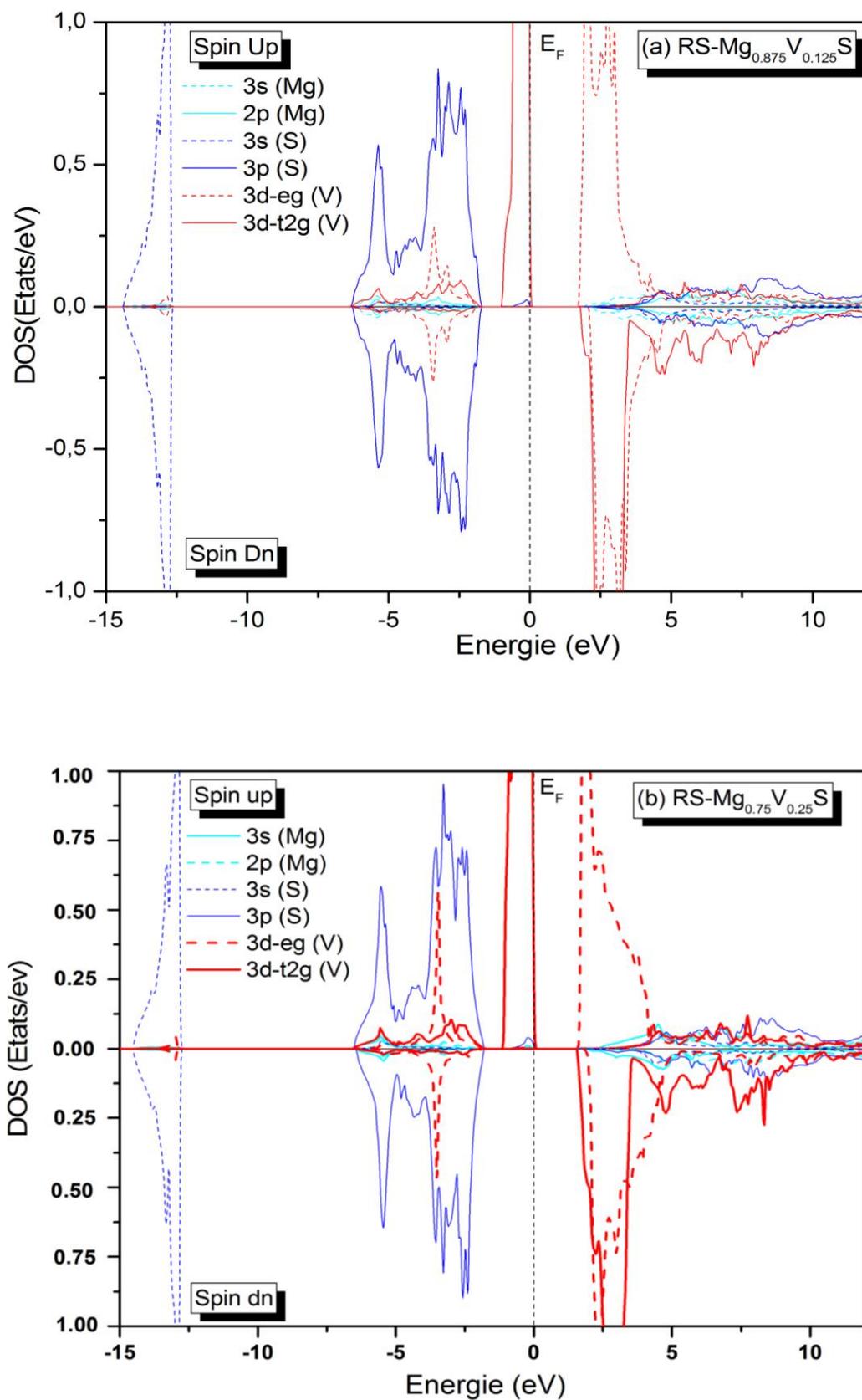


Figure III.24 : Densités d'états électroniques partielles des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (a) 0.125, (b) 0.25 dans la structure Rock-Salt.

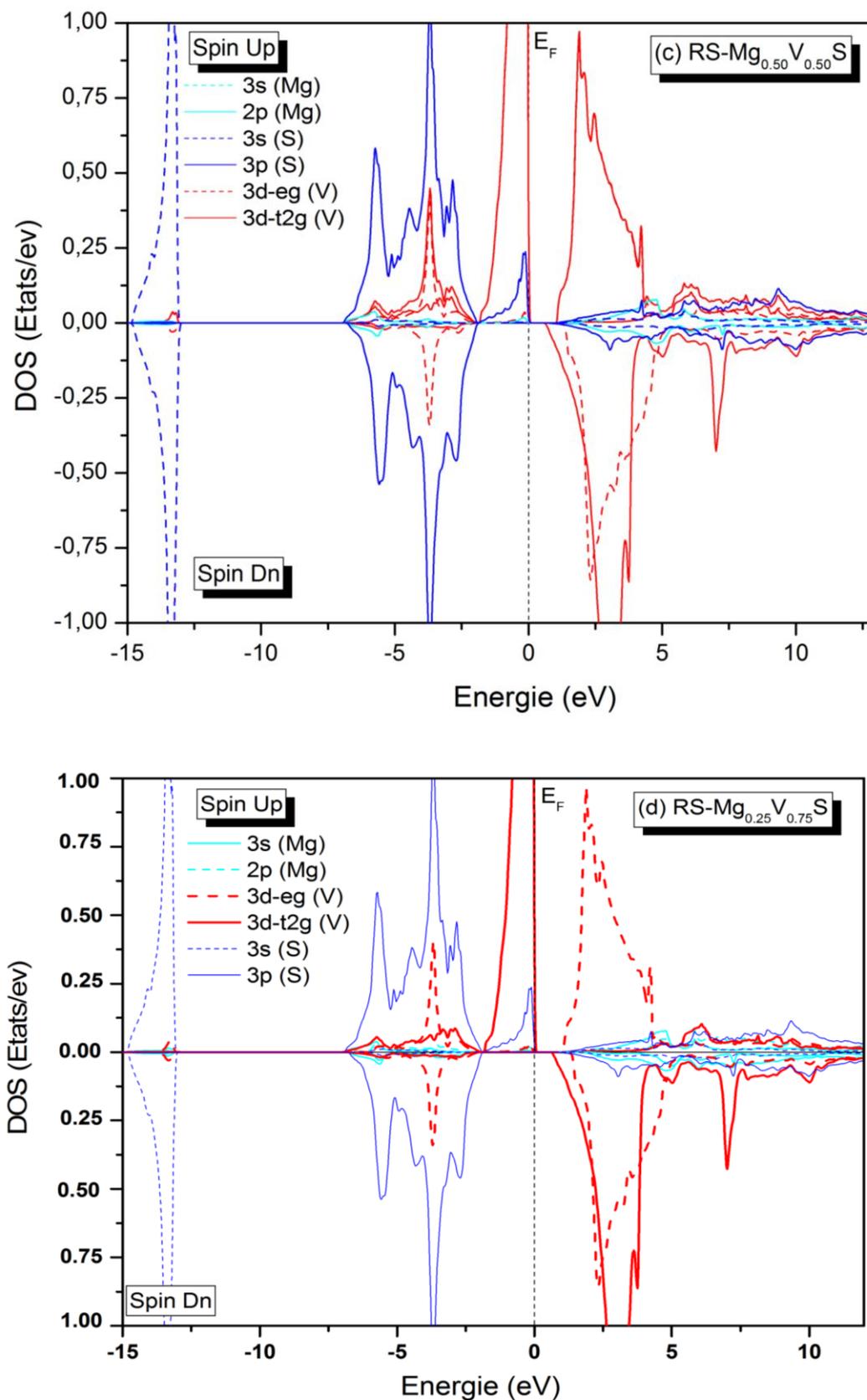


Figure III.25 : Densités d'états électroniques partielles des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (c) 0.50 et (d) 0.75 dans la structure Rock-Salt.

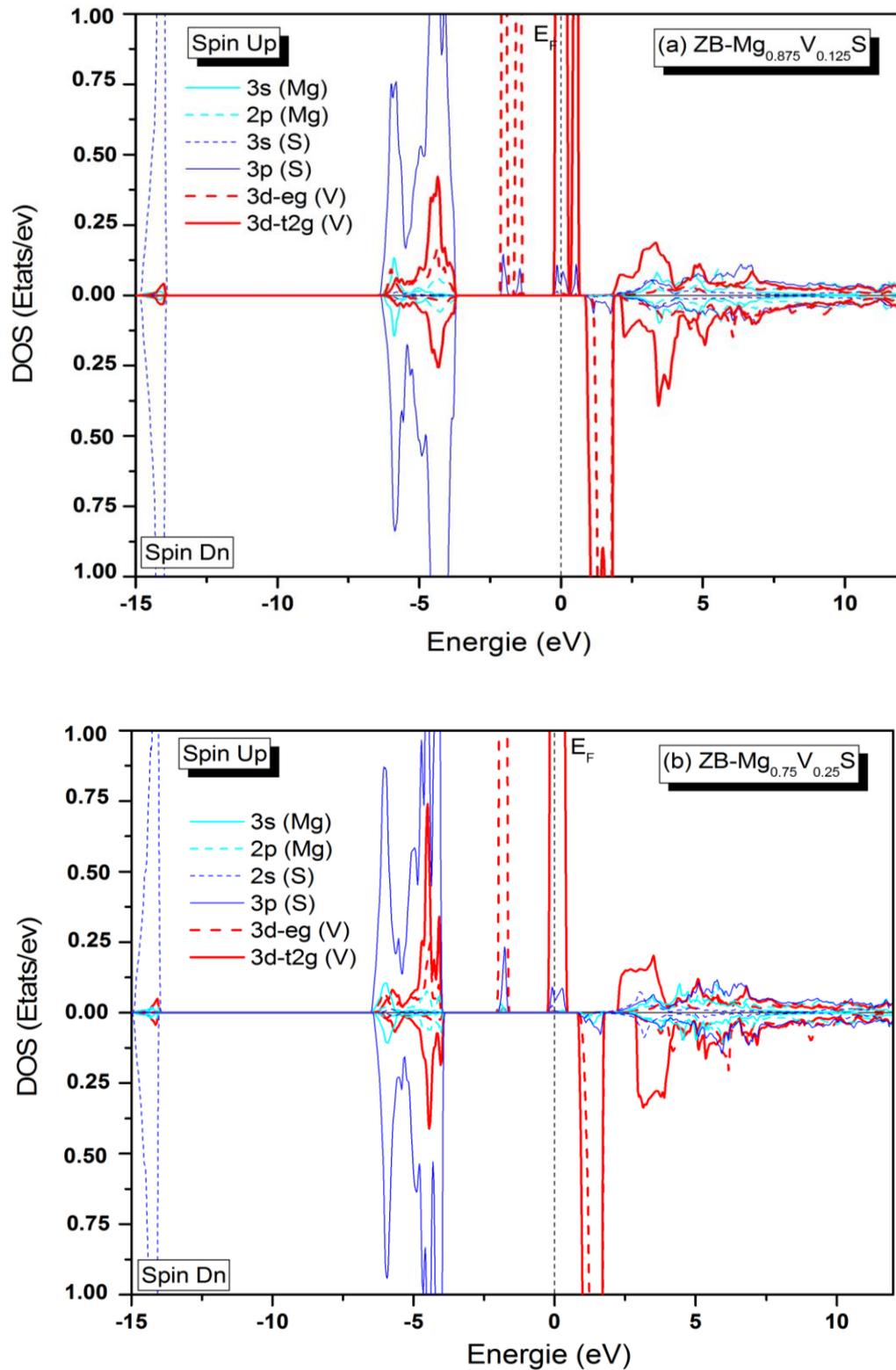


Figure III.26 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (a) 0.125, (b) 0.25 dans la structure Zinc blend.

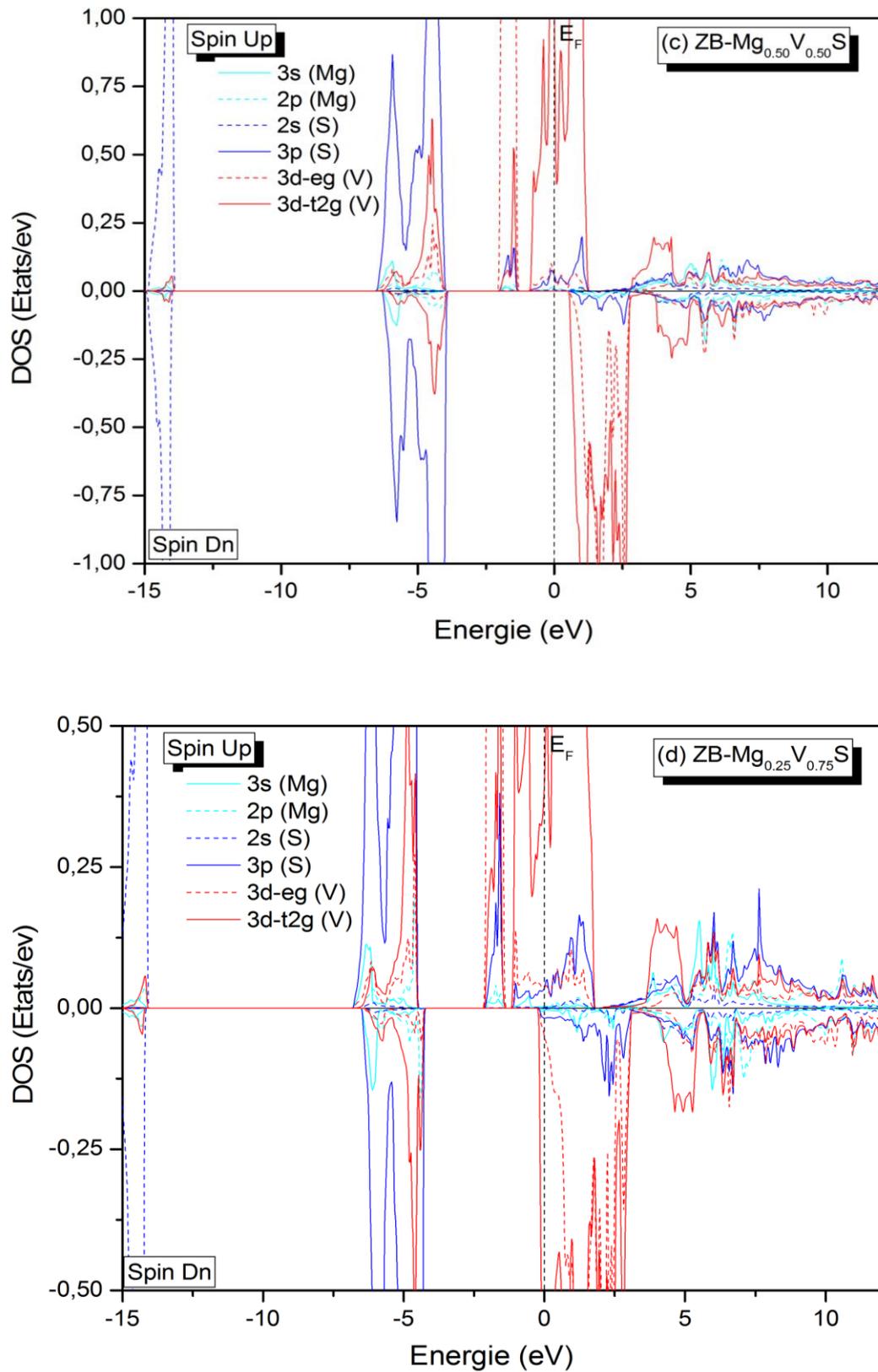


Figure III.27 : Densités d'états électroniques totale et partielle des composés $Mg_{1-x}V_xS$ pour $x =$ (c) 0.50 et (d) 0.75 dans la structure Zinc blend.

III.2.3.c Propriétés magnétiques

✓ Couplage d'échange (Exchange coupling constants)

Les valeurs des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$, sont calculées à partir des équations (III.6) et (III.7). Ces constantes résultent respectivement de l'interaction s-d dans la bande de conduction et de l'interaction p-d dans la bande de valence ; elles sont calculées à partir de la structure de bande d'énergie et des propriétés magnétiques en supposant l'interaction kondo habituelle, en utilisant les deux équations ci-dessous [25] :

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad III.6$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad III.7$$

Où ΔE_v et ΔE_c sont respectivement la séparation des bords des bandes de valence et de conduction, estimées à partir des équations suivantes:

$$\Delta E_c = E_{CBMin}^{\downarrow} - E_{CBMin}^{\uparrow} \quad III.8$$

$$\Delta E_v = E_{CBMax}^{\downarrow} - E_{CBMax}^{\uparrow} \quad III.9$$

x est le pourcentage de V dans le composé et $\langle S \rangle$ est la valeur moyenne de la magnétisation par atome V.

En utilisant l'approximation mBJ-LDA, nous avons calculé les grandeurs ΔE_c , ΔE_v , $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$. Les valeurs sont répertoriées dans le tableau III.5.

On observe une augmentation des valeurs du paramètre $N_{0\beta}$ dans les composés avec l'augmentation du taux du dopant V indiquant leur caractère magnétique ; par contre $N_{0\alpha}$ augmente entre $x=0.125$ et $x=0.25$ puis diminue pour les autres concentrations $x=0.50$ et 0.75 . Les signes négatifs de $N_{0\beta}$ et $N_{0\alpha}$ signifient que le mécanisme de double échange caractérise les composés cristallisant dans la structure RS parce que les interactions s-d et p-d sont parallèles et donnent un caractère ferromagnétique FM.

Dans la structure ZB, les signes négatifs de $N_{0\beta}$ et les signes positifs de $N_{0\alpha}$ indiquent respectivement un couplage d'échange antiferromagnétique entre la bande de valence et les

états 3d de V, et un couplage d'échange ferromagnétique entre la bande de conduction et les états 3d de V.

Tableau III.5 : Valeurs de ΔE_c et ΔE_v (en eV) et de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x=0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans les deux structures Rock Salt et Zinc blend.

Composé	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
Structure RS				
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	-0.037	-1.736	-0.200	-9.260
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	-0.056	-1.825	-0.150	-4.860
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	-0.397	-1.938	-0.530	-2.580
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	-0.667	-2.120	-0.593	-1.884
Structure ZB				
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	1.102	-3.954	5.877	-21.14
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	1.068	-4.359	2.848	-11.62
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	1.468	-4.056	1.195	-5.409
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	0.984	-4.585	0.875	-4.075

✓ Moments magnétiques

Les valeurs des moments magnétiques total et local des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) dans les deux structures RS et ZB sont calculées dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels ; elles sont représentées dans le tableau (III.6).

Il est clair que la valeur du moment magnétique total dans les composés vient en grande majorité de la contribution de l'élément magnétique V par rapport aux autres contributions de Mg et S. Ce moment magnétique est dû aux états électroniques de type 3d non remplis de l'atome magnétique V. Par conséquent, ils paraissent des moments magnétiques locaux et permanents dans ce type de matériaux résultant des interactions d'échange entre les électrons et les trous à proximité des bandes. Dans un champ cristallin, les états 3d de V se divisent en deux composantes t_{2g} et e_g , tandis que les états p ont une symétrie t_{2g} . Les états de même symétrie donnent une forte hybridation de type p-d (entre V-3d et S-p) qui engendre une réduction du moment magnétique de l'élément magnétique V de sa valeur qui est égale à $3 \mu_B$, en faveur des sites atomiques non magnétiques de Mg et S. Les valeurs du moment magnétique de V et S ont des signes opposés dans la structure ZB, ce qui signifie que les états s-p et les états V-3d interagissent anti ferromagnétiquement dans la bande de valence.

Tableau III.6 : Valeurs calculées des moments magnétiques des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x=0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans les deux structures Rock Salt et Zinc blend.

Structure Composé	V(μ_B)	Mg(μ_B)	S(μ_B)	Tot(μ_B)
Structure RS				
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	2.520	0.001	0.016	3.000
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	2.519	0.003	0.019	3.000
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	2.531	0.006	0.040	3.000
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	2.536	0.012	0.051	3.000
Structure ZB				
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	2.344	0.008	-0.003	3.000
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	2.339	0.008	-0.007	3.000
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	2.336	0.017	-0.018	3.000
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	2.070	0.025	-0.009	2.593

III.3 Conclusion

Nous avons présenté une étude du semi-conducteur MgS dopé au vanadium au moyen d'un calcul de premier principe en utilisant le code Wien2k.

Les composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75) sont étudiés dans la phase ferromagnétique dans les structures Rock-salt et Zinc-blend

Les conclusions les plus importantes de ce travail peuvent être présentées comme suit:

1. Les résultats des propriétés structurales obtenus en utilisant l'approximation WC-GGA ont montré que la phase RS est plus stable que la phase ZB dans tous les composés $Mg_{1-x}V_xS$ et que la constante de réseau à l'équilibre des composés diminue avec l'augmentation de la concentration en V.
2. Les propriétés électroniques calculées à l'aide des paramètres de réseau d'équilibre confirment que les composés $Mg_{1-x}V_xS$ dans la structure RS sont tous des semi-conducteurs ; ils sont, par contre, semi-métalliques dans la structure ZB, à l'exception du composé $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ qui est de nature métallique.
3. Les interactions d'échange dans les composés ont fourni des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ de signes opposés confirmant l'existence d'une interaction opposée entre les états de valence et les états de conduction dans la phase ZB. Cependant, dans la phase RS, le signe négatif de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ confirme le mécanisme de double échange induit par les interactions s-d et p-d. Dans tous les composés, nous avons calculé un faible moment magnétique local sur les sites non magnétiques de Mg et de S dû à l'hybridation entre les états V-3d et S-3p.

En matière d'applications dans le domaine de la spintronique, les composés dans la phase ZB sont plus intéressants à cause de leur caractère semi-métallique ; les composés dans la phase RS sont des DMS et peuvent aussi être utilisés dans d'autres applications.

Enfin, nous pouvons conclure que la demi-métallicité est obtenue dans le MgS dopé avec V dans la structure ZB pour les concentrations de V égales à 0.125, 0.25, 0.50 et que dans la structure RS, tous les composés sont des semi-conducteurs magnétiques dilués.

Références de chapitre III :

- [1] A. Lichanot, A. Dargelos, C. Larrie, and R. Orlando, *Solid State Commun.* 90, 189 (1994).
- [2] S. Duman, S. Bagcı, H.M. Tutuncu, and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 73, 205201 (2006).
- [3] 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. Universit, Austria (2014).
- [4] Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [5] S.M. Alay-e-Abbas, S. Nazir, K. Mun Wong, A. Shaukat, and U. Schwingenschlögl, *EPL Europhys. Lett.* 106, 27003(2014).
- [6] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [7] Q. Mahmood, M. Hassan, and N.A. Noor, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 506001 (2016).
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244(1944).
- [9] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, and H. Aourag, *J. Catal. Today* 89, 343 (2004).
- [10] G. Gokoglu, M. Durandurdu, and O. Gulseren, *Comput. Mater. Sci.* 47, 593 (2009).
- [11] G. Kalpana, B. Palanivel, R.M. Thomas, and M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 222, 223 (1996).
- [12] S. Duman, S. Bagcı, H.M. Tutuncu, and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 73, 205201 (2006).
- [13] A. Lichanot, A. Dargelos, C. Larrie, and R. Orlando, *Solid State Commun.* 90, 189 (1994).
- [14] M. Wang, X. Li, M. Gao, H. Pan, and Y. Liu, *J. Alloys Compd.* 603, 158 (2014).
- [15] M.W. Wang, M.C. Phillips, J.F. Swenberg, E.T. Yu, J.O. Mc Caldin, and T.C. McGill, *J. Appl. Phys.* 73, 4660 (1993).
- [16] V. S. Stepanyuk, A. A. Grigorenko, A. A. Katsnelson, O. V. Farberovich, A. Szasz, and V. V. Mikhailin, *Phys. Status Solidi B* 174, 289 1992.
- [17] M.H. Gous, A. Meddour, and Ch. Bourouis, *J. Magn. Magn. Mater.* 422, 271 (2017).
- [18] L. Konczenwicz, P. Bigenwald, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testud, O. Briot, and R.L. Aulombard, *J. Cryst. Growth* 159, 117 (1996).
- [19] K. L. Teo, Y. P. Feng, M. F. Li, T. C. Chong, and J. B. Xia, *Semiconductor science and technology*, 9(4), 349(1994).
- [20] D. Wolverson, , D. M. Bird, C. Bradford, K. A. Prior, and B. C. Cavenett. *Phys. Rev. B*, 64(11), 113203 (2001).

- [21] H. Yahi, A. Meddour, and J. Magn, *Magn. Mater.* 401, 116 (2016).
- [22] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, and L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [23] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. S,as,iog~lu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, and J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007).
- [24] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, and A.Tadjer, *J. RSC Adv.* 5, 92328 (2015).
- [25] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 41(2), 208 (1932).

Chapitre IV

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés

$Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X=Te, Se$)

Ce chapitre contient deux parties principales. Dans la première partie, on s'intéresse à l'étude de l'influence du Titane (Ti) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur binaire GeTe. Pour se faire, on étudie les composés de formule générale $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Dans la deuxième partie, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires GeX ($X= Te, Se$), dopés à l'euporium (Eu). Les composés étudiés contiennent une concentration du dopant, fixée à 25%. Dans un premier temps, on étudie les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés, ensuite on s'intéresse au type d'échange qu'ils présentent et enfin on calcul leurs intégrales d'échanges.

IV.1 Etude de la matrice semi-conductrice hôte (GeTe/ GeSe)

IV.1. Détails de calculs

Comme pour l'étude de MgS dopé au Vanadium (Chapitre III), nous avons pour étudier les propriétés structurales et électroniques des binaires GeTe et GeSe, utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein FPLAPW, implémentée dans le code WIEN2K. L'approximation du gradient généralisé développée par Perdew Burk Ernzerhof (PBE-GGA) [1], a été utilisée pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation pour le calcul de la structure électronique et la structure des bandes d'énergie. Cette méthode fournit des résultats très satisfaisants des propriétés structurales des solides à l'état fondamental.

L'étude des composés binaires de chalcogénures de germanium (GeSe et GeTe) est réalisée en les considérant dans la structure Rock-Salt (RS) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N°225), où les atomes Ge et Te (Se) occupent respectivement les positions (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5).

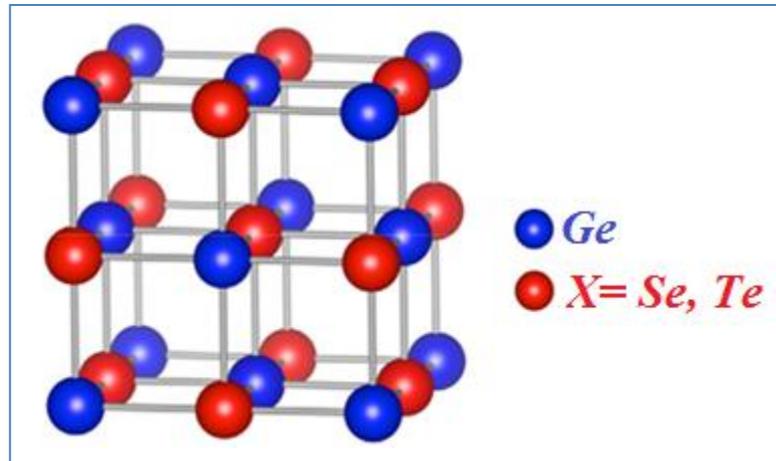


Figure IV.1: Structure Rock salt du composé binaire GeX (X=Te , Se).

Les valeurs du paramètre muffin-tin RMT sont prises égales à 2.1 et 2.2 u.a, pour Ge et Te (Se) respectivement. Le test de convergence $RMT * K_{max}$ est trouvé égal à 7. L'espace utilisé pour effectuer les intégrations sur la première zone de Brillouin (BZ) est défini sur $12*12*12$ mesh. La convergence de la densité de charge G_{max} est fixée à $12 (Ry)^{1/2}$.

Les configurations électroniques des atomes formant nos composées sont les suivantes :
 Ge: $[Ar] 3d^{10}, 3s^2, 4p^2$. Te : $[kr] 3d^{10}, 5s^2, 5p^4$. Se : $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^4$

L'énergie de coupure a été prise égale à -6 Ry. Dans les calculs, les états électronique $3s^2 4p^2$ de [Ge], $5s^2 5p^4$ de [Te] et $4s^2 4p^4$ de [Se] se comportent comme des électrons de valence. Les états électroniques d'énergie inférieure, sont considérés comme des états semi-core et core.

On suppose que l'auto-cohérence est atteinte lorsque la différence d'énergie totale du système est stable à 10^{-4} Ry et lorsque la densité de charge d'électrons converge avec une précision de 0,0001 e entre les deux dernières itérations du champ auto-cohérent. Pour obtenir des résultats corrects, tous les paramètres de calculs ont été soigneusement vérifiés.

IV.1.2 Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les paramètres structuraux des composés binaires GeTe, et GeSe tels que le module de compressibilité, sa dérivée et le paramètre du réseau à l'équilibre, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau a. Pour cela, on utilise l'équation d'état de Birch-Murnaghan définie précédemment (chapitre III).

Après ajustement des résultats obtenus par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires GeTe et GeSe dans la structure rock salt (RS), nous avons tiré les valeurs du paramètre du réseau a, du module de compressibilité B et de sa première dérivée B', elles sont données dans le **Tableau IV.1**. Nous avons aussi rapporté dans ce même tableau les valeurs théoriques [3, 4], et expérimentales [2,5], des composés binaires GeTe et GeSe.

Nous remarquons ainsi, que la valeur du paramètre de maille est légèrement surestimée par rapport à la valeur expérimentale pour le cas de GeTe et elle est légèrement sous-estimée pour le composé GeSe. Ce comportement a également été constaté dans d'autres travaux théoriques [3, 4] et les écarts observés sont dus à l'approximation PBE-GGA.

En général, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres de réseau $a_0(\text{\AA})$, du module de compressibilité B (GPa) et de sa dérivée B' , des composés GeTe et GeSe dans la structure RS.

Composé	$a_0(\text{\AA})$		$B(\text{GPa})$		B'	
	Nos résultats	Valeur Expérimentale	Autres Résultats	Nos résultats	Autres résultats	Nos résultats
GeTe	6.012	6.01 [2]	6.013 [3] 5.91 [4]	48.579	138.92 [4]	4.282
GeSe	5.66	5.73 [5]	5.58 [4]	57.069	88.01 [4]	4.1175

IV.1.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des binaires purs GeTe et GeSe sont disponibles dans la littérature [4-6].

Nos résultats, obtenus à l'issue de l'étude de la structure de bandes d'énergie (**Figure IV.1**), montrent que les deux binaires sont des semi-conducteurs à faible gap direct au point L-L de haute symétrie de la zone de Brillouin ; ce résultat a aussi été trouvé par d'autres auteurs [4].

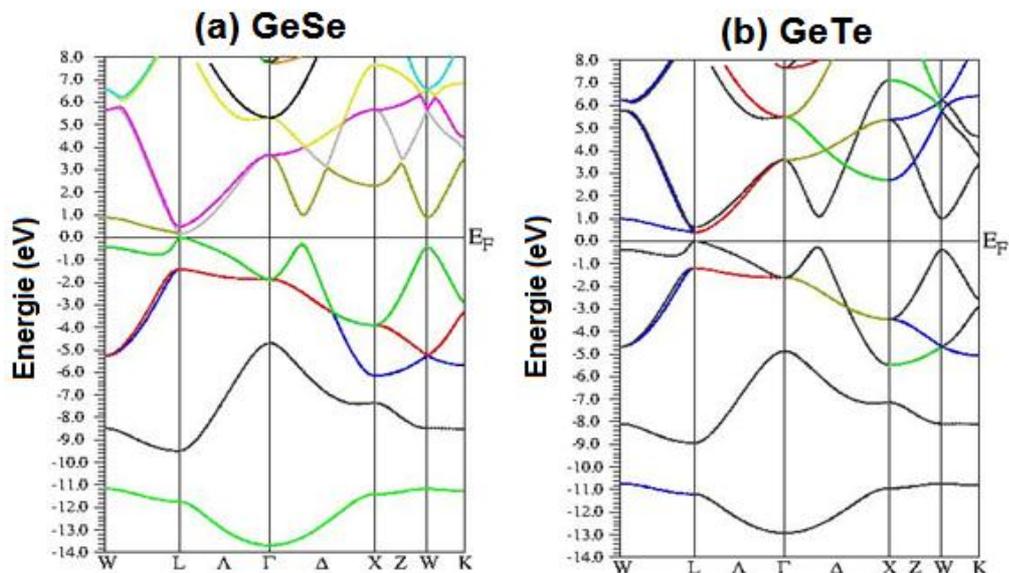


Figure IV.2 : Structures de bande d'énergie des binaires (a) GeSe (b) GeTe dans la structure RS, calculées en utilisant l'approximation PBE-GGA.

La comparaison des valeurs expérimentales du gap énergétique de GeTe et de GeSe [6,5] avec les nôtres (**Tableau IV.2**), fait ressortir un écart non négligeable est généré par l'approximation GGA-PBE [9]; en effet, nos valeurs sont faiblement surestimées. Par contre, nos valeurs sont très proches des valeurs théoriques [4] de la littérature.

Tableau IV.2 : Energie du gap des composés binaire GeTe et GeSe dans la structure Rock salt (RS) en utilisant l'approximation PBE-GGA.

Composé	Gap	Nos résultats	Autres résultats	Expérimentale
GeTe	$E_{g_{L-L}}$	0.36	0.30 [4] 0.46 [3]	0.20 [6]
GeSe	$E_{g_{L-L}}$	0.16	0.48 [4] 0.63 [7]	0.30 [5]

La densité d'états électronique DOS est directement liée à la structure de bandes et permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les courbes des densités d'états totale « TDOS » et partielle « PDOS » de GeTe et GeSe dans la structure RS, calculées par l'approximation GGA-PBE sont respectivement illustrées sur les **figures IV.3 (a et b)**.

Ces figures montrent clairement l'existence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites. La première région est située au-dessus du niveau de Fermi E_F et les deux autres dans la bande de valence. La région la plus profonde de la bande de valence est dominée par deux types d'électrons : les états « s » du tellure (Te) entre -12.50 et -11.00 eV et les états « s » du sélénium (Se) entre -11.50 et -10.50 eV. La région la plus haute de la bande de valence, située entre -9.52 eV et E_F et entre -9.50 eV et E_F , est constituée principalement des états p de Te et de Se respectivement, avec une faible contribution des états s de Ge. Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F (figure IV.3), elle est en grande majorité dominée par les états électroniques Ge- s , Ge- p et Te(Se)- p . Enfin, il ressort clairement des courbes la forte hybridation entre les états s et p de Ge et les états p de Te (Se). Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et, également, aux courtes liaisons.

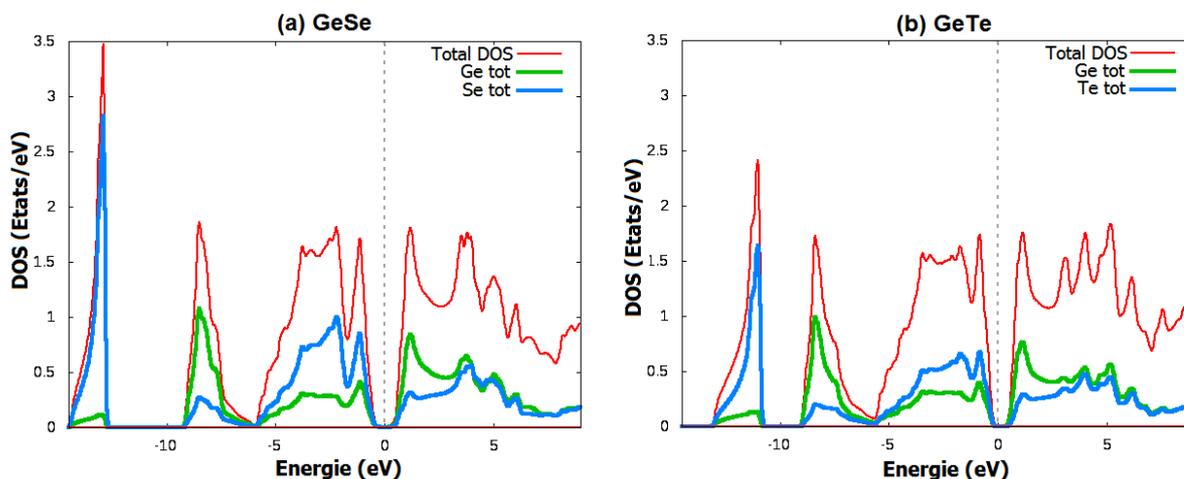


Figure IV.3 : Courbes des densités d'états électroniques totale et partielle :
(a) de GeTe et (b) de GeSe dans la structure RS.

D'après les courbes de structures de bandes, le composé GeTe est un semiconducteur à gap direct de valeur $E_{g_{L-L}} = 0.36$ eV. Une nette différence est observée entre les valeurs calculées et expérimentales qu'on peut expliquer par le fait que la structure de GeTe est, en réalité, une structure rocksalt mais un peu tordue [3,8]. Les résultats rencontrés sont rangés dans le **Tableau IV.2** et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nos résultats s'accordent mieux avec les résultats théoriques [3,7].

IV.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ge_{1-x}Ti_xTe$, $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$.

Dans ce chapitre, après avoir étudié les propriétés structurales et électroniques des composés binaires (GeTe et GeSe), nous allons nous intéresser à l'effet du dopage sur leurs propriétés. Le dopage est effectué par le titane (Ti) qui est un métal de transition et par l'euprium (Eu) qui est une terre rare.

En plus des propriétés structurales et électroniques, nous allons également calculer les propriétés magnétiques des composés ternaires.

IV.2.1 Détails de calculs

Pour étudier les propriétés des binaires GeTe et GeSe dopés avec l'Euprium à 25%, et GeTe dopé avec le titan ($Ge_{1-x}Ti_xTe$, $x= 0.25, 0.50, 0.75, 1$) à différentes concentrations, nous allons utiliser les mêmes conditions de calcul que celles adoptées dans le calcul des propriétés des composés binaires.

Nous avons adopté l'approche de la supercellule (1*1*1) dans la structure Rock-Salt (RS) avec le groupe spatial Pm-3m (N°221) des binaires GeSe et GeTe, pour simuler l'effet du dopage dans le système de 8 atomes.

- ✓ Les composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) (figure IV.4) sont obtenus en remplaçant respectivement un, deux, et trois atomes de Ge par des atomes de Ti. Pour $x = 0,25$ et $0,75$, on obtient un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (N°.221) ; par contre, pour $x = 0.50$, la structure est tétragonale de groupe spatial $P\bar{4}/mmm$ (No. 123)).
- ✓ Les composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$, $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$, sont obtenus en substituant un atome Eu par un atome Ge, en maintenant le taux de Eu constant et égal à 25%.
- ✓ Pour vérifier la stabilité magnétique et pour calculer les intégrales d'échange du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$, nous avons construit des supercellules (2*2*2) de 16 atomes avec un groupe d'espace $P\bar{4}/mmm$ (N°123).

Dans l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons calculé dans un premier temps le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE-GGA) [1] plus la correction de Hubbard (U), développée par le groupe d'Anisimov [10].

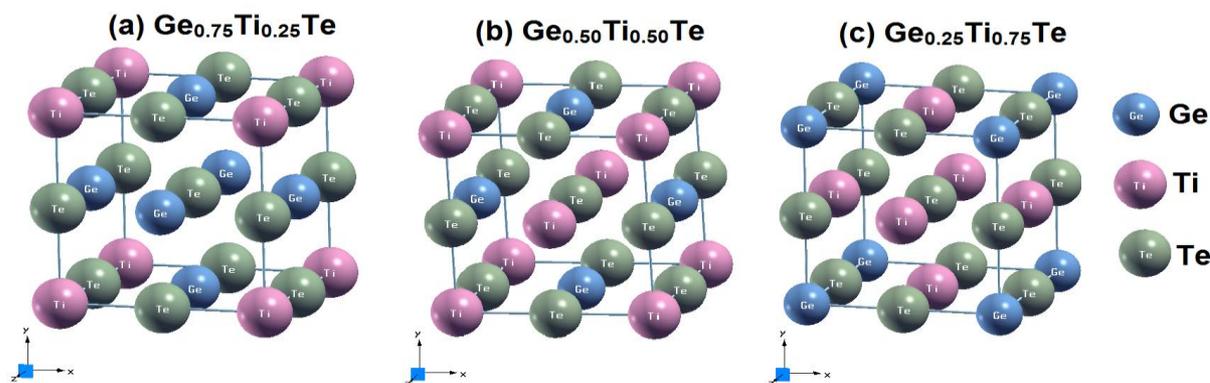


Figure IV.4 : Structure du composé (a) $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$, (b) $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ et (c) $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ dans la structure Rock-Salt.

U est un terme qui intervient dans le potentiel d'interaction coulombien (appelé souvent facteur de Hubbard), et décrit la localisation des électrons d du métal de transition ou des électrons f des terres rares. Cette correction (U) est sollicitée dans le calcul des propriétés électroniques et magnétiques car l'approximation PBE-GGA ne décrit pas exactement l'état

électronique des systèmes formés par des électrons délocalisés «d» ou «f». Lorsqu'on considère l'effet de l'interaction électron-électron sur le site du métal de transition, le paramètre d'Hubbard U est pris en compte.

Les valeurs du paramètre U sont ajustées à 4eV [11] pour les états 3d du Titane (Ti) et 7eV [13] pour les états 4f de l'Europium. Les valeurs muffin-tin RMT sont prises égales à 2.5, 2.2, 2.1, 2.2 et 2.2 u.a, pour Eu, Ti, Ge, Te et Se respectivement. Le test de convergence du paramètre RMT * Kmax est pris égal à 7. L'espace utilisé pour effectuer les intégrations sur la première zone de Brillouin (BZ) est défini sur 12 * 12 * 12 mesh. La densité de convergence de charge Gmax est fixée à 12 (Ry)^{1/2}. L'énergie de coupure est prise égale à -6 Ry.

IV.2.2 Dopage de la matrice hôte GeTe avec Titane (Ti)

IV.2.2.a Propriétés structurales

Dans notre cas, nous considérons que les positions atomiques sont dans le cristal idéal et que la constante de réseau varie linéairement avec l'augmentation de la concentration «x», selon la loi dite de Vegard [13].

$$a_{Ge_{1-x}Ti_xTe} = xa_{TiTe} + (1 - x)a_{GeTe} \quad IV.1$$

$a_{GeTe}=5.99 \text{ \AA}$ [14] et $a_{TiTe}=5.67 \text{ \AA}$ [15] sont respectivement les paramètres de réseaux des composés binaires GeTe et TiTe.

Nous avons effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale (E_{tot}) pour différentes valeurs du paramètre de réseau - a - au voisinage des paramètres obtenus avec la loi de Vegard pour chaque concentration. Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume des composés ternaires dans la structure rock salt (RS) ont été calculées par l'approximation PBE-GGA + U, les résultats de calculs sont représentés sur la **figure IV.5**.

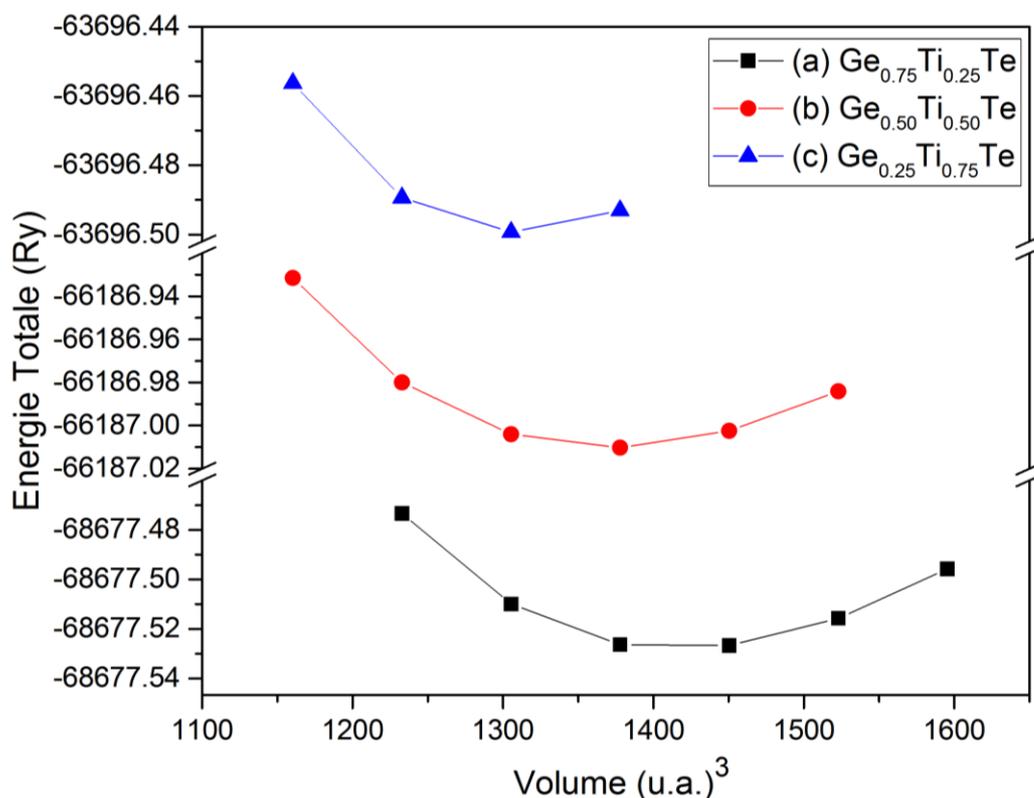


Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$, (b) $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ et (c) $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ dans la structure RS. Les calculs sont effectués par l'approximation PBE-GGA + U.

Nous Rappelons que pour les composés ternaires $Ge_{1-x}Ti_xTe$, aucun résultat expérimental ou théorique n'a été publié pour nous permettre de faire une comparaison avec nos résultats.

Après ajustement, nous avons extrait les valeurs du paramètre du réseau a , du module de compressibilité B et de sa première dérivée B' pour les composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$), les résultats sont répertoriés dans le **Tableau IV.3** avec les résultats obtenus à partir la loi de Végard.

La comparaison des valeurs de la constante de réseau calculées par l'approximation GGA-PBE +U et par la loi de Végard a montré l'existence d'un écart pas trop significatif entre les valeurs fournies par les deux approches, il n'atteint pas 1% au pire des cas. Ces écarts sont les suivants : 0,5%, 0,837% et 0,89% pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$ respectivement.

Tableau IV.3 : Valeurs du paramètre de réseau a_0 (Å), du module de compressibilité B (GPa) et de sa dérivée B' , des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ dans la structure RS. Les calculs sont effectués par l'approximation PBE-GGA + U

$Ge_{1-x}Ti_xTe$	Paramètre de réseau a_0 (Å)			module de compressibilité (GPa)	B'	
	Taux du dopant	Nos résultats	Valeurs expérimentale	Végar	Nos résultats	Nos résultats
0.00		6.012	5.99 [14]	5.99	48.5796	4.2829
0.25		5.94		5.91	52.5121	4.4432
0.50		5.8774		5.8286	53.8055	4.2643
0.75		5.7892		5.7379	57.3041	4.2643
1.00		5.6473		5.6473	40.73	3.69

On remarque une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation du pourcentage du dopant Ti dans les composés.

IV2.2.b Propriétés électroniques

✓ Recherche de la valeur de U

Afin d'obtenir la valeur du paramètre d'Hubbard U, on s'intéresse au calcul du gap énergétique E_g , au moment magnétique total MMT et à densité d'états totale (TDOS) pour le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$ en variant la valeur de U entre 0 et 7.

La valeur exacte de U est extraite des Courbes de E_g et M_{tot} qui sont représentées sur les figures IV6 (a et b). La valeur de U à retenir est $U = 4$, elle correspond à la valeur qui caractérise le pallier (droite), obtenue pour $U > 4$ eV. La valeur entière du moment magnétique (MMT = 2 μ_B) est un indicateur de la demi-métallicité. Le même résultat a été confirmé à partir des courbes DOS (Fig. IV 7); en effet, le caractère de demi-métallicité est observé lorsque les valeurs de U sont supérieures ou égales à 4eV. Par conséquent, $U = 4$ eV est la valeur confirmée et servira au calcul des propriétés électroniques et magnétiques.

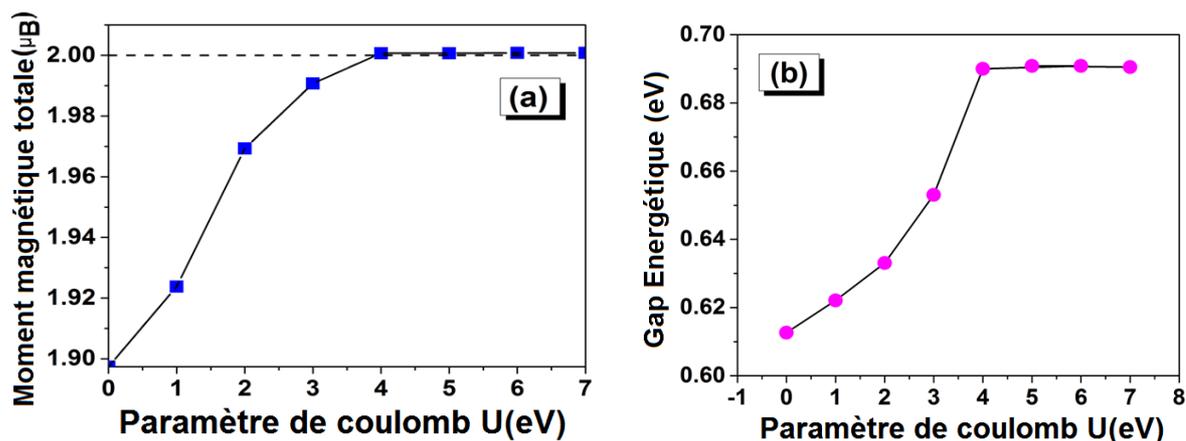


Figure IV.6 : (a et b) Variation du gap énergétique et du moment magnétique total (TMM) en fonction du paramètre d'Hubbard U pour le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$. La ligne horizontale signifie que la valeur de TMM reste constante pour U supérieur ou égal à 4 eV.

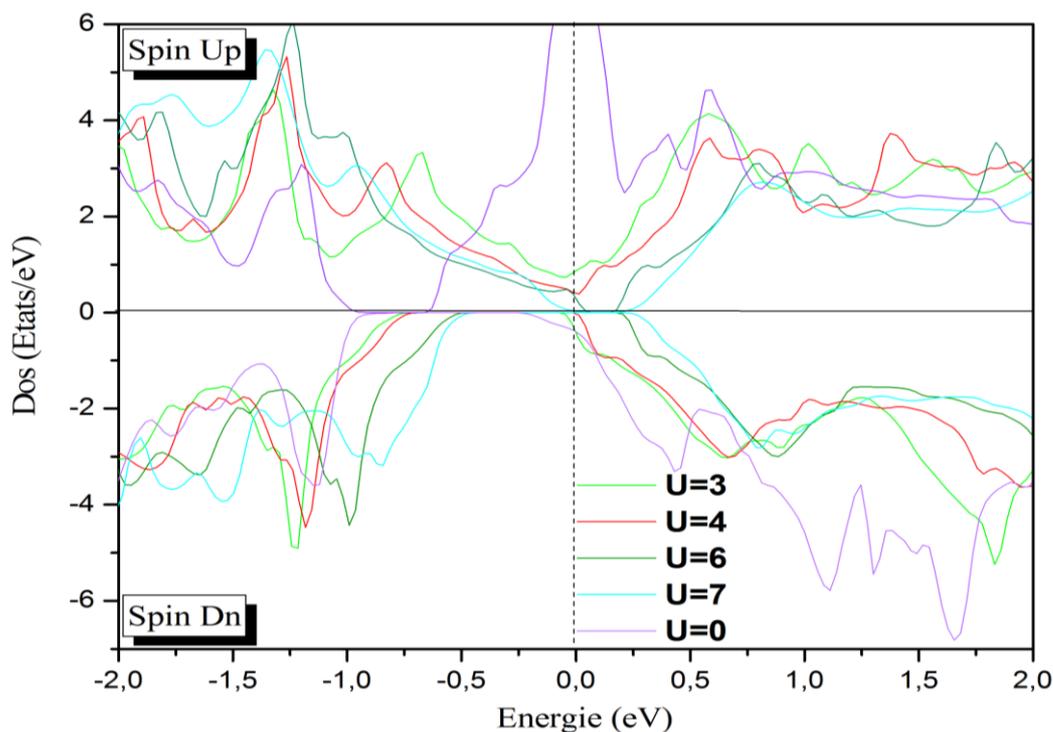


Figure IV.7 : Courbes de densité d'états électronique totale du composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$, calculées en variant U entre 0 et 7 eV. La ligne verticale en pointillés indique le niveau de Fermi.

✓ Structure des bandes d'énergie

Dans les calculs traditionnels de structures de bandes électroniques basés sur l'approximation GGA, il est possible d'obtenir des propriétés électroniques moins précises (densité de charge, structure de bande, densité d'état,...), notamment pour les systèmes fortement corrélés. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé la correction d'Hubbard.

Les configurations électroniques adoptées pour notre calcul sont :

Ge : (Ar) $3d^{10}, 3s^2, 4p^2$. Ti : (Ar) $3d^2, 4s^2$. Te: (kr) $3d^{10}, 5s^2, 5p^4$.

Les paramètres de maille à l'équilibre sont utilisés pour calculer les structures de bandes des composés ferromagnétiques $Ge_{1-x}TM_xTe$ (TM= Ti) et ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) polarisés en spin (spins Up et spin down).

Les structures de bandes des composés ternaires $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$, $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ et $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$, calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont illustrées dans les figures **IV.8**, **IV.9** et **IV.10**. On remarque qu'on a pratiquement une structure de bande semblable à celle du binaire GeTe, la seule différence est l'éclatement de bandes causé par le nombre d'atomes de la supercellule qui est de huit par cellule unité au lieu de deux atomes. Les bandes sont séparées par un gap et on observe des bandes relatives aux états 2p de l'atome non métallique, qui chevauchent avec les bandes se trouvant à haute énergie propres aux états 3d de Ti.

Pour le cas des spins minoritaires, les figures montrent que le bas des bandes de conduction et le haut des bandes de valence sont situés au même point R de haute symétrie de la zone de Brillouin, donnant naissance à une bande interdite directe (gap direct). En revanche, pour le cas des spins majoritaires, les bandes d'énergie coupent le niveau de Fermi confirmant la nature métallique des composés dans cette direction. Ces résultats confirment sans ambiguïté le caractère semi-métallique des composés contenant 0.75 et 0.50 de Ti.

Concernant le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$, on a un comportement métallique pour le cas des spins majoritaires et un comportement presque métallique (présence d'états électroniques au niveau de Fermi) pour le cas des spins minoritaires car, une bande d'énergie frôle le niveau de Fermi (**Figure IV.8**). Pour ce composé, le moins riche en Ti, il s'agit d'un comportement proche de celui d'un demi-métal (near half metallic).

Les valeurs du gap énergétique (E_g) et du gap semi-métallique (G_{HM}) [22-23], relevées des courbes de bandes d'énergie dans la direction des spins minoritaires sont répertoriées dans le **tableau IV.4**. Les valeurs de ces deux grandeurs augmentent avec l'augmentation de la concentration de Ti dans les composés. On rappelle que les calculs sont effectués via l'approximation PBE-GGA+U.

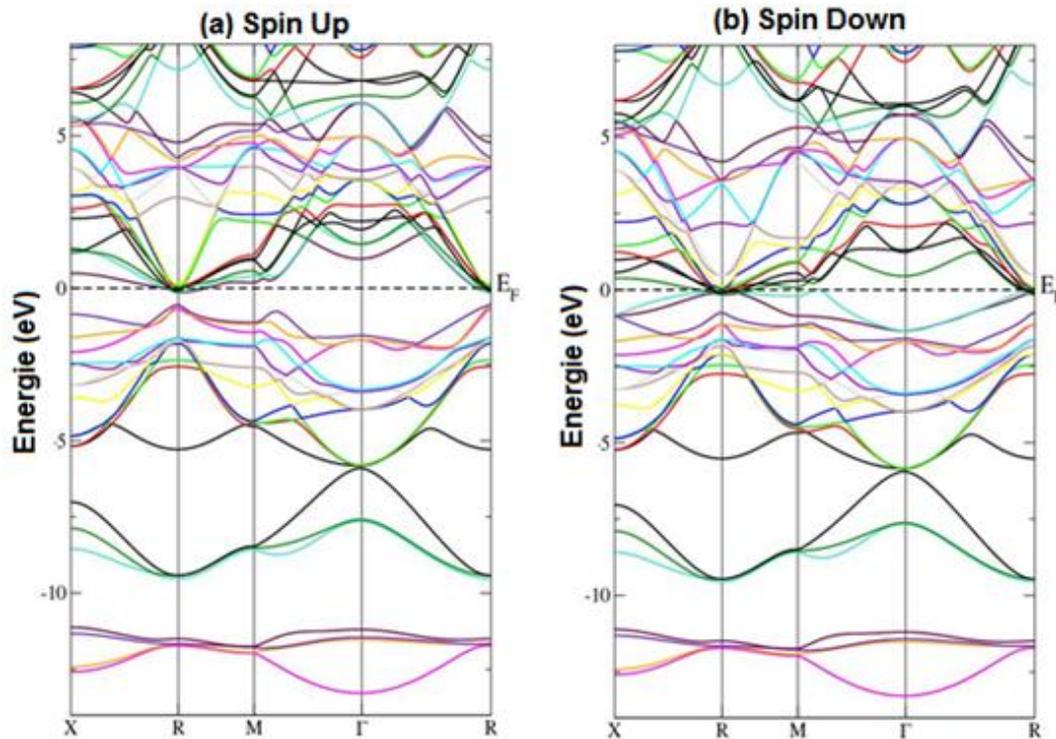


Figure IV.8 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ dans la structure RS : (a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale). Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

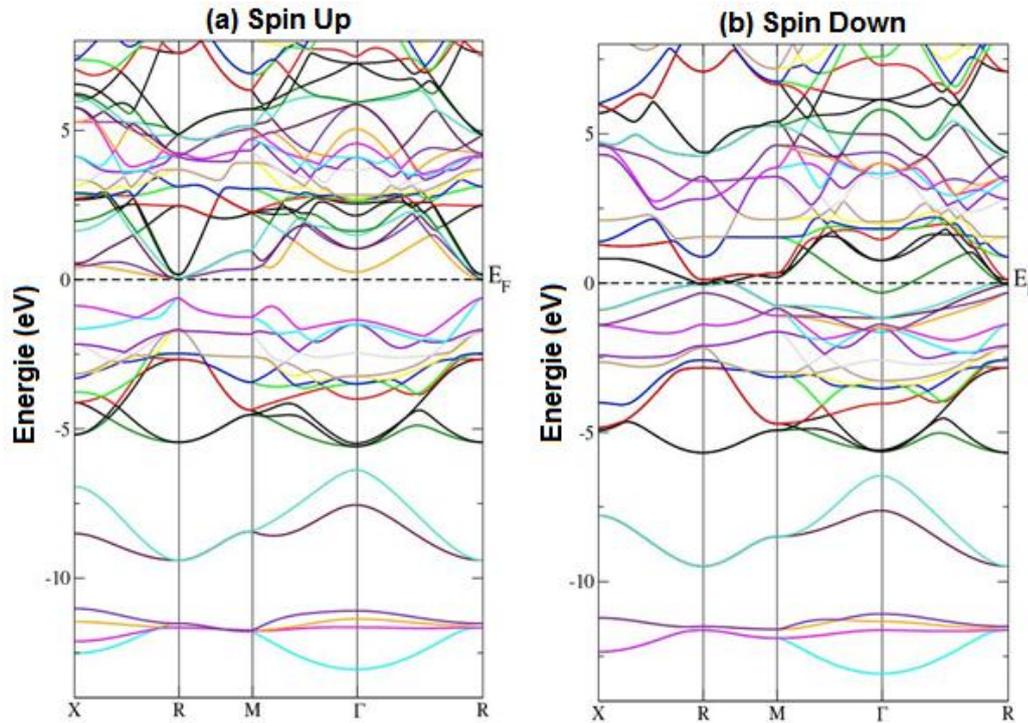


Figure IV.9 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ dans la structure RS : (a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale). Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

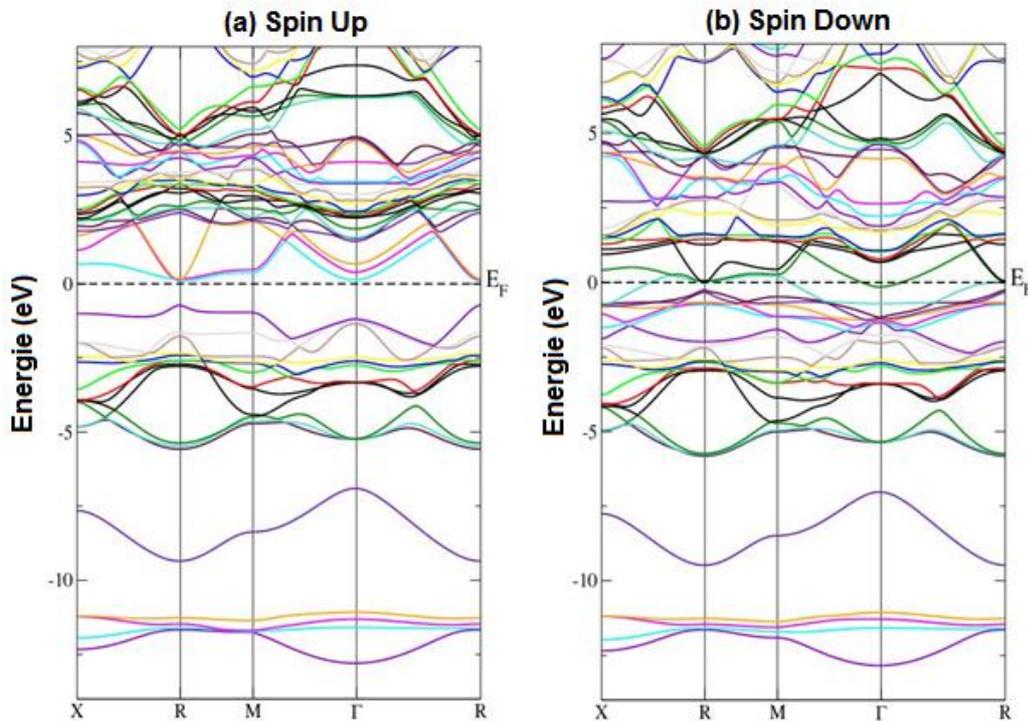


Figure IV.10 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ dans la structure RS : (a) spins minoritaires (down) et (b) spins majoritaires (up). Le niveau de Fermi est mis à zéro (ligne horizontale). Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

✓ Densité d'états électroniques

Les contributions atomiques aux différents états électroniques des bandes dans les composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75) sont déterminées par les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, calculées par la GGA+U. Les courbes TDOS et PDOS sont présentées dans les **Figures IV.11, IV.12, IV.13** et **IV.14**. Ces figures montrent pour spins majoritaires un comportement métallique justifié par la présence des états 3d de Ti et une faible contribution des états 5p de Te et 4p de Ge.

Pour les spins minoritaires comme pour les spins majoritaires, la bande de conduction ($E > E_F$) des composés est dominée par les états 3d- e_g de Ti, 4s et 4p de Ge et 5p de Te ; par contre, la bande de valence ($E < E_F$) est en grande partie dominée par les états 3d-Ti dont la bande est partiellement remplie pour le cas des spins majoritaires, ces mêmes états (3d-Ti) sont absents pour le cas des spins minoritaires. Toujours dans cette région ($E < E_F$), on note la présence des états 4p-Ge, 5p-Te et 4s-Ge (faiblement présents).

Les figures montrent qu'au voisinage du niveau de Fermi les bandes contiennent une forte présence des états 3d de Ti. On remarque aussi que les états 3d de Ti présentent deux pics qui correspondent aux configurations e_g et t_{2g} .

Les figures sont marquées par la présence des états 3d de Ti au voisinage du niveau de Fermi et par des bandes remplies pour le cas des spins majoritaires. Les états 3d de Ti subissent un éclatement et se présentent sous forme de deux composantes dénommées e_g et t_{2g} .

L'éclatement des états 3d de Ti en deux composantes est du à l'environnement tétragonal dans lequel existe cet élément. Les états de même symétrie tels que les états t_{2p} et les états t_{2g} subissent une forte interaction conduisant à la formation d'orbitaux hybrides type p-d par le transfert des états électroniques de type d (élément de transition) dans les états électroniques de type p (matrice) et vis vers ça. Ce transfert conduit à une diminution du moment magnétique sur le site de Ti au profit des atomes de la matrice hôte.

Pour le composé Ge_0Ti_1Te , nous avons calculé les structures de bandes polarisés en spins, nous avons confondu le niveau de Fermi avec le zéro des énergies. Les structures de bande d'énergie, illustrées sur la **figure IV.14**, montrent que $TiTe$ se comporte à l'image d'un métal, pour les spins majoritaires, et à l'image d'un semi-conducteur pour les spins minoritaires, il est, par conséquent, un demi-métal. Les structures de bande d'énergie peuvent être divisées en trois régions pour identifier les contributions électroniques aux différentes bandes énergétiques :

La première région située au-dessus du niveau de Fermi est dominée par les états s du cation, la deuxième région autour du niveau de Fermi est caractérisée par une forte présence des états 3d de Ti qui se manifestent par deux contributions distinctes t_{2g} (triplet) et e_g (doublet) dont l'énergie est relativement basse par rapport à celle des états t_{2g} . La troisième région entre -12 eV et 10.5 eV, contient les états s des atomes de Te.

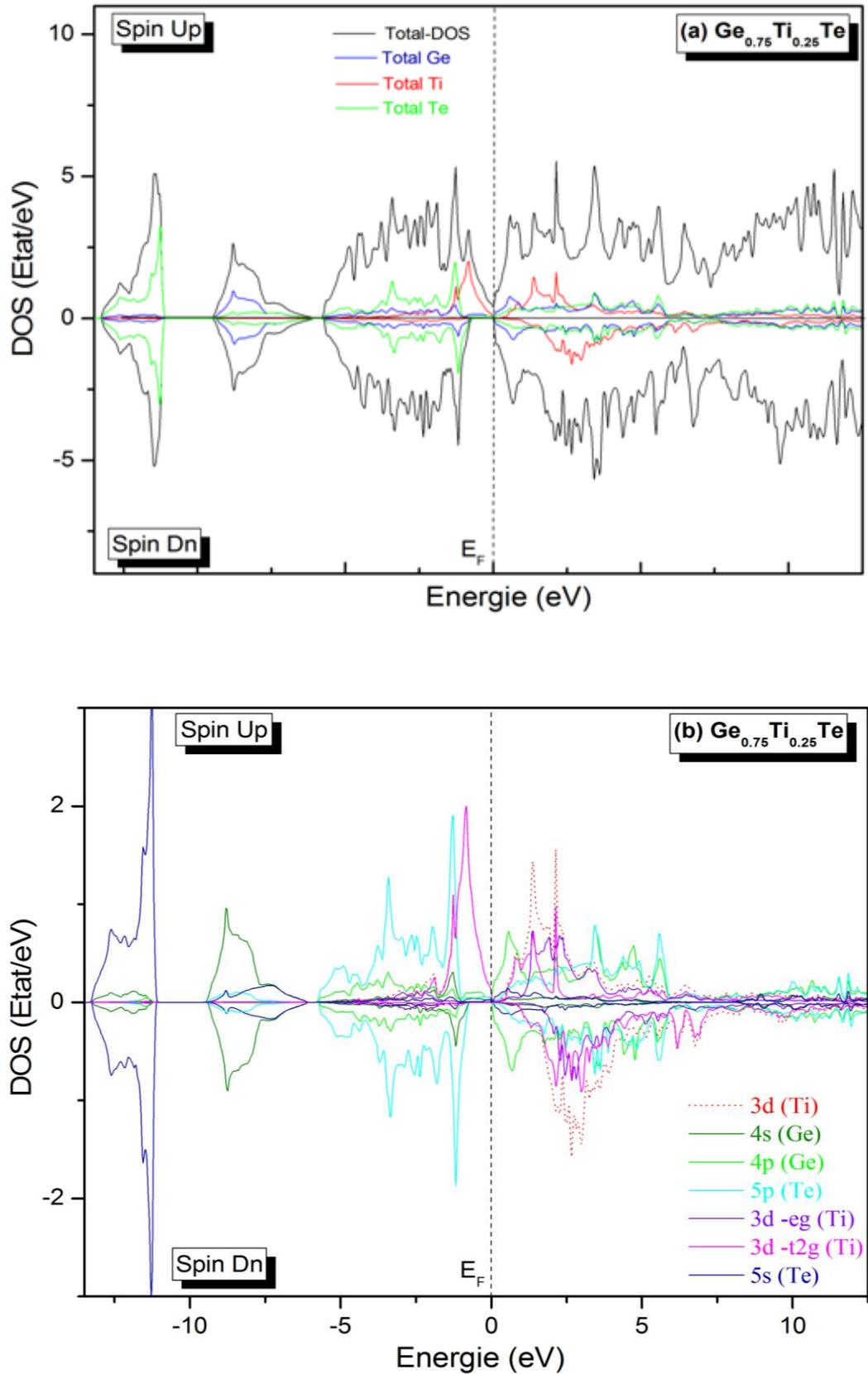


Figure IV.11 : Densités d'états électroniques :
 (a) totale et (b) partielle du composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$ dans la structure RS.
 Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

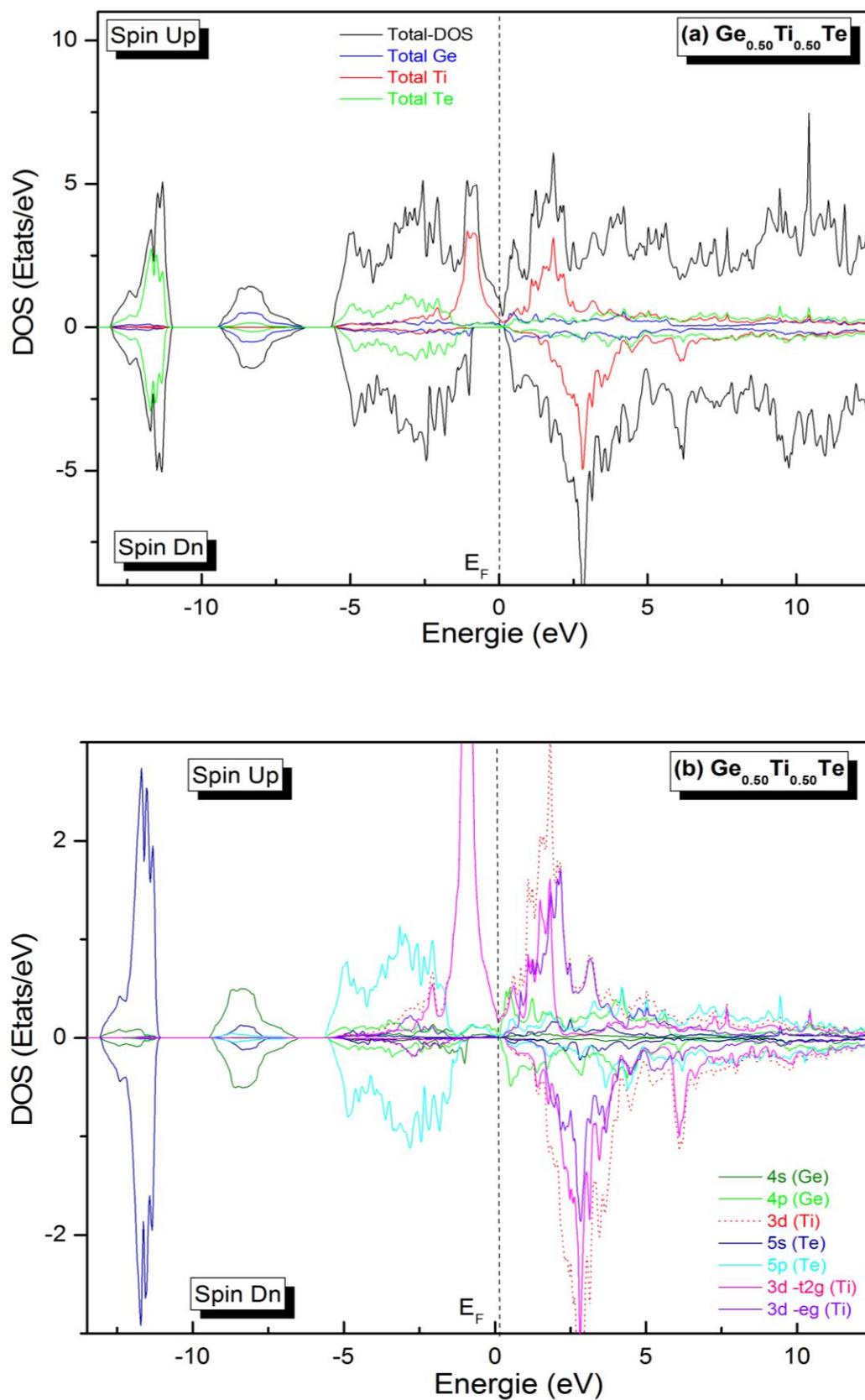


Figure IV.12 : Densités d'états électroniques :

(a) totale et (b) partielle du composé $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ dans la structure RS.

Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

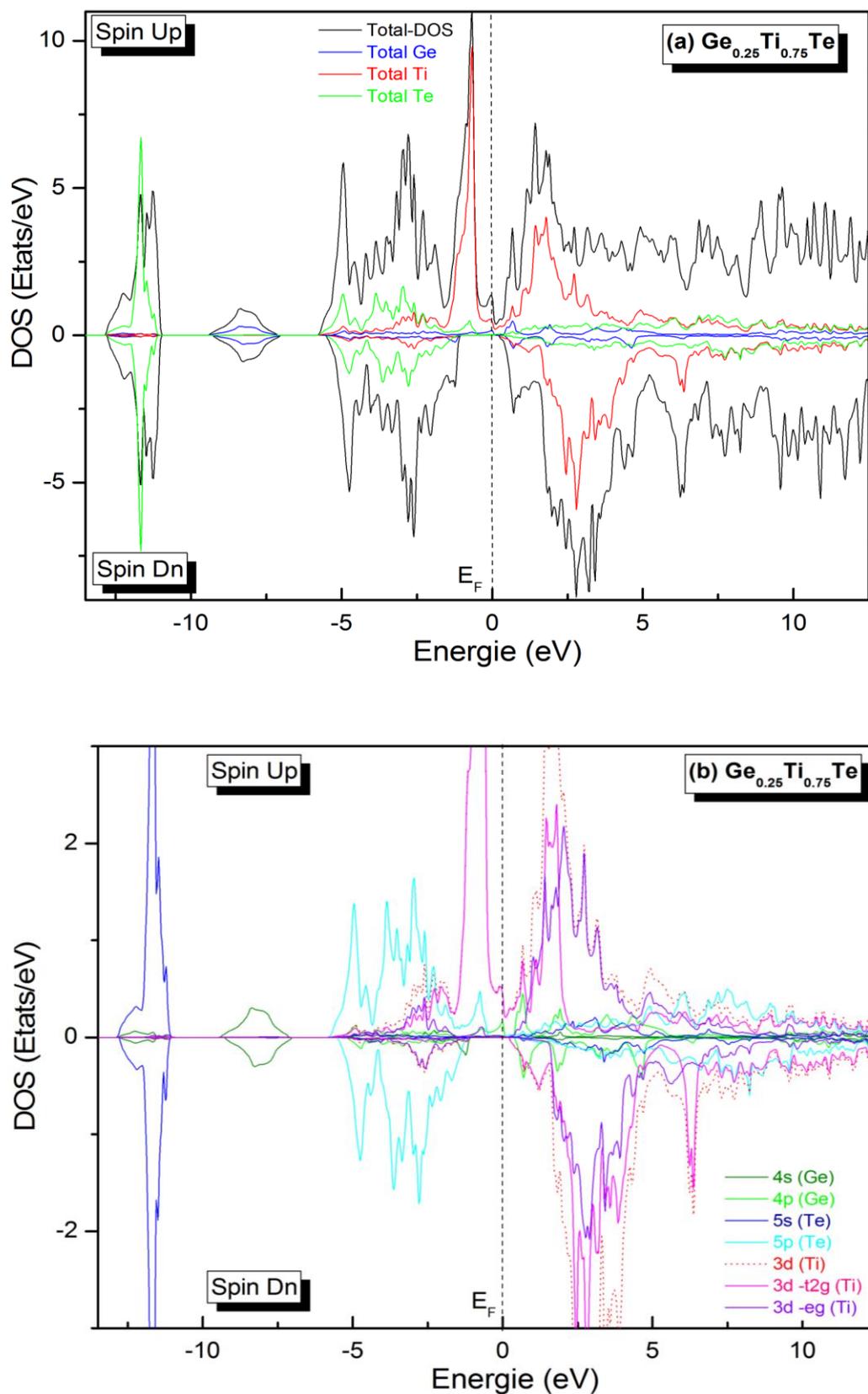


Figure IV.13 : Densités d'états électroniques :

(a) totale et (b) partielle du composé $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ dans la structure RS.

Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

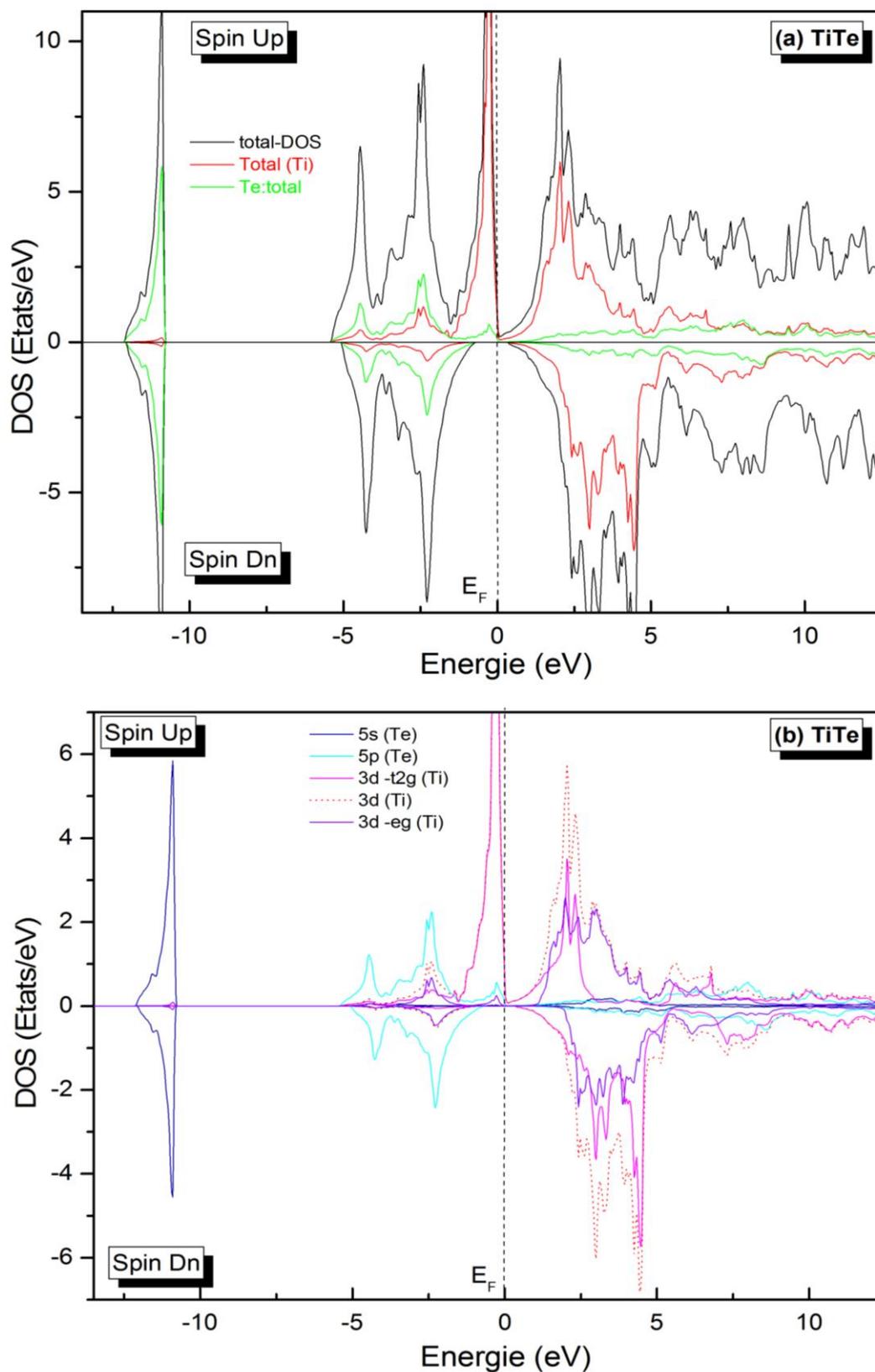


Figure IV.14 : Densités d'états électroniques :
 (a) totale et (b) partielle du composé $Ge_{0.0}Ti_{1.0}Te$ dans la structure RS.
 Les calculs sont faits avec l'approximation GGA-PBE+U.

Tableau IV.4 : Valeurs calculées du gap énergétique Eg (eV), et du gap semi-métallique G_{HM} (eV), des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ dans la structure Rock salt (RS).

Taux du dopant	G_{HM} (eV)	Eg (eV)
0.00	-	0.37
0.25	-	0.69
0.50	0.13	0.95
0.75	0.17	1.19
1.00	0.30	0.97

IV.2.2.c Propriétés magnétiques

Le calcul des structures des bandes d'énergie dans les DMS $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) permet d'accéder aux constantes d'échange N_{0a} et N_{0b} , si les énergies $\Delta(Ec)$ et $\Delta(Ev)$ qui sont respectivement la différence entre les minimums de la bande conduction dans les directions up et down et la différence entre les maximums de la bande de valence dans les directions Up et Down sont connues.

Les paramètres nécessaires à la connaissance des propriétés magnétiques des alliages sont les constantes d'échanges s-d (N_{0a}) et p-d (N_{0b}), ils décrivent comment les bandes de conduction et de valence contribuent à l'énergie d'échange et de séparation, leurs valeurs sont rangées dans le tableau IV.5.

Pour les trois composés, les valeurs de N_{0b} est négative, ceci est interprété par la nature antiferromagnétique de l'interaction d'échange p-d dans les composés $GeTiTe$.

Les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux, calculées dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) sont données dans le tableau IV.6.

On observe que le moment magnétique total provient majoritairement de la contribution de Ti ($2.002 \mu_B$), celles des atomes non magnétiques Ge ($0.001 \mu_B$) et Te ($0.007 \mu_B$) est relativement faible. Du fait que la bande 3d de Ti n'est pas complètement pleine, des moments magnétiques locaux et permanents sont produits dans les semi-conducteurs magnétiques.

Tableau IV.5 : Valeurs des énergies de séparations de spin $\Delta_x d(p-d)$ et des constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ (en eV) des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75).

Composé	ΔE_C (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$	-0.00335	-0.57372	-0.0134	-2.29488
$Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$	0.3182	-0.65819	0.6364	-1.31638
$Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$	0.05957	-0.97473	0.0794	-1.29964

Il est connu que dans un champ cristallin, les états d de Ti se divisent en deux : états t_{2g} et états e_g , tandis que les états p ont une symétrie t_{2p} . Les états de même symétrie (t_{2g} et t_{2p}) donnent une forte hybridation p-d, provoquant une réduction de la valeur du moment magnétique de Ti qui passe de $2.002 \mu_B$ à $1.56 \mu_B$ dans le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$. On observe clairement une diminution de la valeur du moment magnétique total des composés $Ge_{1-x}TM_xTe$ avec l'augmentation du taux 'X' de l'élément de transition TM.

Tableau IV.6 : Valeurs calculées du moment magnétique des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Composé	$Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$	$Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$	$Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$	Ge_0Ti_1Te
M_{Tot}	2.008	4.0010	6.0015	2.00
M_{Ti}	1.56212	1.56650	1.57739	1.535
M_{Ge}	0.00896	0.02164	0.03382	-
M_{Te}	-0.1093	-0.01460	-0.01999	-0.0229
$M_{interstitial}$	0.46215	0.448975	0.44093	0.33559

IV.2.3 Conclusion

En résumé, ce travail est une contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

L'étude est réalisée dans la structure Rock-Salt ferromagnétique et les calculs sont effectués à l'aide du code Wien2k.

Les propriétés suscitées ont été étudiées en utilisant l'approximation PBE-GGA pour le cas des composés binaires GeTe et GeSe et en utilisant l'approximation PBE-GGA + U pour le cas des composés ternaires $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

L'étude des propriétés électroniques a montré que seul le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$ est presque semi-métallique, quant aux deux autres $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ et $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$, ce sont des demi-métaux avec une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi.

L'état ferromagnétique dans nos composés est stable et la stabilité est assurée par le mécanisme d'hybridation p-d entre les états Ti-3d et Te-5p.

Les valeurs des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ ont des signes opposés. Ceci confirme que les états de valence et les états de conduction interagissent de manière opposée lors du processus d'échange. La valeur du moment magnétique total, qui est majoritairement due à l'atome Ti, augmente avec la concentration de Ti (de 0,25 à 1). Dans tous les composés, l'hybridation entre les états Ti-3d et Te-5p est à l'origine d'un important moment magnétique sur l'atome Ti, et crée de petits moments magnétiques locaux sur les atomes non magnétiques de Ge et Te.

IV.3 Dopage des semi-conducteurs binaires GeTe et GeSe avec une terre rare (Europium)

IV.3.1 Propriétés structurales

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume des composés $Ge_{1-x}Eu_xX$ ($X = Se, Te$ et $x = 0,25$ et 1) ont été calculées et ajustées par l'équation d'état de Murnaghan pour extraire leurs paramètres structuraux. Les valeurs de la constante de réseau, du module de compressibilité et de son dérivé premier, sont calculées en utilisant la GGA et la GGA + U dans le but d'obtenir des résultats proches des résultats expérimentaux des composés binaires. Les résultats que nous avons obtenus ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques relevés de la littérature concernant les binaires EuTe et EuSe sont illustrés dans le tableau V.7, ils montrent que les résultats obtenus par l'approximation GGA + U sont les plus proches des résultats expérimentaux et ceci pour le cas des deux composés binaires EuSe et EuTe. Nous signalons à ce stade l'absence de valeurs expérimentales dans la littérature sur les composés ternaires $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ pour les comparer aux nôtres.

Tableau IV.7 : Valeurs du paramètre de réseau $a_0(\text{Å})$, du module de compressibilité B (GPa) et de sa dérivée première B' des composés $Ge_{1-x}Eu_xX$ ($X= Se, Te, x= 0.25$ et 1), dans la structure RS.

Composé		$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'	
EuTe	Valeurs	6.598 [16]	35.7 [16]		
	Expérimentale				
	Nos résultats	GGA	6.50	33.903	4.053
		GGA+U	6.64	34.805	4.022
	Autre résultats	6.60 [17]	38.0 [17]		
GeEuTe		GGA	6.17	46.318	2.938
		GGA+U	6.22	43.352	4.158
EuSe	Valeurs	6.195 [16]	48 [16]		
	Expérimentale				
	Nos résultats	GGA	6.105	42.068	3.881
		GGA+U	6.269	40.670	3.932
	Autre résultats	6.20 [17]	47.1 [17]		
GeEuSe		GGA	5.783	55.674	4.128
		GGA+U	5.853	52.185	4.183

IV.3.2 Propriétés électroniques

Les structures de bandes d'énergie électronique et les densités d'états totale et partielle informent sur la distribution des électrons dans les bandes d'un solide. Nous les avons calculées pour les composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ afin d'avoir une idée claire sur leurs natures.

Nous rappelons que les propriétés électroniques des binaires $GeTe$, $GeSe$, $EuTe$ et $EuSe$ sont disponibles dans la littérature [4,21] ; par contre, l'effet du dopage par une tel que l'Europium (Eu) sur les propriétés électroniques de ces semi-conducteurs n'a pas fait objet d'études jusqu'à présent.

Les valeurs du gap énergétique (bande interdite) calculées via la méthode GGA+U sont illustrées dans le tableau IV.8.

Les figures (IV.15, IV.16, IV.17 et IV.18) illustrent les structures de bandes d'énergie des deux composés ternaires $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ pour les spins majoritaires (up) et pour les spins minoritaires (down), calculées via les approximations GGA-PBE et GGA + U.

La structure de bande d'énergie du composé $GeEuSe$ obtenue avec l'approximation GGA-PBE montre un caractère métallique pour les deux directions de spin (up et down); par contre, pour le composé $GeEuTe$, on observe un comportement un peu différent où, en effet, on a un comportement métallique pour les spins majoritaires, et un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires, qui s'explique par l'apparition d'un gap énergétique (bande interdite) dans la direction R de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Cependant, les résultats de la structure de bande d'énergie obtenus avec l'approximation GGA+U suggèrent les deux composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ sont des semi-conducteurs ferromagnétiques où, en effet, ils présentent un gap directe dans les spins minoritaires au point (R-R), et un gap indirecte pour les spins majoritaires au point (R- Γ) dans la première zone Brillouin. Les valeurs de l'énergie du gap pour les spins minoritaires et pour les spins majoritaires sont présentés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs du Gap énergétique des composés $Ge_{1-x}Eu_xX$ ($X= Se, Te$ et $x= 0.25$, 1) dans la structure RS. Les calculs sont effectués par l'approximation PBE-GGA + U.

Composé	$E_g^{R-\Gamma}$ (eV)	E_g^{R-R} (eV)
	(Spin Up)	(Spins Down)
GeEuTe	0.5592	0.7916
GeEuSe	0.2557	0.3176

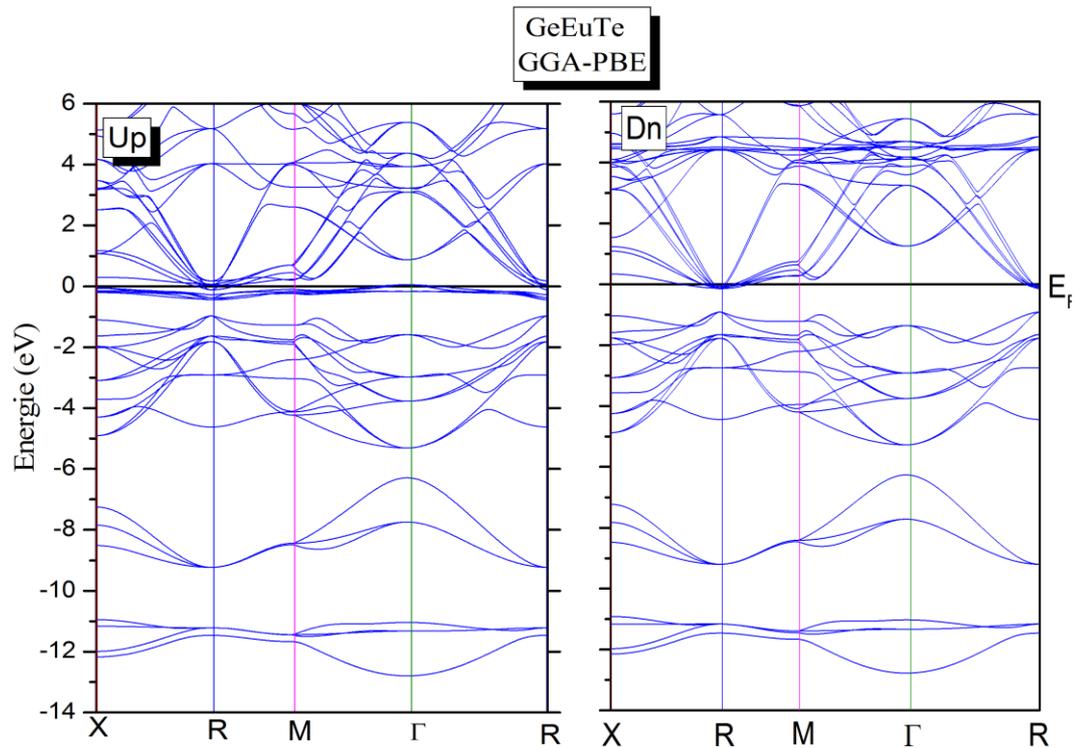


Figure IV.15 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$: (a) spins majoritaires (up) et (b) spins minoritaires (down), calculées avec l'approximation GGA-PBE.

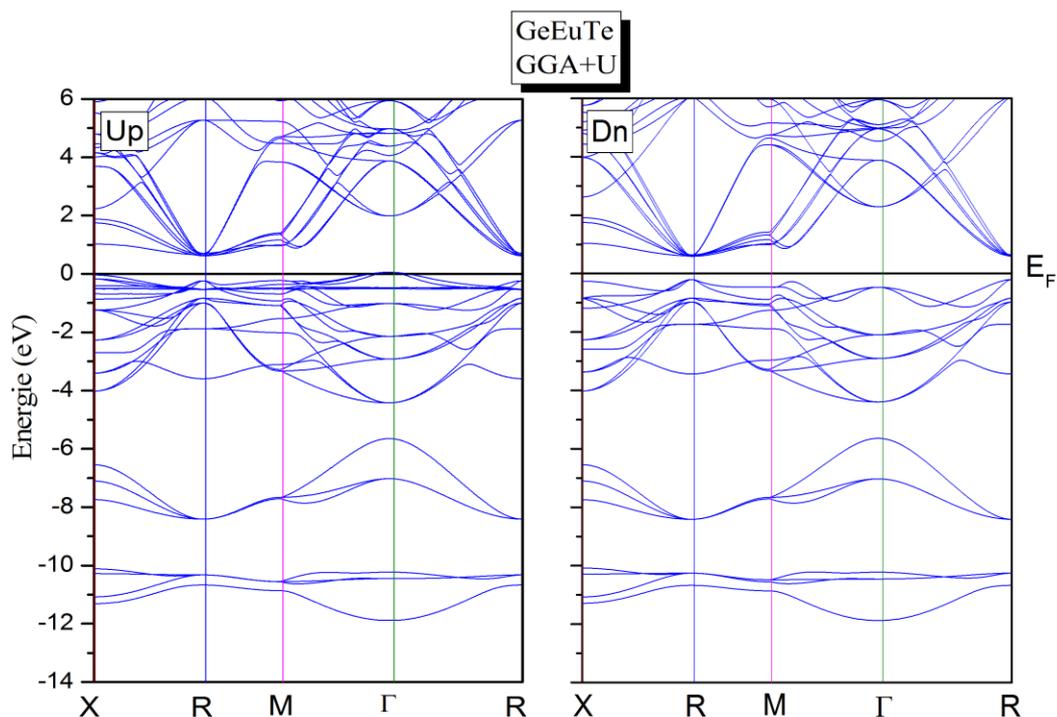


Figure IV.16 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ (a) spins majoritaires (up) et (b) spins minoritaires (down), calculées avec l'approximation GGA-PBE+U.

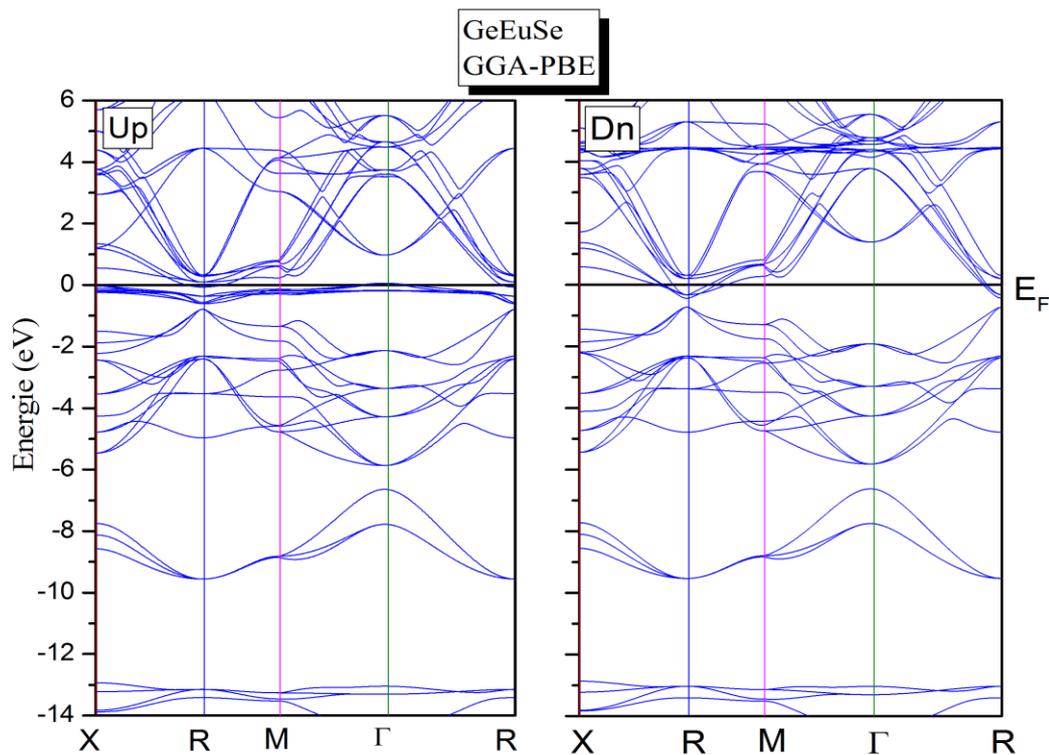


Figure IV.17 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ (a) spins majoritaires (up) et (b) spins minoritaires (down), calculées avec l'approximation GGA-PBE.

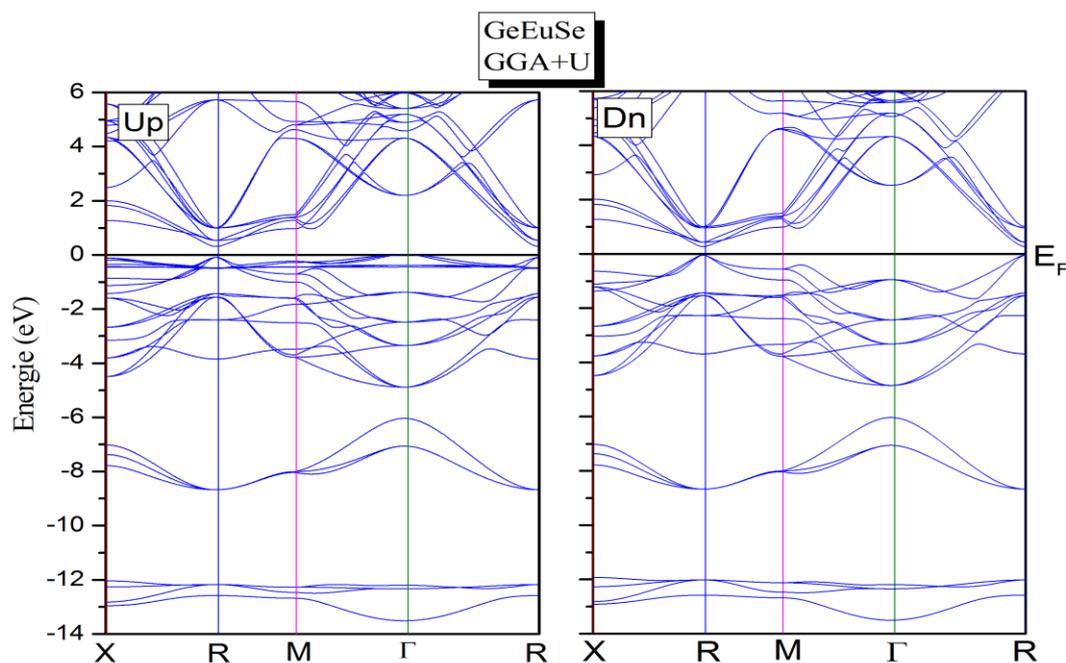


Figure IV.18 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ (a) spins majoritaires (up) et (b) spins minoritaires (down), calculée avec l'approximation GGA-PBE+U.

Des courbes de densité d'états électronique (DOS), on identifie les types de contributions électroniques dans les bandes de valence et de conduction des composés. Pour faire ce travail, nous avons calculé avec les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U, les courbes PDOS et TDOS des deux composés ternaires $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$, elles sont représentées sur les **figures IV.19, IV.20, IV.21 et IV.22**.

Les spectres de densité d'états électroniques des deux composés ternaires, calculés avec la méthode GGA+U (figures IV.18 et IV.20), présentent d'une manière générale une grande similitude. Pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires, la partie inférieure des spectres est formée par les états électroniques de type p de l'atome Te, tandis que dans l'intervalle d'énergie comprise entre -8 eV et -6 eV, on trouve les états électroniques de type p de l'atome Ge. Dans l'intervalle délimitée par -5 eV et le niveau de Fermi (E_F), les DOS sont formés essentiellement de l'hybridation entre les états 4f de Eu et les états 4p de Te (Se) et s de Ge pour les spins majoritaires ; pour les spins minoritaires, les spectres sont formés par les états p de (Te) ou de (Se) et par les états s, p de (Ge). D'autres états électroniques sont localisés entre 1eV et 15 eV dans la bande de conduction ; on note les états d de Eu, p de Ge et p de Te (Se) dans le cas du spin majoritaires et les états 4f, 4d de Eu, p de Ge et p de Te (Se) dans le cas des spins minoritaires.

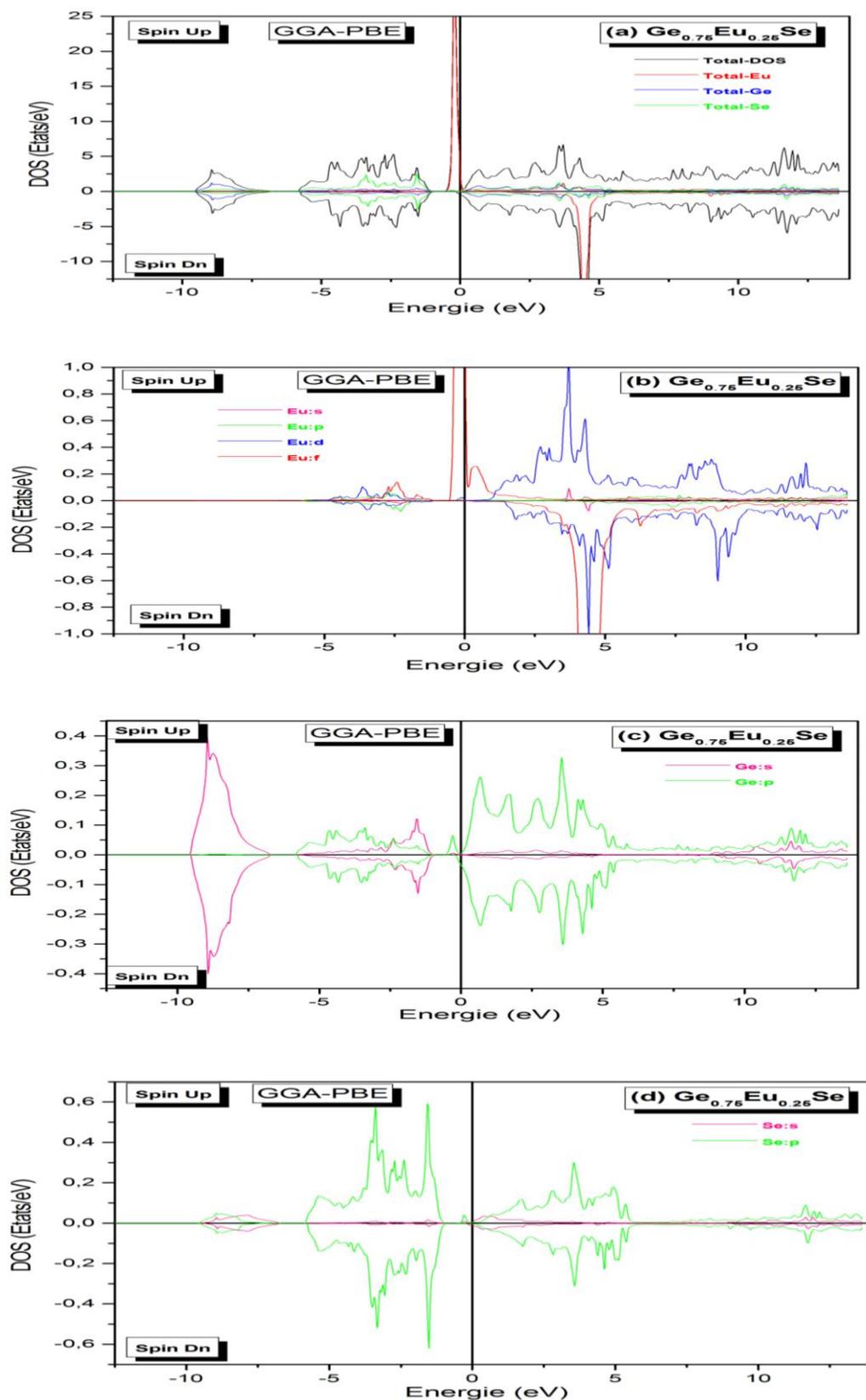


Figure IV.19: Densités d'états du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ (a) totales et partielles et des éléments (b) Ge, (c) Eu et (d) Se, calculées avec l'approximation GGA-PBE.

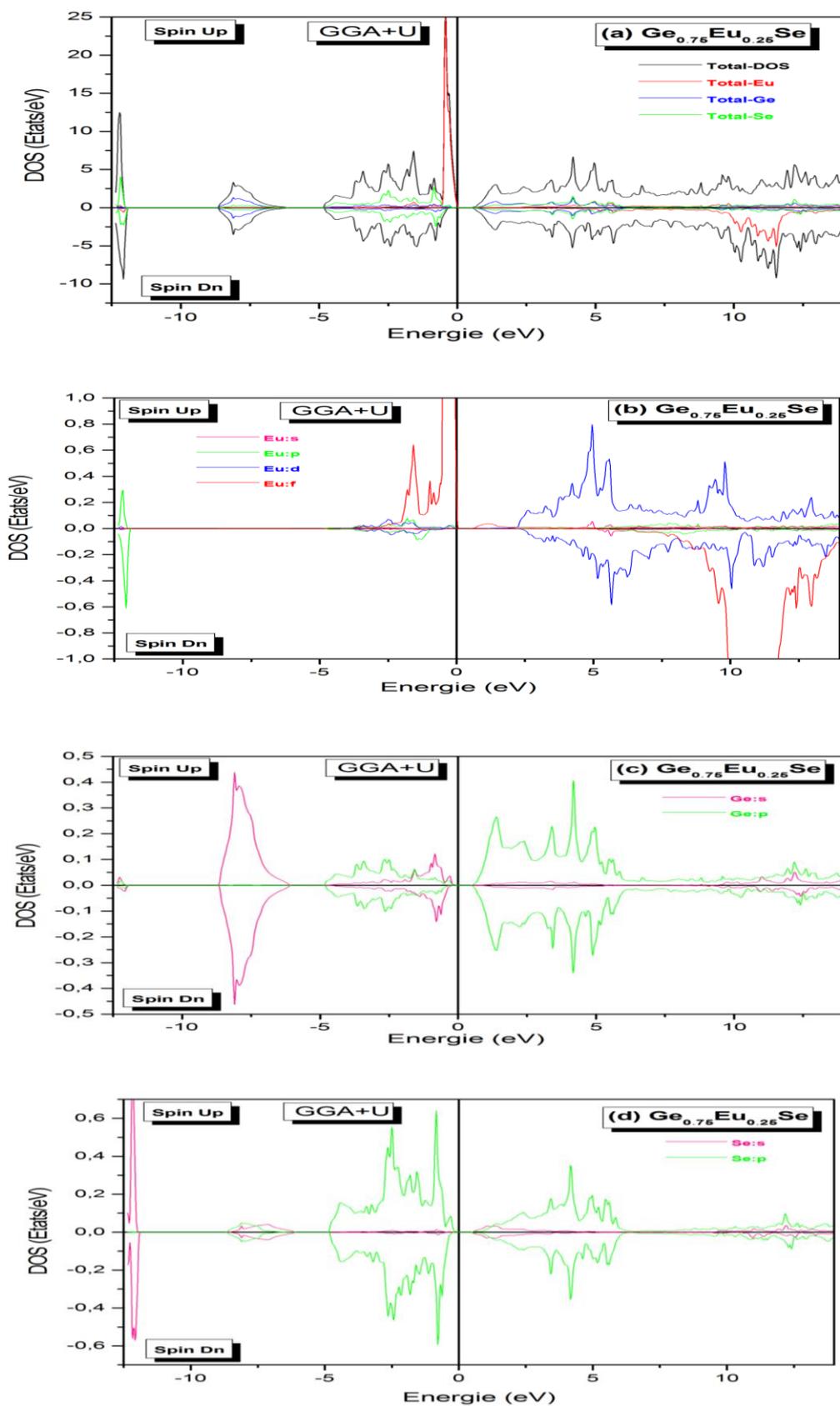


Figure IV.20 : Densités d'états totales et partielles du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et des éléments Ge, Eu et Se, calculées avec l'approximation GGA-PBE+U.

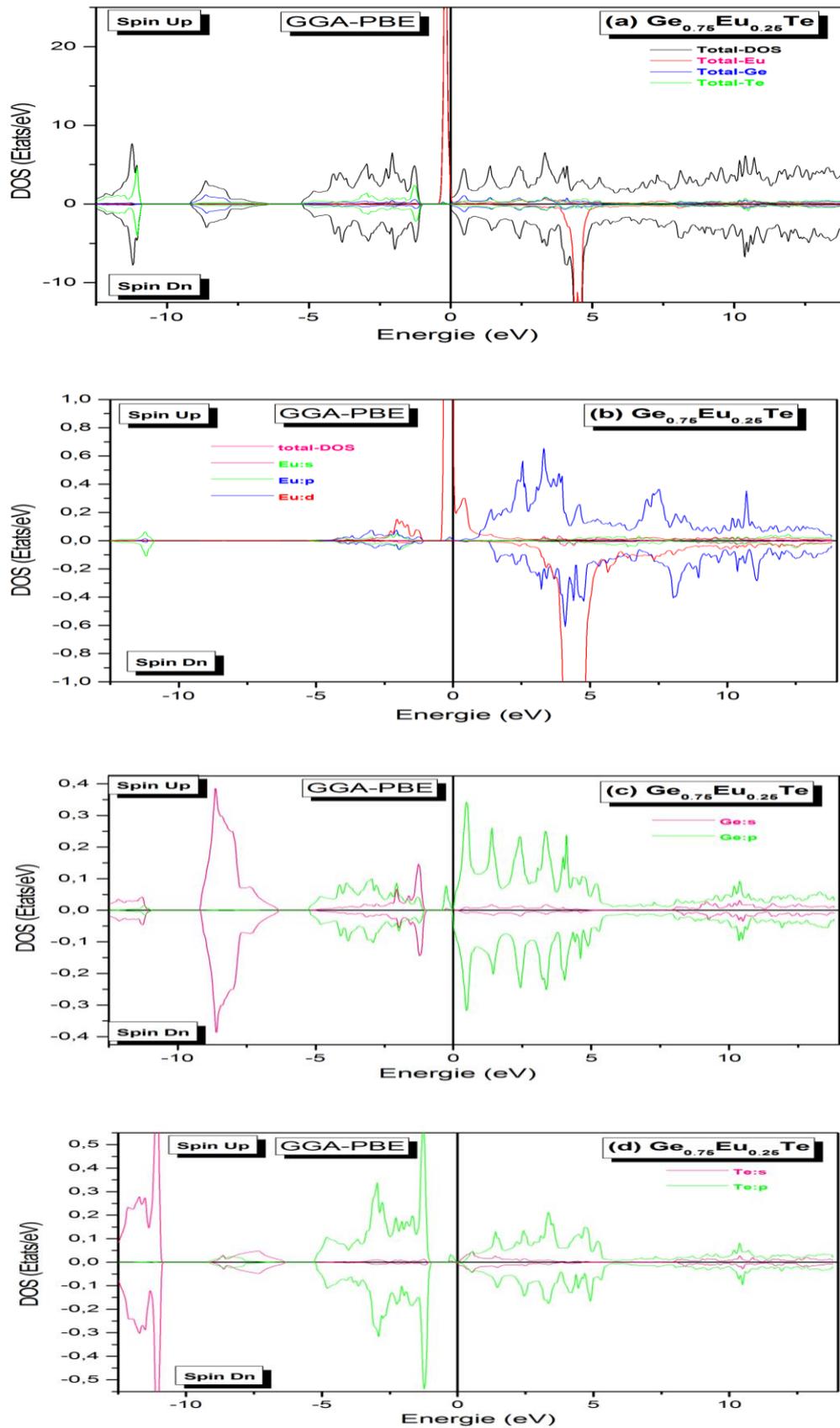


Figure IV.21: Densités d'états totales et partielles du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et des éléments Ge, Eu et Te, calculées avec l'approximation GGA-PBE.

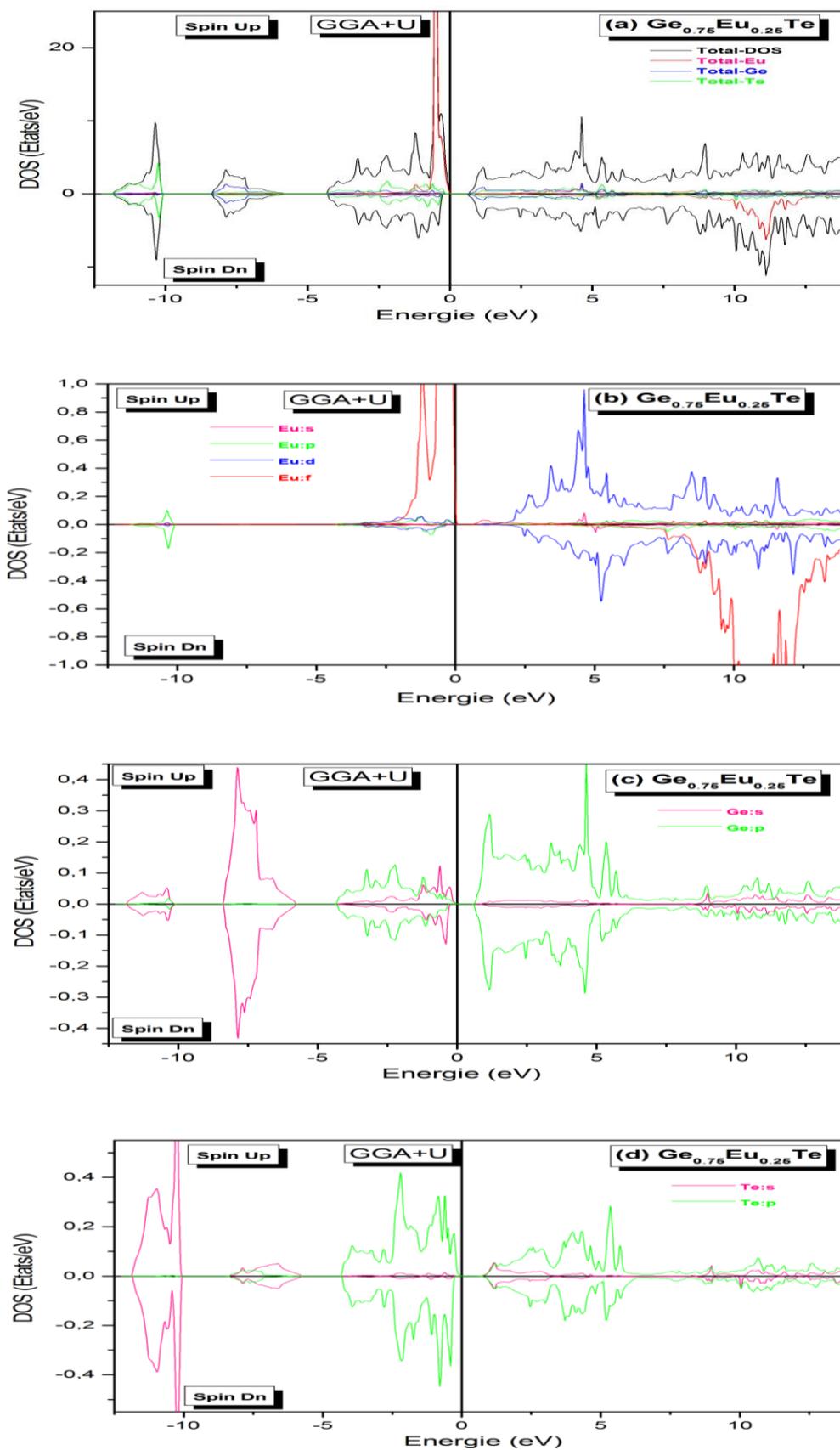


Figure IV.22 : Densités d'états totales et partielles du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ et des éléments Ge, Eu et Te, calculées avec l'approximation GGA-PBE+U.

Les courbes de densité d'états électroniques (DOS) calculées par l'approche GGA-PBE montrent que les composés ternaires ($GeEuSe$ et $GeEuTe$) présentent respectivement un comportement métallique et un comportement proche d'un semi-métallique; tandis que les DOS calculées par la méthode GGA-PBE+U, montrent un comportement semi-conducteur ferromagnétique pour les deux composés. Ces résultats mettent en évidence l'effet de la corrélation U-Hubbard sur la distribution et les positions des électrons dans les bandes d'énergie dans les deux composés (**Figure IV.23**). L'influence de l'approximation utilisée est principalement observée sur le déplacement des pics de l'euprium.

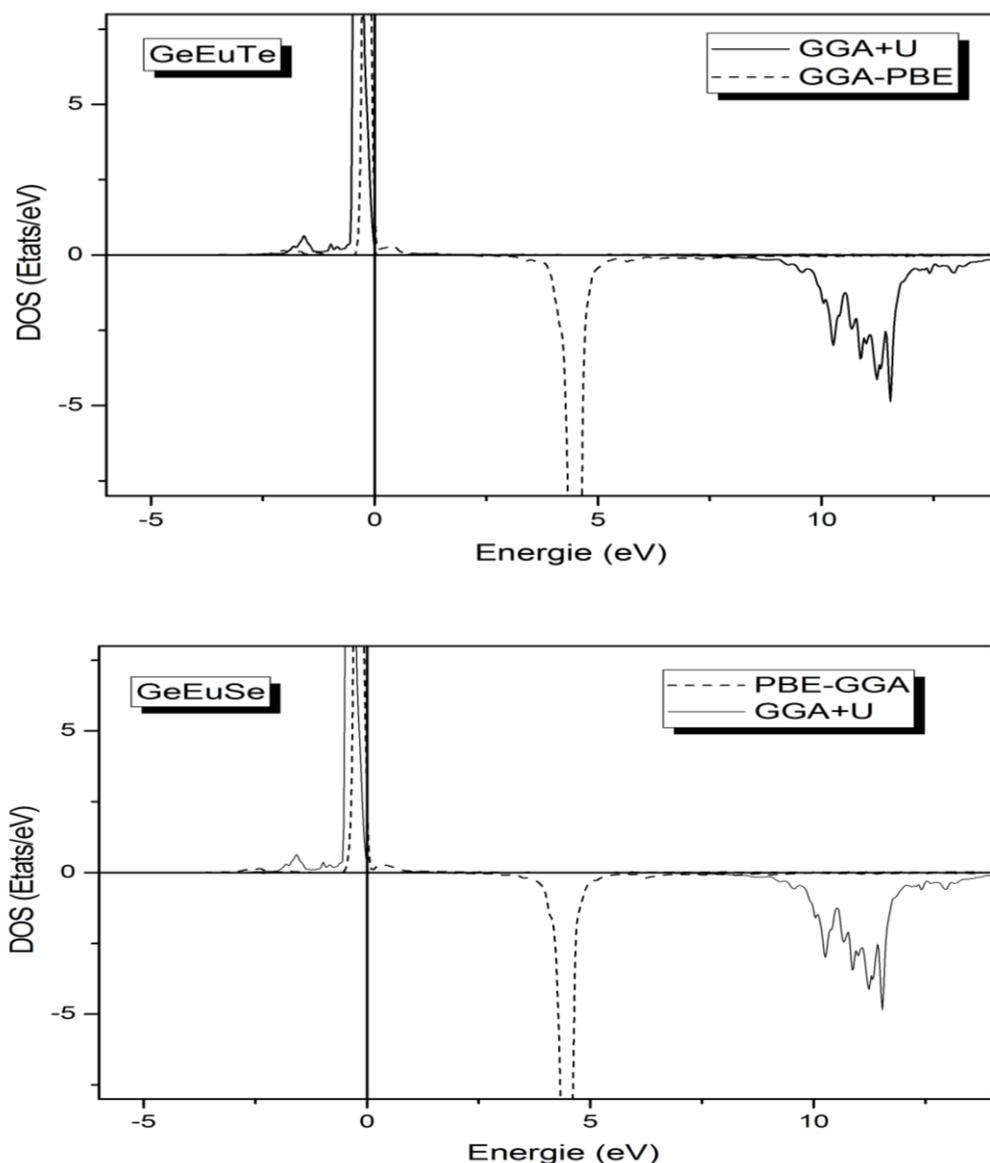


Figure IV.23 : Effet de la corrélation U-Hubbard sur la position des états électroniques f de l'Europium (Eu).

Pour les spins majoritaires, le pic autour du niveau de Fermi subit un faible déplacement vers les faibles énergies quand on passe de l'approximation PBE-GGA vers l'approximation GGA-PBE+U.

Par contre, pour les spins minoritaires, le pic à 4.75 eV fourni par la PBE-GGA se déplace vers les hautes énergies dans la bande de conduction pour se positionner autour de 12 eV. Ce déplacement se fait avec un écart important d'environ 7.25 eV mettant en valeur l'importance de la corrélation ϵ - ϵ prise en compte par la considération du terme d'Hubbard. En fonction de l'importance de la répulsion électron-électron de Coulomb, on peut dire que la GGA n'est pas la mieux appropriée par rapport l'approche GGA+U.

En théorie, les états 3d des éléments de transition subissent un éclatement en deux composantes t_{2g} , e_g en raison de leur environnement tétraédrique, ceci est observé sur les courbes DOS. Dans les terres rares, les états 4f s'éclatent en trois composantes t_{1g} , t_{2g} et a_{2g} , et elles ne sont pas discernables sur les courbes DOS et on voit une composante unique qui est la somme des composants t_{1g} , t_{2g} et a_{2g} .

IV.3.3 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques vise à chercher comment le moment magnétique est distribué entre les différentes espèces atomiques formant les composés. On calcule sa valeur sur le site de l'impureté, sur les sites atomiques non magnétiques de la matrice hôte et sur l'espace interstitiel. Dans le **tableau IV.9** sont rapportées les différentes valeurs de ce moment magnétique. Les valeurs indiquent que l'élément magnétique (Eu) prend la valeur maximale, suivi par les éléments non magnétiques Ge, Te, Se et enfin par l'espace interstitiel.

Nous avons également calculé les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés ternaires à partir de la structure des bandes d'énergie et de la valeur du moment magnétique. Ces deux grandeurs expliquent les effets résultant du processus de scission d'échange en supposant l'interaction de Kondo habituelle [18].

Les valeurs de ΔE_C et de ΔE_V (définies précédemment dans le chapitre IV) ont été calculées et leurs valeurs sont rapportées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.9 : Valeurs du moment magnétique des composés $Ge_{1-x}Eu_xX$ ($x= 0.25$ et 1 et $X= Te, Se$), calculées avec les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

Composé		Total	<i>Eu</i>	<i>Ge</i>	<i>Te</i>	<i>Se</i>	Interstitiel
EuTe	GGA-PBE	7.000	6.591	-	-0.043	-	0.453
	GGA-PBE+U	7.000	6.763	-	-0.033	-	0.270
GeEuTe	GGA-PBE	6.943	6.530	0.010	-0.013	-	0.418
	GGAPBE+U	7.000	6.740	0.001	-0.012	-	0.293
EuSe	GGA-PBE	7.000	6.592	-	-	-0.056	
	GGA-PBE+U	7.000	6.786	-	-	-0.043	0.257
GeEuSe	GGA-PBE	6.897	6.499	0.009	-	-0.014	0.410
	GGA-PBE+U	7.000	6.747	0.001	-	-0.014	0.289

NB : On peut facilement vérifier, pour chaque composé, que la somme des moments magnétiques des atomes qui forment le composé est une valeur entière.

Les valeurs des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$, illustrées dans le tableau IV.10, sont négatives signifiant l'existence du mécanisme de double échange.

Tableau IV.10 : Valeurs de ΔE_c et ΔE_v (en eV) et de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X= Te, Se$), calculées avec les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE+U.

Composé		ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$	GGA	-0.02576	-0.96433	-0.02944	-1.1021
	GGA+U	-0.02692	-0.25921	-0.030765	-0.2971
$Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$	GGA	-0.3731	-0.78722	-0.4332	-1.0185
	GGA+U	-0.04397	-0.06579	-0.050	-0.07518

✓ Mécanisme d'échange

Pour calculer les valeurs des intégrales d'échange des composés GeEuTe, données par l'équation IV.2, nous calculons d'abord l'énergie totale du composé en fonction du volume et ceci dans les deux phases : ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).

Le principe consiste à prendre deux atomes magnétiques d'euporium situés à une distance (d) l'un de l'autre, ensuite on calcule l'énergie du système dans les deux cas suivants: dans le premier, on supposera que les moments des spins des deux atomes (Eu) sont orientés parallèlement et dans le deuxième cas, on les supposera orientés antiparallèlement. La comparaison des courbes donnant l'énergie en fonction du volume, calculées dans ces deux cas permet d'identifier la phase la plus stable, FM ou AFM.

Pour les deux cas de couplages FM et AFM, nous avons considéré différentes configurations qui dépendent de la distance d entre deux atomes Eu. Les résultats de calculs sont illustrés dans le **tableau IV.11** et montrent que le composé GeEuTe est stable dans la phase (FM) pour la plus courte distance ($d= 4.3204 \text{ \AA}^0$) entre deux atomes Eu; une transition vers la phase (AFM) est observée pour $d= 6.1100 \text{ \AA}^0$ et 7.4800 \AA^0 , et pour $d= 9.6608 \text{ \AA}^0$ l'ordre (FM) est de nouveau rétabli.

De la lecture de ces résultats ressort que l'ordre FM est établi pour des faibles distances entre deux atomes voisins Eu mais à grande distance c'est l'ordre AFM qui prend place [20].

Selon le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange peut être calculée à partir de la relation IV.2 ci-dessous, connaissant la différence d'énergie pour chaque distance $d_{\text{Eu-Eu}}$:

$d_{\text{Eu-Eu}}$: distance entre deux atomes d'Euporium.

$$J_1 = (-1/xS^2)(E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}) \quad \text{IV.2}$$

La valeur de du moment de spin S est prise égale a $S = 7/2$ et x est la concentration des ions d'Euporium.

Les courbes calculées exprimant la valeur de l'intégrale d'échange ainsi que la différence d'énergie, en fonction de la distance entre deux atomes Eu, sont présentées sur la **Figure IV.22**. On remarque que l'intégrale d'échange oscille avec la distance ($d_{\text{Eu-Eu}}$) conformément au mécanisme de couplage RKKY mis en œuvre pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares [19].

Le **tableau IV.11** contient les valeurs de l'intégrale d'échange J du composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$, calculées en fonction de la distance entre deux atomes Eu. Nous remarquons que la valeur de J est positive pour la première et quatrième distance et elle est négative pour la deuxième et troisième distance. Le changement de signe de J est synonyme d'une transition

de phase. Dans notre cas, on passe de la phase FM à la phase AFM et on revient ensuite à la phase FM pour les grandes distances.

En effet, c'est la couche 4f incomplètement remplie qui confère un moment magnétique aux ions de terre rare selon le mécanisme de l'interaction de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), qui est une interaction d'échange indirect transmise par l'intermédiaire de la polarisation des électrons de conduction ; cet effet est responsable de l'apparition des structures magnétiques ordonnées de longue portée dans les métaux de terres rares.

Nous rappelons qu'au-delà de la distance $d=9.44 \text{ \AA}$ et pour les concentrations du dopant considérées dans le cadre de cette étude, il n'est pas évident de trouver d'autres couches de voisins d'euporium. Pour cette raison, nous avons limité nos calculs aux quatrième proches voisins situés à $d= 9.66 \text{ \AA}$. Afin de détecter d'autres couches de voisins au delà de 9.66 \AA , il est nécessaire d'augmenter la teneur du dopant (Eu). Dans ces conditions, les calculs deviennent plus compliqués car ils nécessitent une supercellule plus grande.

Tableau IV.11 : Valeurs des l'intégrales d'échange J , et de la différence d'énergie ΔE (entre les deux phases FM et AFM) du composé $GeEuTe$, calculées en fonction de la distance entre deux atomes Eu.

Distance d (\AA)	E_{FE}	E_{AFM}	$\Delta E = E_{AFM} - E_{FE} * 10^{-6}$ (meV)	J (meV) $* 10^{-6}$
4.3204	-319685.14157745	-319685.14140377	17.368	5.670
6.1100	-319685.14417831	-319685.14450356	-32.525	-10.6194
7.4800	-319685.13965874	-319685.13967448	-15.74	-5.13911
9.6608	-319685.14171657	-319685.13783353	4.004	0.1959

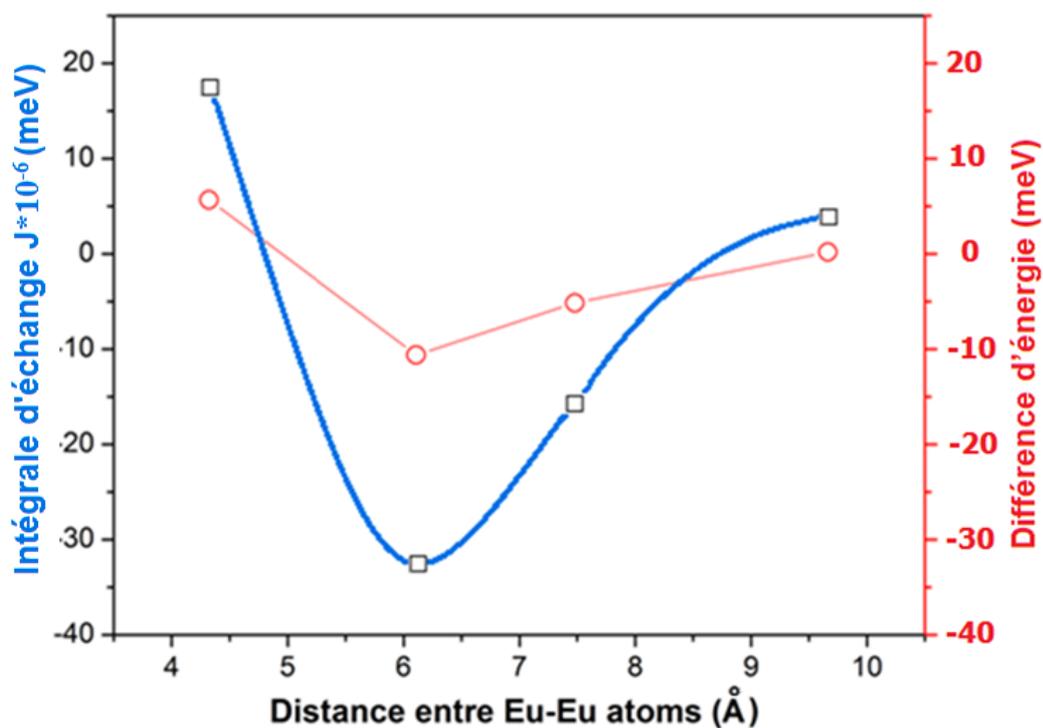


Figure IV.22 : Courbe de l'intégrale d'échange et de la différence d'énergie entre les phases FM et AFM, en fonction de la distance d_{Eu-Eu} entre deux atomes europium.

V.3.4 Conclusion

En résumé, ce travail est une contribution à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ge_{1-x}Eu_x X$ ($X = Se, Te$ et $x = 0, 0,25$ et 1).

L'étude est réalisée dans la structure rock salt (RS) ferromagnétique et les calculs sont effectués à l'aide du code Wien2k.

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ont été étudiées en utilisant les approximations PBE-GGA et PBE-GGA + U.

Les courbes de densités d'états calculées montrent le comportement semi-conducteur ferromagnétique des composés GeEuSe et GeEuTe lorsque nous utilisons l'approximation GGA + U. Nous avons remarqué que le terme U-Hubbard a une influence considérable sur les états f de l'Eu. Les moments magnétiques totaux de ces composés sont calculés dans la phase ferromagnétique (FM). Nous avons constaté que l'approximation GGA+U augmente le moment magnétique de l'ion Eu et diminue celui des éléments non magnétiques Ge, Se, Te ainsi que celui des sites interstitiels.

Les valeurs des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ ont des signes négatifs, mettant en évidence le mécanisme de double échange.

Les valeurs calculées de l'intégrale d'échange du composé GeEuTe ont permis de mettre en évidence une transition de phase magnétique où, en effet, ce composé passe de la phase FM vers la phase AFM conformément au principe du mécanisme d'échange RKKY.

Références de chapitre IV :

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(18), 3865 (1996).
- [2] S.V. Streltsov, A. YuManakov, A.P. Vokhmyanin, S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, *J. Phys. Condens. Matter* 385501–385505, 21(2009).
- [3] C.M.I. Okoye, *J. Phys. :Condens. Matter* 8625–8637, 14(2002).
- [4] A.A. Khan, I. Khan, I. Ahmad, Z. Ali. *Materials Science in Semiconductor Processing*.85–94, 48(2016)
- [5] H. Wiedemeier, H.G. vonSchnering, *Z. Krist.* 295–303, 148 (1978).
- [6] S.G. Hickey, C.Waurisch, B. Rellinghaus, A. Eychmuller, *J. Am. Chem. Soc.* 130 14978–14980 (2008).
- [7] L. Chang L, P. J. Stiles and L. Esaki *IBM J. Res. Dev.* 10 484(1966).
- [8] R. Shaltarf. E. Dergtin. J-Y. Raty, Ph. Ghenez, and X
- [9] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin,
- [10] X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [11] D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H.-S. Ahn, S. Han, J. Lee. *Phys. Rev. Lett.* 98 No. 115503 (2007).
- [12] P. Larson, R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 75, 045114 (2007).
- [13] L. Vegard, *ZeitschriftfürPhysik, Physics and Astronomy*, 5, 17-26 (1921).
- [14] Y W Tung, M L Cohen, *Phys. Rev. B* 2, 1216 (1970).
- [15] M. Moradi, M. Rostami, M. Afshari, *J. Computational Materials Science* 69, 278–283 (2013).
- [16] P. Wachter, *Crit. Rev. Solid State Sci.* 3, 189 (1972).
- [17] P. Larson and W. R. L. Lambrecht, *J. Phys.: Condens. Matter* 18,11333 (2006).
- [18] S. Sanvito, P. Ordejon, and N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001).
- [19] L. Pardini, V. Bellini, F. Manghi, C. Ambrosch-Draxl *Comput. Phys. Commun.* 183, 628 (2012).
- [20] Y. Koichiro, K. Akio, K. Michie, H. Chiyuki, S. Hitoshi, S. Kenya, T. Arata, M. Takayuki, T. Masaki. *Electron Spectroscopy and Related Phen.*144- (2005).
- [21] M. Schlipf, M. Betzinger, M. Ležaić, C. Friedrich, and S. Blügel, *PHYS REV B* 88, 094433 (2013)
- [22] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, and L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [23] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. S,as,iog~ lu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, and J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007).

*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Dans ce présent travail, nous avons effectué des calculs de premiers principes en utilisant la méthode FP-LAPW+lo dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en spin polarisé (SP-DFT), implantée dans le code Wien2k. Le travail a consisté à calculer les propriétés des composés qui ont fait objet de cette présente étude dans le but d'investiguer leurs comportements.

Nous avons étudié trois types de composés : les composés $Mg_{1-x}V_xS$, $Ge_{1-x}Ti_xTe$ réalisés respectivement par le dopage du binaire MgS par le vanadium (V) et le GeTe par le titane (Ti) et les composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X= Se, Te$), obtenus par le dopage des binaires GeTe et GeSe par l'euporium (Eu).

Les propriétés structurales des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ($x=0.125, 0.25, 0.50$ et 0.75) dans les deux structures Rock-Salt (RS) et Zinc blend (ZB) ont été calculées en utilisant l'approximation WC-GGA tandis que celles des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75) dans la structure RS et celles des composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X= Se, Te$) dans la structure RS ont été calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}V_xS$ ont été calculées en utilisant l'approximation TB-mBJ tandis que celles des composés $Ge_{1-x}Ti_xTe$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}X$ ($X= Se, Te$), elles ont été calculées par l'approximation PBE-GGA+U qui tient compte de la corrélation électron-électron par l'introduction du terme d'Hubbard U dont la valeur a été ajustée à $U= 4$ dans notre cas.

Les résultats ont montré que le composé $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$ est presque semi-métallique, quant aux composés $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ et $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$, ils sont semi-métalliques présentant une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi. On a noté un gap direct au point R de haute symétrie de la zone de Brillouin et dont la valeur augmente au fur et à mesure que la concentration du dopant (Ti) augmente. Nous avons aussi constaté une augmentation de la valeur du gap semi-métallique avec l'augmentation de la concentration de (Ti).

Dans ces composés ($Ge_{1-x}Ti_xTe$), l'état ferromagnétique est stable par l'effet de l'hybridation p-d mettant en jeu les états 3d-Ti et 5p-Te. Les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ ont respectivement des signes positifs et négatifs indiquant un échange antiferromagnétique.

Les propriétés des composés ferromagnétiques $Mg_{1-x}V_xS$ ($x = 0,125, 0,25, 0,50$ et $0,75$) ont été étudiées dans les structures Rock-salt et Zinc-blend.

Dans la structure ZB, les composés de concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.50 sont des demi-métaux caractérisés par un large gap énergétique direct dans la direction Γ pour les spins minoritaires et dont la valeur diminue avec l'augmentation du taux du dopant (V) ; ils sont aussi caractérisés par un gap semi-métallique qui diminue aussi avec la concentration de (V) et possède la meilleure valeur dans le composé le moins concentré en vanadium.

Pour le composé de concentration 0.75 , on a noté un comportement métallique pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires.

L'interaction d'échange dans ces quatre composés dopés au vanadium est antiferromagnétique si on se réfère aux signes de leurs constantes d'échange ($N_{0\alpha} < 0$ et $N_{0\beta} > 0$).

Dans la structure Rock-Salt (RS), les quatre composés sont des semi-conducteurs ferromagnétiques et sont caractérisés par le mécanisme de double échange. Il a été observé dans ce cas également une diminution de la valeur du gap énergétique en fonction de la concentration du vanadium dans les composés.

Les propriétés électroniques et magnétiques des composés $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ et $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ dans la structure Rock-salt ont été calculées par deux approches : PBE-GGA et PBE-GGA+U.

Les résultats obtenus par la PBE-GGA ont montré que le composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Te$ est un demi-métal alors que le composé $Ge_{0.75}Eu_{0.25}Se$ est un métal ; par contre, les résultats obtenus par la PBE-GGA+U ont donné, pour les deux composés, un comportement ferromagnétique semi-conducteur avec un gap énergétique direct pour les deux directions du spin. Nous signalons que la valeur du gap dans ces composés est faible, de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt. Le mécanisme d'échange dans ces composés est de type RKKY.

En perspective, nous comptons compléter cette présente recherche par la détermination de la température de Curie des demi-métaux et par l'étude des propriétés optiques des semi-conducteurs magnétiques dilués ferromagnétiques.

Annexe

Annexe I :

I.1 Impuretés magnétiques

Dans un semi-conducteur magnétique dilué, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations de la matrice hôte. Parmi celles-ci, les métaux de transitions possèdent une couche 3d partiellement remplie et responsable des propriétés magnétiques.

En position substitutionnelle dans un réseau zinc blende ou wurtzite, un ion magnétique isolé est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre anions premiers voisins. On s'appuie ici sur des considérations de symétrie avec la théorie des groupes pour déterminer la levée de dégénérescence induite par la géométrie tétraédrique des anions plus proches voisins.

Pour le niveau $3d^1$ dans un environnement de symétrie tétraédrique, on est devant le modèle mono électronique qui consiste à prendre pour chacun des électrons de la couche 3d de l'ion du métal de transition, la fonction d'onde mono électronique du niveau $3d^1$. La structure tétraédrique des anions environnants possède les mêmes propriétés de symétrie qu'un cube (figure 1).

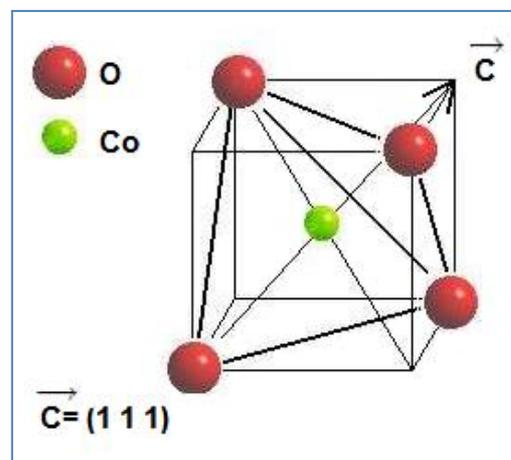


Figure. 1 : Environnement tétraédrique d'un ion magnétique isolé formé par 4 anions premiers voisins. Effet du champ cristallin tétraédrique et de la déformation trigonale sur un niveau 3d mono électronique.

Le champ cristallin de symétrie tétraédrique provoque la levée de dégénérescence du niveau $3d^1$ en 2 niveaux : e_g (2 fois dégénérés) et t_{2g} (3 fois dégénérés). Les fonctions d'onde du niveau $3d^1$ correspondantes sont : $(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$ de symétrie e_g et $(xy ; yz ; zx)$ de symétrie t_{2g} . Dans la structure wurtzite réelle, ce tétraèdre est légèrement déformé (élongation du tétraèdre suivant l'axe c). Cela implique une déformation trigonale qui induit la levée de

dégénérescence du niveau t_{2g} en un niveau a_1 non-dégénéré et e_g doublement dégénéré. L'approximation mono électronique est notamment utilisée dans l'approximation d'Hartree-Fock (HF) dans laquelle les fonctions multiélectroniques sont décrites par des déterminants de Slater de fonctions mono électroniques. Le modèle d'Anderson, basé sur l'approximation HF, utilise comme base des déterminants de Slater qui sont décrits dans le formalisme de seconde quantification.

I.2 Ions Magnétiques caractérisés par une couche 3d

Les éléments de transition présentent une couche 3d incomplète, responsable sur l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leurs hybridations avec les états p de la bande de valence. La fonction d'onde multiélectronique de la couche 3d peut être présentée sous la forme d'orbitales Hartree-Fock à un électron. La couche 3d se sépare en un niveau 3d entièrement occupé et un niveau 3d vide ou partiellement rempli, selon le type de l'élément de transition.

Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet e_g et un triplet t_{2g} . Il y a alors hybridation entre les états t_{2g} de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux e_g [1].

Les différences entre les métaux de transition apparaissent dans la variation des énergies des états e_g et t_{2g} . Cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d. L'effet peut être illustré par la densité d'états, calculée par Masek [2], dans ZnSe dopé au Mn et au Co. Dans le cas du ZnMnSe, le calcul prévoit deux pics de densité d'états localisés à environ 3 eV et 2.7 eV respectivement au-dessous et au-dessus du sommet de la bande de valence. Les deux premiers correspondent aux états e_g et t_{2g} occupés, les deux autres aux états libres. Dans le composé ZnCoSe, les états e_g et t_{2g} se trouvent à 4eV au-dessous du sommet de la bande de valence. Les états e_g , occupés par deux électrons, se trouvent dans la bande de valence et les états t_{2g} , libres, dans la bande interdite, proches du sommet de la bande de valence.

Annexe II : Interactions entre ions magnétiques

II.1 Interactions d'échange

Les propriétés magnétiques et magnéto-optiques de semi-conducteurs magnétiques (SCM) sont régies par les interactions d'échange. Ces interactions sont de deux types :

Les interactions d'échange entre électrons délocalisés de type sp et électrons des ions magnétiques de type d (interactions p-d), sont particulièrement responsables d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence du champ magnétique.

Les interactions d'échange entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents sont responsables des propriétés magnétiques des SCM.

Dans les deux cas, les mécanismes d'échange peuvent être différents et nécessitent une description adéquate. Celle-ci a été effectuée dans le cas des ions du manganèse par Bhattarjee [3] et Larson et al [4, 5]. Blinowski et Kacman [6, 7] ont étendu le modèle d'échange aux différentes configurations électroniques des ions de transition.

II.2 Effet Zeeman géant

Un champ magnétique externe entraîne une levée de dégénérescence des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur. Dans un DMS, cette levée de dégénérescence est beaucoup plus grande car l'effet du champ magnétique est amplifié par le moment magnétique des ions de transitions et par l'interaction sp-d.

A cause de la valeur élevée des constantes d'échange dans les composés semi magnétiques, on obtient un éclatement géant des bandes, c'est l'**effet Zeeman géant**.

II.3 Interactions sp-d

Les interactions sp-d entre électrons délocalisés (s ou p) et ions magnétiques du cristal peuvent être décrites, dans le cas du Mn, par l'Hamiltonien d'Heisenberg suivant.

$$H_{v,c} = - \sum_i (T) J_{v,c} (\vec{R}_i - \vec{r}) \vec{S}_i \vec{\sigma} \quad (1)$$

Où les indices v et c désignent les bandes de valence et de conduction et i les sites occupés par les ions magnétiques. $J_{v,c}(\vec{R}_i - \vec{r})$, rapidement variables à l'échelle de la cellule unité, représente le couplage d'échange entre l'ion magnétique (\vec{S}_i, \vec{R}_i) et l'électron ($\vec{\sigma}, \vec{r}$).

Dans le cas des électrons de conduction, ou l'hybridation s-d est interdite à $K=0$ en raison de la symétrie, le mécanisme d'interaction dominant est l'échange direct. Il a pour origine l'interaction coulombienne et il en résulte un couplage ferromagnétique entre les spins des électrons s et d.

Le même effet existe pour des électrons de valence, il est cependant négligeable par rapport à l'échange indirect p-d, du à l'hybridation des états p et d. L'Hamiltonien utilisé par Larson et al [4,5], pour déterminer la forme analytique de la constante d'échange, a la forme d'un Hamiltonien multi sites d'Anderson, contenant les termes principaux :

$$H = H_0 + H_d + H_{pd} + H_x \quad (2)$$

Où H_0 décrit les bandes de valence et de conduction, H_d les états d des ions de transition et H_{pd} décrit l'hybridation p-d. Le terme H_x décrit l'échange direct p-d. Il a été démontré que le mécanisme dominant d'échange, échange cinétique, est du 2^{ème} ordre en perturbation. Ce mécanisme, rendu possible par l'hybridation p-d, fait intervenir deux transitions virtuelles entre la bande de valence et les orbitales t_{2g} de la couche d.

Il est possible d'obtenir une description analytique du potentiel d'échange $J_{v,c}(\vec{R}_i - \vec{r})$, ou plus exactement de l'intégrale d'échange, définie par :

$$\beta = \langle X \langle j_v(r) \rangle X \rangle = \langle Y \langle j_v(r) \rangle Y \rangle = \langle Z \langle j_v(r) \rangle Z \rangle \quad (3)$$

Bhattacharjee [8] et Blinowski et Kacman [6, 7] ont obtenu une formule explicitée de l'intégrale d'échange dans le cas du champ cristallin intermédiaire, valable pour les ions de Mn^{2+} :

$$N_0 \beta = -(1/2S).32v^2pd [(\varepsilon_p - \varepsilon_d)^{-1} + (U_{eff} + \varepsilon_d + \varepsilon_p)^{-1}] \quad (4)$$

Où N_0 désigne le nombre de cellules par unité de volume, S est le spin total de la couche 3d et V_{pd} un paramètre de l'hybridation p-d. ε_p est l'énergie du sommet de la bande de valence, ε_d l'énergie $t_{2g} \uparrow$ et U_{eff} l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons t_{2g} sur le même site, avec le même moment orbital et de spins opposés. La première contribution à l'équation (2) correspond à une émission virtuelle d'un électron, à partir d'un orbital $t_{2g} \uparrow$ vers la bande de valence. Le second terme décrit une absorption virtuelle d'un électron de valence vers l'état $t_{2g} \downarrow$.

La position des niveaux $t_{2g} \uparrow$ et $t_{2g} \downarrow$ par rapport à la bande de valence et la valeur de l'énergie U_{eff} ($\varepsilon_p > \varepsilon_d$, $U_{\text{eff}} > \varepsilon_p - \varepsilon_d$) ont pu être déterminées expérimentalement pour les composés à base de CdSe, dopé avec Mn, Fe et Co. L'échange cinétique p-d dans les composés de manganèse, Fer et Cobalt conduit à l'interaction de type antiferromagnétique, $N_0\beta < 0$.

La validité d'un hamiltonien de type Heisenberg pour décrire les interactions p-d a été discutée par Bhattacharjee [8] (et Blinowski et Kacman [6, 7]). Ils ont démontré que dans le cas des ions V^{2+} , C^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} , où les orbitales $t_{2g} \uparrow$ et $t_{2g} \downarrow$ sont partiellement remplies, les termes de couplage faisant intervenir l'ion magnétique doivent apparaître. Toutes fois, pour Mn^{2+} , Fe^{2+} et Co^{2+} , où les orbitales $t_{2g} \uparrow$ sont entièrement remplies et $t_{2g} \downarrow$ vides, l'échange p-d se réduit à une interaction de type Heisenberg.

II.4 Interactions d-d

L'interaction d'échange isotrope entre deux spins localisés S_i et S_j est décrite par un Hamiltonien de type Heisenberg:

$$H_{v,c} = -2J(R_{ij}) S_i S_{ji} \quad (5)$$

Où $J(R_{ij})$ est le potentiel d'échange entre deux spins séparés par une distance. Elle fait intervenir les processus d'échange sp-d entre électrons de bandes et les spins localisés des ions magnétiques. Cependant, elle correspond cette fois-ci à un processus de quatrième ordre en perturbation, se faisant par l'intermédiaire de deux électrons de valence ou de conduction.

Les trois mécanismes possibles d'interaction d-d sont : le mécanisme dominant des interactions d-d, nommé super échange, se fait par l'intermédiaire de trous, faisant intervenir le processus d'hybridation p-d [8]. Le second mécanisme, le processus Bloembergen-Rowland, fait intervenir un électron de conduction et un trou de valence. La contribution du troisième mécanisme, nécessitant deux électrons de conduction est négligeable.

Il faut mentionner aussi l'existence d'un autre type d'interaction d-d ; ce sont les interactions anisotropes de type Dzialoszynski-Moriya [9], décrites par l'Hamiltonien de la forme suivante :

$$H_{DM} = -2J \overrightarrow{D}_{ij} \overrightarrow{S}_i \overrightarrow{S}_{jl} \quad (6)$$

Ces interactions, de deux ordres de grandeurs sont plus faibles que les interactions isotropes d-d.

Larson et al [4, 5] ont déterminé l'expression analytique du potentiel de super échange dans le cas des ions du manganèse, en utilisant le même modèle que dans le cas d'interactions p-d, le terme de couplage $J(\vec{R}_{ij})$ a la forme :

$$J(\vec{R}_{ij}) = (1/2 S^2) \cdot V_{pd}^4 (U_{eff} + \epsilon_d - \epsilon_p)^{-2} [U_{eff} - 1 + (U_{eff} + \epsilon_d - \epsilon_p)^{-1}] \cdot f(R_{ij}/a) \quad (7)$$

La fonction $f(R_{ij}/a)$ décrit la décroissance de l'interaction avec la distance entre les ions. Sa forme approximative peut être établie à partir des constantes d'échange trouvées expérimentalement, « a » est le paramètre de maille du réseau cubique.

$S = \frac{5}{2}$ pour les ions Mn^{+2} .

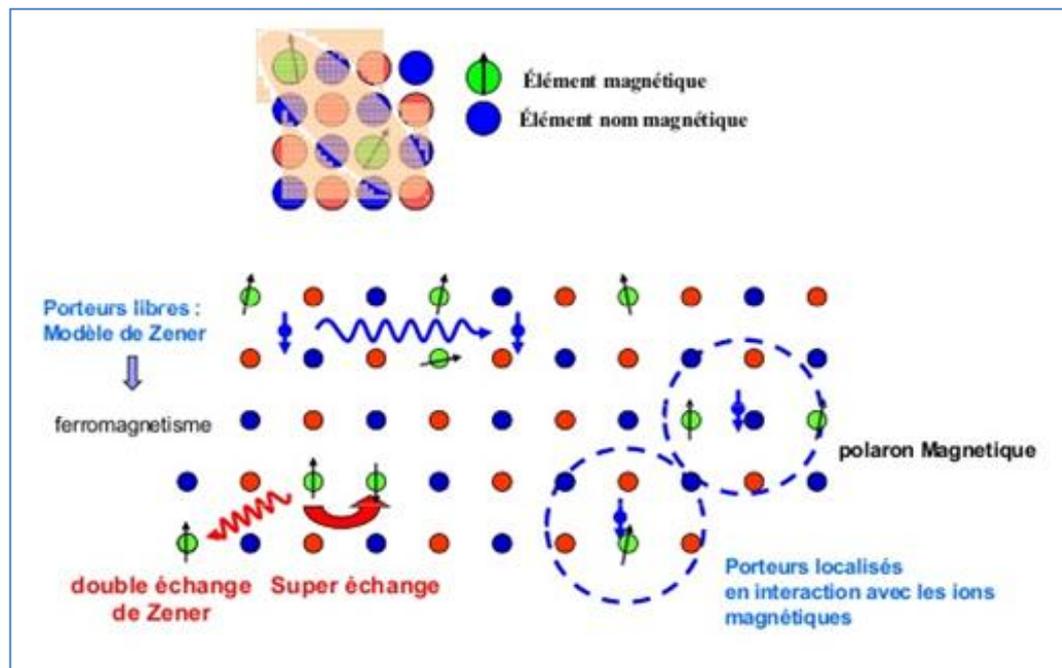


Figure 2 : Interactions entre ions magnétiques.

Annexe III : Méthodes de calculs

Les différents programmes utilisés par Wien2K sont indépendants, rédigés en FORTRAN 90 et liés par le C-SHEL SCRIPT. Les programmes de l'initialisation sont résumés comme suit :

- **NN** : Enumère les distances entre les plus proches voisins et aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : Génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme les états de cœur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : Génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

La deuxième partie est nommée le cycle auto-cohérent ou champ auto-cohérent noté SCF (Self Consistent Field) (partie droite de la Figure 3). Il calcule le potentiel de l'équation KS, diagonalise les matrices Hamiltoniennes et de chevauchement, génère des valeurs propres et des vecteurs propres, intègre tous les états de valence et obtient la densité d'électrons de valence, résout le calcul atomique et obtient la densité électronique de cœur, mélange les deux densités électroniques avec l'ancienne densité électronique totale et obtient la nouvelle densité électronique totale.

Les programmes de SCF sont les suivants :

- **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
- **LAPW1** : Calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Par la suite, il vérifie si les critères de convergence sur la densité électronique totale ou sur l'énergie totale du système sont satisfaits; si oui il s'arrête sinon il recommence.

En plus des deux parties principales, WIEN2k a beaucoup de paquets supplémentaires à évaluer et une variété de propriétés du système : optimisation de la géométrie, propriétés électroniques (la densité d'états, structure de bande), propriétés magnétiques (moments magnétique totaux et partiels), propriétés élastiques (constante élastique), propriétés optiques, etc....

Deux types de modes de parallélisation sont implémentés dans le code WIEN2k pour augmenter l'efficacité du calcul. L'un est la parallélisation de k-point, qui distribue les calculs pour les différents k-points sur plusieurs processeurs. Cette méthode n'est utile que pour les petits calculs et une faible bande passante de communication entre les processeurs. Si on traite des systèmes de taille suffisamment grande n'ayant que peu de k-points, la parallélisation à grains fins peut être appliquée en plus. Les matrices Hamiltoniennes et de chevauchement sont diagonalisées pour chaque point-k sur des processeurs différents. La vitesse de cette méthode dépend fortement de la communication entre les processeurs, du nombre de processeurs et de la taille de la matrice.

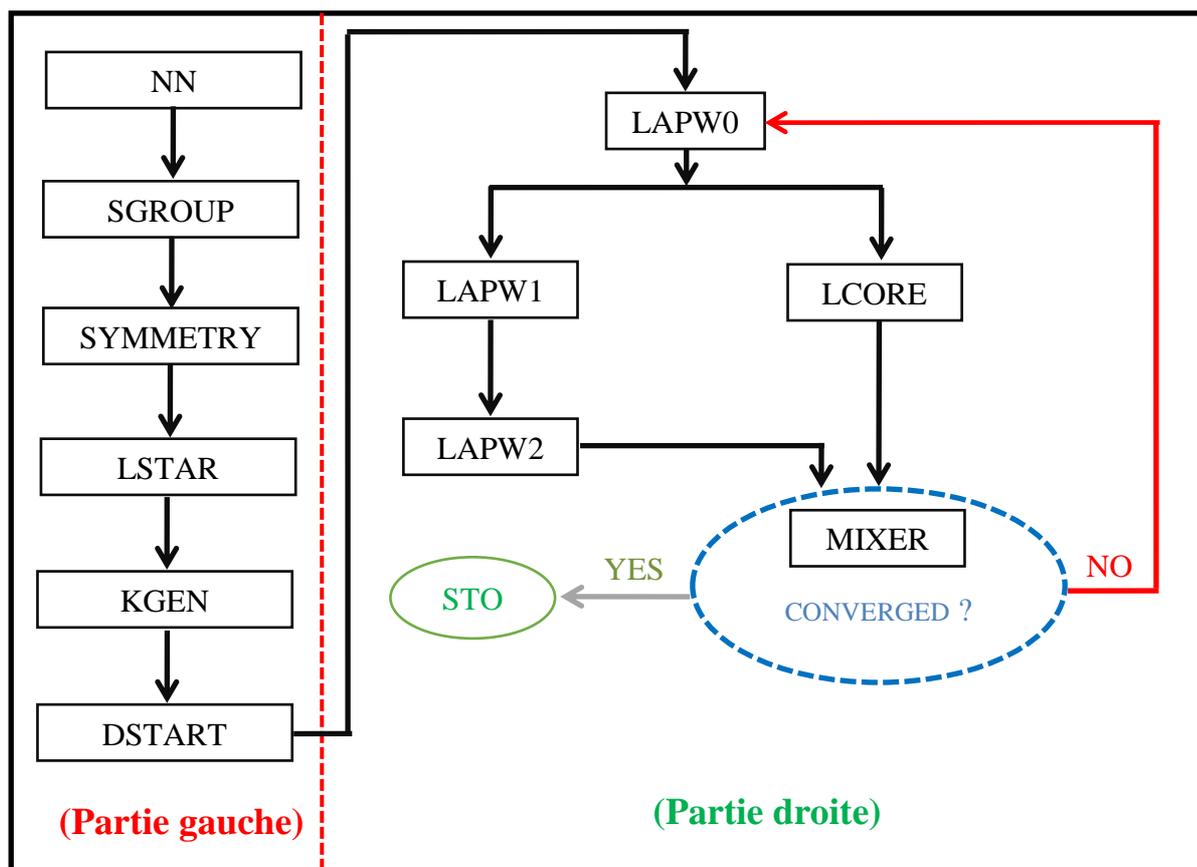


Figure 3: Organigramme des programmes du code Wien2k.

Références:

- [1] A. Twardowski, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jonge, "II-VI compounds", Ed. M. Jain, p. 227 (World Scientific, Singapore 1993).
- [2] J. Masek, Solid State Commun. 78, 351 (1991).
- [3] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman, B. Coqblin, Physica 117-118 B, 4449-451 (1983).
- [4] B. E. Larson, K.C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlson, Phys. Rev. B37, 4137 (1988).
- [5] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlson, Solid State Commun. 56, 347 (1985).
- [6] J. Blinowski, P. Kacman, Phys. Rev. B46, 12298 (1992).
- [7] J. Blinowski, P. Kacman, Mjewski, Materials Sciences Forum 182-184, 779 (1992).
- [8] A. k. Bhattacharjee, Phys. Rev. B46, 5266 (1992).
- [9] B. E. Larson, and H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 67, 5084 (1990).

Production scientifique



Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ferromagnetic Rock-Salt and Zinc Blende Structures of 3d (V)-Doped MgS

ZEYNEB ABDELLI ^{1,2,3} ATHMANE MEDDOUR,¹
CHAHRAZED BOUROUIS,¹ and MOHAMMED HADI GOUS¹

1.—Laboratoire de Physique des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algeria. 2.—e-mail: abdelli.zeyneb@univ-guelma.dz. 3.—e-mail: zineb.abdelli.physique@gmail.com

In this work, we studied the properties of vanadium doped binary MgS compound $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0.125, 0.25, 0.50$ and 0.75) in both ferromagnetic rock-salt and zinc-blende structures. The studied properties are structural, electronic and magnetic. The objective of this study is to explore the new dilute magnetic semiconductor systems. We have used two approximations to simulate these properties: Wu–Cohen generalized gradient approximation for structural properties, and the modified Becke–Johnson potential combined with the local density approximation for electronic and magnetic properties. The general context in which the calculations are done is based on the formalism of the spin-polarized density functional theory and the full-potential linear-augmented plane wave method. Among the various compounds studied, we have identified a ferromagnetic semiconducting behavior in the rock-salt structure. In the zinc-blende structure, we have one metallic candidate consisting of 75% V-doping of the Mg-sublattice, and all other compounds have a half-metallic ferromagnetic behavior. We conclude that the $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ compounds, for $x = 0.125, 0.25$ and 0.50 , in the zinc-blende structure are a diluted magnetic semi-conductors materials. To see the effects of the exchange splitting process, the exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ are calculated. For each concentration x , we have found the values of the total magnetic moment equal to $3 \mu_{\beta}$ excepted for the case of $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ compound in the zinc-blende structure. The value of the total magnetic moment is due principally to V magnetic atom and to other both nonmagnetic atoms Mg and S, which show small local magnetic moments localized on their sites. The presence of ferromagnetic order in this type of compound can be explained by the p-d hybridization phenomena.

Key words: MgVS, DFT calculations, FPLAPW, diluted magnetic semiconductors, spintronics, ferromagnetism, magnetic properties

INTRODUCTION

During the last decade, the exploration of new dilute magnetic semiconductors (DMS) designed for the development of practical semiconductor spintronics devices drew extensive attention worldwide.

As is known that the usefulness of semiconductors resides in the ability to dope them with

impurities to engineer their band structures and improve their electronic performances.

In particular, transition metal (TM) doping usually induces magnetic properties into nonmagnetic semiconductors, so that both charge and spin degrees-of-freedom of the electrons must be taken into account simultaneously. This category of doped semiconductors with magnetic ground states is called diluted magnetic semiconductors (DMS).¹ DMS materials usually have special electronic properties, such as magneto-electronics, magneto-transport and they may play a key role in the future of science and technology.

Undoubtedly, if the DMS have the properties of half-metallic ferromagnets (HMF), they would find more suitable applications in spintronics. Half-metals are defined by electronic structures that exhibit simultaneously semiconducting or insulating, and metallic properties at the same time in materials, because of their electron spin orientations that are 100% polarized at the Fermi level.^{2,3}

This phenomenon of half-metallic ferromagnetism was intensively explored in the past, and a complete spin polarization was not always observed. The experimental search for half-metals are generally tedious and verification of the expected spin polarization must be carried out. The density functional theory (DFT) has played an important role in this regard as it enables us to perform accurate electronic structure calculations.

Further exploration and predictive design based on the DFT method for a spintronic field can be achieved. Half-metallic properties of DMS compounds have been in fact studied using first-principle calculations. This type of research has especially focused on the transition metal doped III-V and II-VI three-dimensional (3D) semiconductors such as Mn and Cr doped GaN,^{4,5} Fe doped CdS,⁶ $\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}, \text{Se}$ and Te),⁷ V doped CdS and CdTe.^{8,9}

The search for possible spintronic materials has recently led to numerous studies on diluted magnetic semiconductors based on the alkaline earth oxides and alkaline earth chalcogenides as in Cr doped BeSe and BeTe,¹⁰ Cr doped MgSe, MgTe and SrS^{11,12} and V doped SrS, SrSe, SrTe and SrO.^{13,14}

Magnesium sulfide (MgS) is among several classes of materials that are studied in this respect due to their unique properties. MgS is a wonderful barrier material for wide-gap quantum structures because of its large band gap of 4.5 eV. Moreover, it has other attractive features over the III-V semiconductors (e.g. GaN) such as a much larger exciton binding energies and, thus, is more suitable for applications in blue semiconducting lasers.¹⁵

The MgS binary compound exist in a two structures: in rock-salt (RS) with an indirect band gap^{16,17} and in the zinc-blende (ZB) structure with a wide direct band gap (4.5 eV).¹⁸ Furthermore, this compound exists in abundance in the earth's crust¹⁹ and forms a very important closed-shell ionic system crystallizing in the NaCl structure at normal

conditions. It is an important material in engineering with applications in diverse array of areas such as microelectronics, catalysis, medicine, spintronics, and optoelectronics.^{15,20} MgS is still a matter of interest for theoretical and experimental physicists because of its promising properties.

Doping MgS with certain dopants may enhance its electronic, elastic, optical and magnetic properties. Currently, numerous studies have been conducted in order to investigate DMS based MgS properties by using experimental and theoretical methods.

The doping of transition metals on MgS has been studied and the results indicated that the electronic and magnetic properties are modified due to the impurity states.^{21,22} Similarly, Gous et al.²¹ demonstrate that the substitution of Mg by Cr atoms could tailor MgS to a ferromagnetic half-metal due to the effective p-d exchange. Recently, Chen et al.²³ reported that the properties of MgS can be tailored by the doping of Ce atom. Furthermore, it has been predicted that doping of TM such as Mn, Fe, Co and Ni in MgS are very promising approaches to achieve DMSs based on first-principles theoretical calculation.²²

Although previous reports on MgS based DMS focused mainly on the behaviors of DMS based MgS by the doping of transition metal in the zinc-blende structure, the study on the doping of TM atoms in rock-salt MgS is rather rare. In this paper, we extend the magnetic study on ZB structure of MgS compounds to the more stable rock-salt structure.

Based on our knowledge, there are no experimental or theoretical works considering the effect of V on rock-salt MgS, and the V doped MgS in the zinc-blende phase.

In the present work, we present a comparative study of the influence of 3d-V substitutional doping at the Mg site with different concentrations on the structural, electronic and magnetic properties of MgS in both the ferromagnetic rock salt structure where our compounds are stable and the ZB structure, which is chosen for its great technological interest within the framework of first-principles calculations.

The remainder of the paper is organized into three other sections. "General Parameters" section contain some elements on DFT theory and the details of calculates which we have used in this work. In "Results and Discussion" section, we have presented all results, which we have obtained with some discussions related to the structural, electronic and magnetic properties of Mg-V-S compounds. Finally, we present the conclusion in "Conclusions" section.

GENERAL PARAMETERS

To get insight into the electronic structure of MgS doped with transition metal vanadium (V) impurity, the spin-polarized density functional theory

SPDFT²⁴ based calculations has been performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method²⁵ as implemented in WIEN2K *ab initio* simulation code.²⁶ First, the generalized gradient approximation as parameterized in 2006 by Wu–Cohen (WC-GGA)²⁷ has been employed to describe the exchange and correlation energy-functional for the structure optimization. The latter provide an accurate account of solids with ground state structural properties.^{24,28} In addition, we also apply the Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ)²⁹ exchange potential combined with the local density approximation (LDA) approach for the corrected electronic structure and magnetic properties. The TB-mBJ functional theory known to be a successful method to estimate the band gap of the semiconductor. It yields very accurate band gap values and calculates band structure with high accuracy for wide gap insulators, sp-semiconductors and transition metal-based material.^{29,30}

The space group of MgS in a rock-salt structure is $Fm\bar{3}m$ (No. 225) where the Mg and S atoms occupies respectively (0, 0, 0) and (0.5, 0.5, 0.5) positions. On the other hand, in the zinc-blende structure, this compound has a $F\bar{4}3m$ (No. 216) space group where the Mg and S atoms are situated, respectively, in (0, 0, 0) and (0.25, 0.25, 0.25) sites. Concerning the crystal structures of the ternary compound $Mg_{1-x}V_xS$, it is constructed from the unit cell of RS and ZB structures as a standard eight-atom supercell ($Mg_{1-x}V_xS$), which corresponds to (1*1*1) with cubic symmetry. In the unit cell of both RS and ZB structures, concerning the compounds with, respectively, 25% and 75% of V doping, we replace the Mg atoms at the vertex site of supercell and face-center sites with the V atoms and keeping the other three Mg atoms and the four S atoms unchanged. From this configuration, the cubic structure is obtained for the both structures with $P\bar{4}3m$ (No. 215) space group for ZB and $Pm\bar{3}m$ (No. 221) space group for RS. Meanwhile, for 50%, the crystal becomes a tetragonal structure with $P\bar{4}m2$ and $P4/mmm$ (No. 123) space groups for ZB and RS, respectively.

We constructed the (1*1*2) supercell of 16 atoms for $x = 0.125$ of the tetragonal structure with space group $F\bar{4}3m$ (No. 216) and $P4/mmm$ (No. 123) for ZB and RS, respectively.

In the present calculations the [Mg]: $3s^2 2p^6$, [V]: $4s^2 3d^3$ and [S]: $3s^2 3p^2$ states behave as valence electrons for the Mg, V, and S, respectively. All energetically lower states are taken as semi-core and core states. The cutoff energy, which has been regarded as -6 Ry, defines the separation of valence and core states.

In order to achieve convergence for the energy eigenvalues, the wave functions in the interstitial region were expanded in the plane-wave with a cutoff of $R_{MT}K_{max} = 8$. Inside the muffin-tin

spheres, the valence wave functions were expanded up to $l_{max} = 10$. The magnitude of the largest vector in charge density Fourier expansion $G_{max} = 16(\text{Ry})^{1/2}$ was chosen.

The muffin-tin sphere radii R_{MT} are regarded as 2, 2.27 and 2.2 atomic units (a.u.) for Mg, V and S, respectively.

Following the Monkhorst–Pack scheme,³¹ the $14*14*14$ mesh with 3000 points in the k-space was employed to perform integrations over the first Brillouin zone.

Self-consistency is assumed to be achieved when the total energy difference of the system is stable within 10^{-4} Ry and the electron charge density converged with an accuracy of 0.0001 e for the charge density distance between last two iterations of the self-consistent field (SCF) cycles. To obtain the correct results, all parameters of the calculations have been checked carefully.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

The structural parameters such as the lattice parameter (α_0), the module of compressibility (B) and its derived first one (B') once optimized, are generally used in the calculation of the electronic, magnetic and other properties of solids.²⁵

To look for the above-mentioned parameters for the case of the binary alloy MgS and its ternary alloys, we use the Birch–Murnaghan equation (1)³² whose principle consists of fitting the latter with the curve of the total energy as a function of the volume.

$$E_{\text{Tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (1)$$

From Table I, we remark that for MgS, our results of the lattice parameter (α_0) are in good agreement with the experimental data³³ and other theoretical results.^{15–20,34–36} We recall that, for the ternary $Mg_{1-x}V_xS$ alloys, no experimental or theoretical data were found in the literature to be compared with the present work.

The reduction of lattice constants with increasing V concentration in this case means that the ionic radius of V is smaller than the ionic radius of Mg atom.

The variation of the energy as a function of the volume of the $Mg_{1-x}V_xS$ alloys when $x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ for ZB and RS structures in both the ferromagnetic and nonmagnetic phases were calculated to see which structure and which phase are the more stable. On the one hand, results exhibited in Fig. 1 display that the RS and ZB structures are more stable in the

Table I. Equilibrium lattice constant a_0 , bulk modulus B and its pressure derivatives B' for $Mg_{1-x}V_xS$ alloys obtained using the WC-GGA

Compounds	a_0 (Å)			B (GPa)	B'
	Present	Exp	Other		
<i>RS structure</i>					
MgS	5.189	5.19 ⁴³	5.16 ³⁴ , 5.18 ³⁵	77.704	4.088
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	5.162			81.453	4.162
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	5.14			85.747	3.981
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	5.089			83.514	3.777
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	5.007			87.826	4.335
VS	4.874			65.710	6.530
<i>ZB structure</i>					
MgS	5.655	5.66 ²²	5.64 ³⁵ , 5.67 ⁴³	57.771	4.086
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	5.616			59.203	4.183
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	5.609			61.608	4.232
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	5.537			69.772	3.977
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	5.443			58.820	4.032
VS	5.310		5.31 ⁸	87.555	3.102

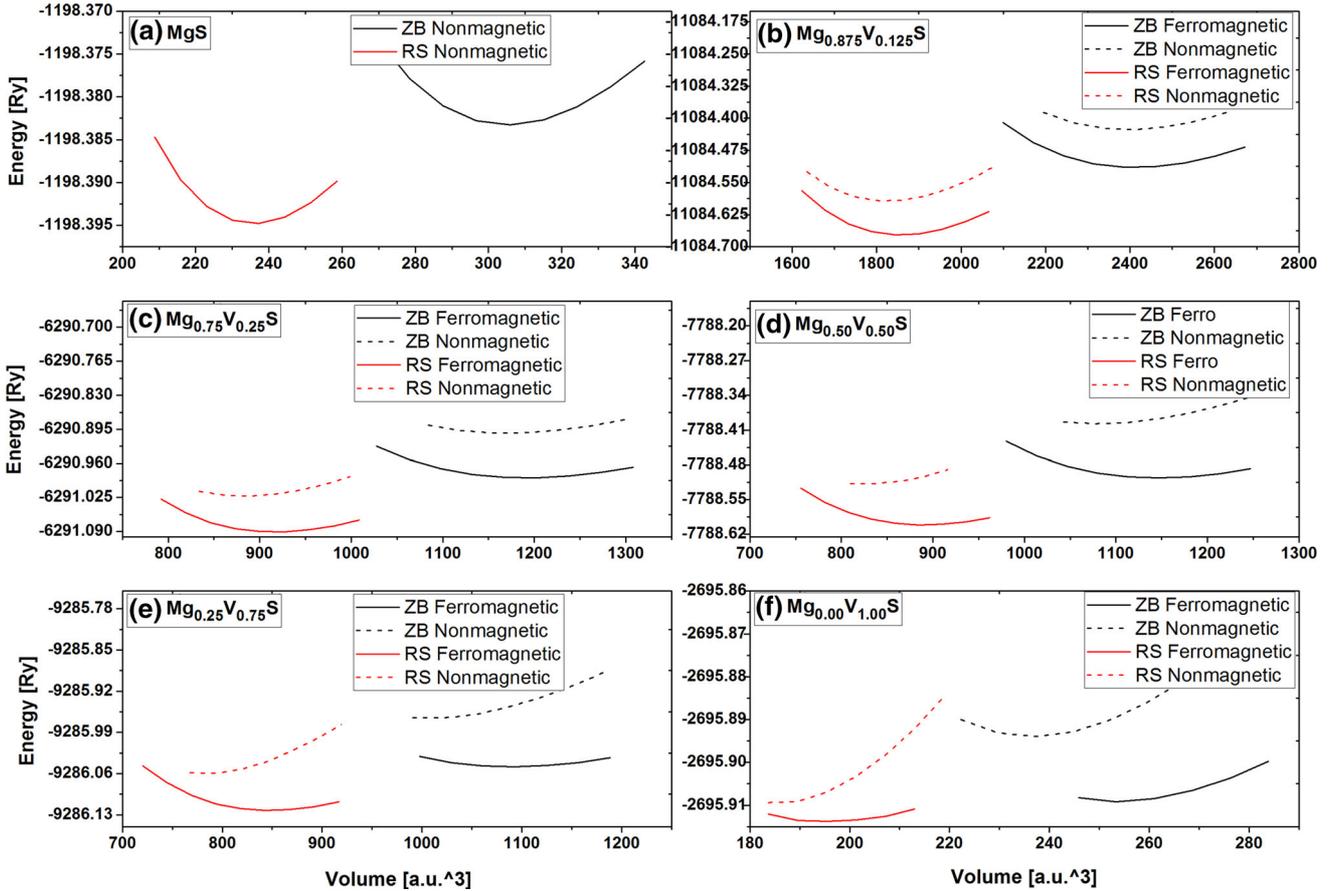


Fig. 1. Calculated total energy optimization as a function of volume per cell of (a) MgS, (b) $Mg_{0.875}V_{0.125}S$, (c) $Mg_{0.75}V_{0.25}S$, (d) $Mg_{0.50}V_{0.50}S$, (e) $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ and (f) $Mg_{0.0}V_{1.0}S$ for ZB and RS phase in both nonmagnetic and ferromagnetic states. The red and black circles indicate the RS and ZB structures, respectively.

ferromagnetic phase, and on the other hand, we see that the ferromagnetic RS structure is more stable than the ferromagnetic ZB structure for all alloys.

From the obtained results on the stability of the binary MgS, we estimate that they are in good agreement, when we compared them with other theoretical results.^{37,38}

Electronic Properties

Electronic Structure

The study of band structure is very important for any semiconducting material to determine its useful applications in optoelectronic, thermoelectric, magneto-optic and electromagnetic devices by calculation of energy band gaps. The electronic properties of MgS in both ZB and RS structures are available in the literature.^{34,37} However, the influence of V impurities on the electronic properties of MgS semiconductor has not been investigated. The spin-polarized band structures of $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ alloys ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) in both ZB and RS structure are calculated at their equilibrium lattice constants using the mbj-LDA along high symmetry directions of the first Brillouin zone (BZ) for both spin-up and spin-down cases are represented in Figs. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, respectively. Therefore, we have plotted the band structure of the binary compound (MgS) for both structures, RS and ZB, in the nonmagnetic phase (Fig. 2). Table II contains the calculated values of energy gap (E_g) and half-metallic gap (G_{HM}) in both rock-salt and zinc-blende structures.

From Fig. 2, we see that MgS material is semiconducting with an indirect band gap located between Γ and X high-symmetry points for the RS phase and a direct band gap at Γ for the ZB phase. These results are in good agreement with other theoretical calculations.³⁴

For the $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ alloys ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$), the analysis of band structures for a spin-down states found that the minima of the conduction band and the maxima of the valence band take place at the Γ point of the Brillouin zone (see in Figs. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10). Where the Fermi level (E_F) lies in the middle of the VB maxima and the CB minima in all $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ alloys for the RS structure, the concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.50$ in the ZB structure thus present a semiconducting behavior in the spin-down channel. For the spin-up channel,

however, the E_F is situated in the upper part of the valence band maxima in the RS compounds structure, which possess a ferromagnetic semiconducting behavior for these alloys. However, in the case of the ZB structure, the VB maxima cross the E_F , which is a sign of a half-metallic character for the spin-down state; an exception is made for the $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ compound, which has a metallic nature in both spin channels.

In our case, the half-metallic gap (G_{HM}) of all compounds is created between the conduction band minimum (CBM) and the Fermi level (0 eV), where the HM gap (G_{HM}) is defined as the minimum between 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,^{39,40} which describes the minimal energy necessary to create a hole in the conduction bands of the minority spin. The values of energy gaps (E_g) and HM gap (G_{HM}) are given in Table II.

These results show that E_g decreases from $x = 0$ to 0.75 due to the widening of $3d$ (V) empty states in the gap of the minority-spin with increasing concentration (x) of vanadium. It should be noted that the values of E_g and G_{HM} given in Table II are for the spin-down configuration. The wide HM gap is a good sign of half-metallic ferromagnets.¹³ Therefore, the $\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ with a higher HM gap (0.892 eV) in ZB structure is predicted to be a better potential candidate for exploring half-metallic ferromagnetic properties, and it will be used in the future as a semiconductor in spintronics applications.

Density of States

After the study of the electronic band structure of $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) compounds, we have plotted the spin-polarized total densities of states (TDOS) and partial densities of states (PDOS) in order to consider their electronic structure in the ferromagnetic rock-salt and in the zinc-blende phase at their equilibrium lattice parameters. Our results for the contribution of each atom and orbital in different bands of the electronic band structure are shown in Figs. 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and 18.

The non-symmetrical states are noted on the spin-up and spin-down TDOS curves. Their origin is due to the strong p-d hybridization between the $3p$ (S) and $3d$ (V) states at Fermi level E_F , seen in the spin-up direction. In RS structure, the hybridization is observed in the top of valence band, involving the states located lower than E_F . In the ZB structure, the hybridization is due to the states existing at E_F level giving the metallic nature for all $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ compounds. On the other hand, for the minority-spin states, TDOS curves show a gap around the Fermi level for all concentrations of compounds in RS structure and for $x = 0.125, 0.25, \text{ and } 0.50$ in ZB

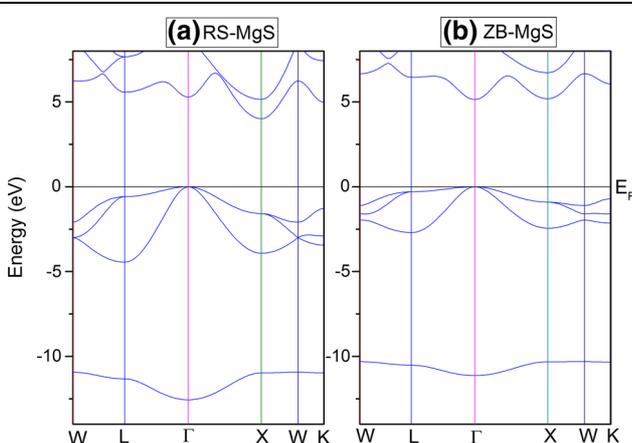


Fig. 2. The band structure of the binary MgS ($x = 0$) in the nonmagnetic phase for both (a) RS and (b) ZB structures.

Table II. Calculated results of the half-metallic G_{HM} (eV) band gaps, spin-minority band gaps E_g (eV), conduction band edge splitting (ΔE_C) and valance band edge splitting (ΔE_v) and exchange constants ($N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$) of each site in $Mg_{1-x}V_xS$ alloys obtained using the mbj-LDA

Compounds	E_g (eV)	G_{HM} (eV)	ΔE_C (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$	Material type
<i>RS structure</i>							
MgS	4.010	–	–	–	–	–	S
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	3.514	–	– 0.037	– 1.736	– 0.200	– 9.260	MS
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	3.370	–	– 0.056	– 1.825	– 0.150	– 4.860	MS
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	2.550	–	– 0.397	– 1.938	– 0.530	– 2.580	MS
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	2.160	–	– 0.667	– 2.120	– 0.593	– 1.884	MS
<i>ZB structure</i>							
MgS	5.130	–	–	–	–	–	S
$Mg_{0.875}V_{0.125}S$	4.844	0.892	1.102	– 3.954	5.877	– 21.14	HM
$Mg_{0.75}V_{0.25}S$	4.622	0.876	1.068	– 4.359	2.848	– 11.62	HM
$Mg_{0.50}V_{0.50}S$	4.581	0.610	1.468	– 4.056	1.195	– 5.409	HM
$Mg_{0.25}V_{0.75}S$	4.129	–	0.984	– 4.585	0.875	– 4.075	M

The last column shows the type of the material: *S* semiconductor, *MS* magnetic semiconductor, *HM* half-metal, *M* metal in both spin channels.

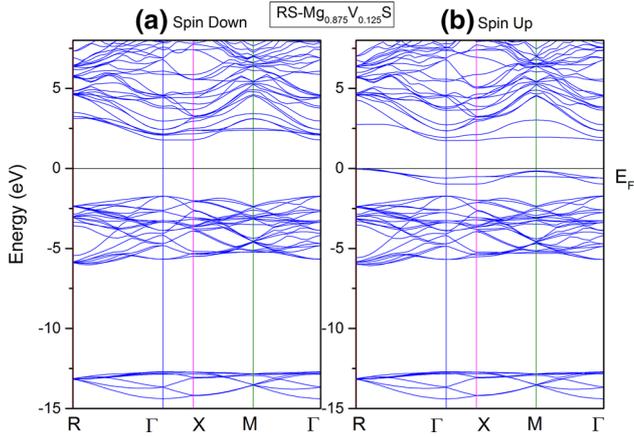


Fig. 3. Spin polarized band structures for $Mg_{0.875}V_{0.125}S$ in the RS structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

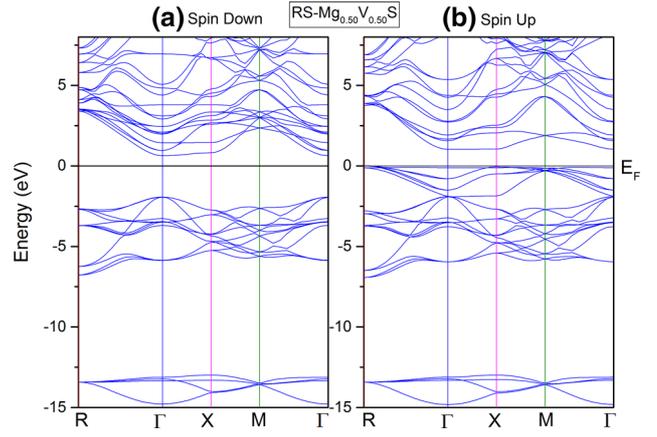


Fig. 5. Spin polarized band structures for $Mg_{0.50}V_{0.50}S$ in the RS structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

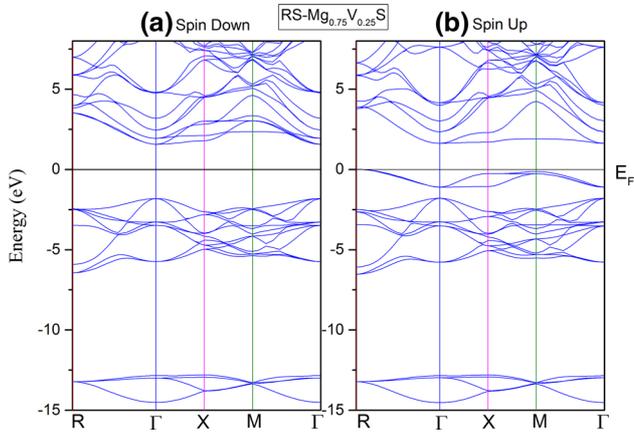


Fig. 4. Spin polarized band structures for $Mg_{0.75}V_{0.25}S$ in the RS structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

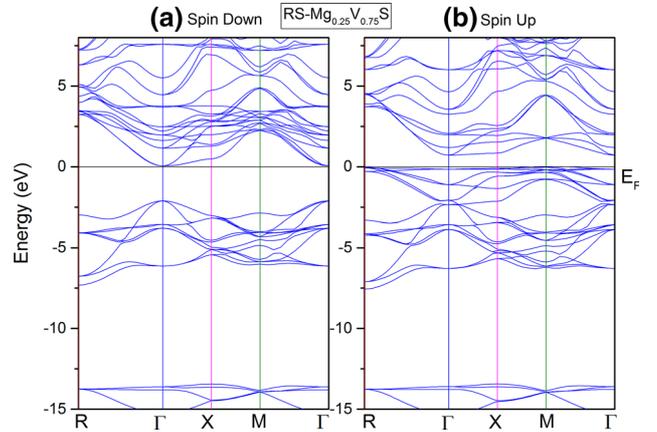


Fig. 6. Spin polarized band structures for $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ in the RS structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ferromagnetic Rock-Salt and Zinc Blende Structures of $3d$ (V)-Doped MgS

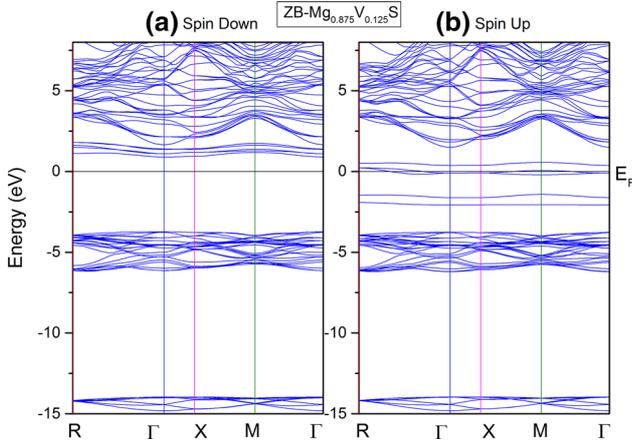


Fig. 7. Spin polarized band structures for $\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ in the ZB structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

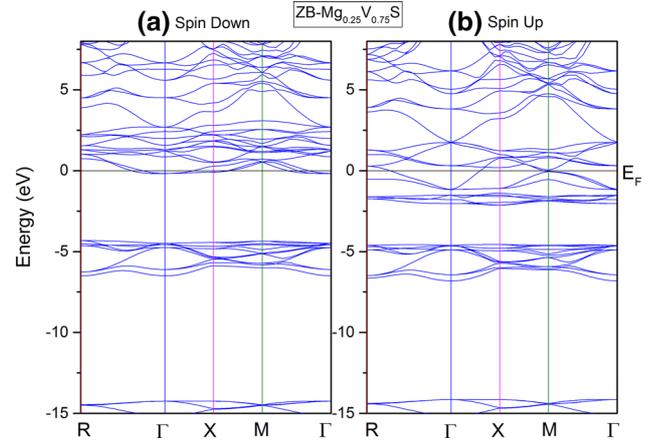


Fig. 10. Spin polarized band structures for $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ in the ZB structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

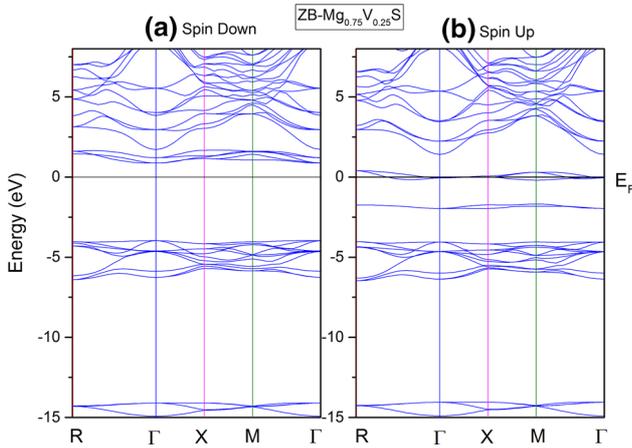


Fig. 8. Spin polarized band structures for $\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ in the ZB structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

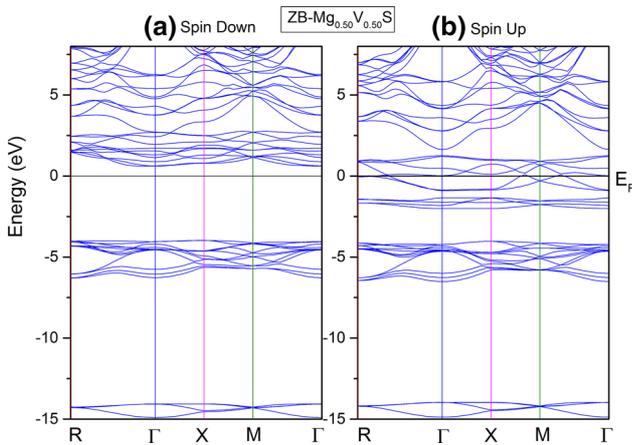


Fig. 9. Spin polarized band structures for $\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ in the ZB structure, with (a) minority-spin (dn) and (b) majority-spin (up). The Fermi level is set to zero (horizontal line).

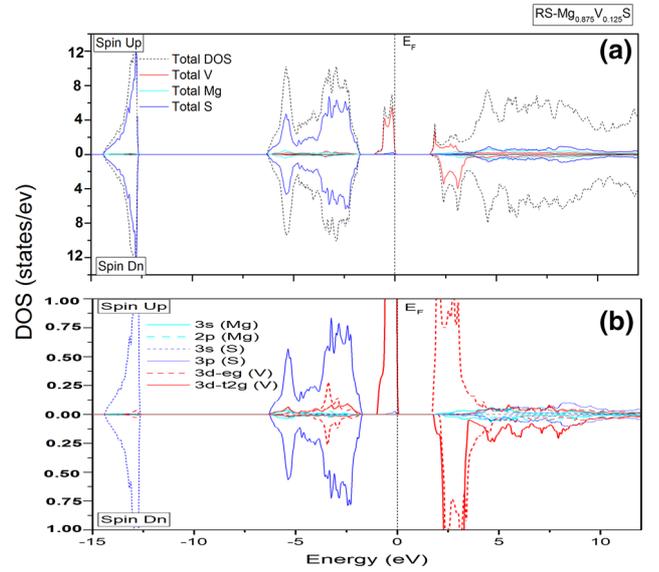


Fig. 11. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ in the RS structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

structure. In summary, we can say that the studied compounds present the half-metallic ferromagnets behavior with a spin polarization of 100% at E_F in

ZB structure and a ferromagnetic semiconductor behavior in the RS structure. Moreover, for $x = 0.75$ in ZB structure, the metallic nature is confirmed by the existence of an electronic state at the Fermi level in both spin channels.

The V^{2+} cation have the electronic configuration of $[\text{Ar}] 3d^3$. It contributes two electrons to the host valence band semi-conductors, which contain $3p$ states of S. Correspondingly, to the crystal field theory and Hund's rule for each concentration, the PDOS show that the five-fold degenerate $3d$ (V) states, which are divided in two parts: the threefold degenerate low-lying $3d t_{2g}$ (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) and the twofold degenerate high lying $3d e_g$ (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) symmetry states. This is due to the effect of the octahedral crystal field formed by surrounding (S) ligands in RS where the valence configuration of the vanadium ion is $\text{V}^{2+} (4s^0 3d^3 - t_{2g}^3 e_g^0)$ having three

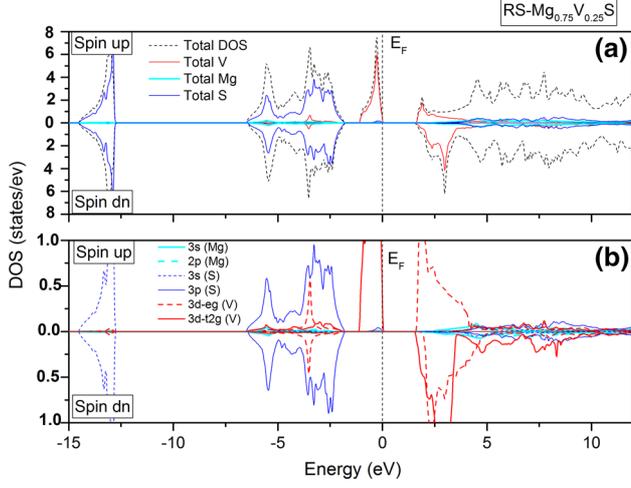


Fig. 12. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ in the RS structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

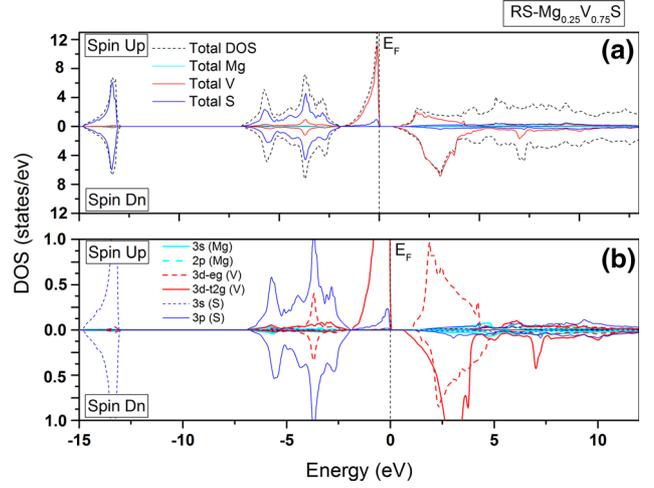


Fig. 14. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ in the RS structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

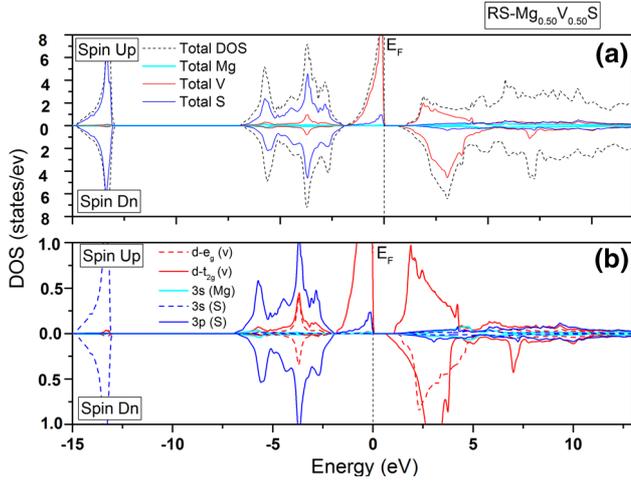


Fig. 13. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ in the RS structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

electrons in majority spin: three in t_{2g}^3 (V) states and empty e_g^0 (V) states.

Where in the ZB structure where the energy of $3d$ e_g states is lower than the energy of $3d$ t_{2g} states, the valence configuration of the vanadium ion is $3d^3$, with three electrons in majority spin, is the following: two in e_g^2 (V) states and one electron in t_{2g}^1 (V). This splitting of V- $3d$ states is due to the tetrahedral crystal field, formed by the surrounding S ion, letting the other minority spin states empty. It explains the origin of the main contribution to the calculated total magnetic moment value.

In the RS and ZB structures, the majority-spin states of the $\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ compound in the valence bands near E_F is due mainly to the t_{2g} (V) states with a very small contribution of the $3p$ -S states; at the bottom of the conduction bands, the main contribution is due to the t_{2g} (V) states and $3p$ (S) states, whereas the hybridization between $3p$ (S)

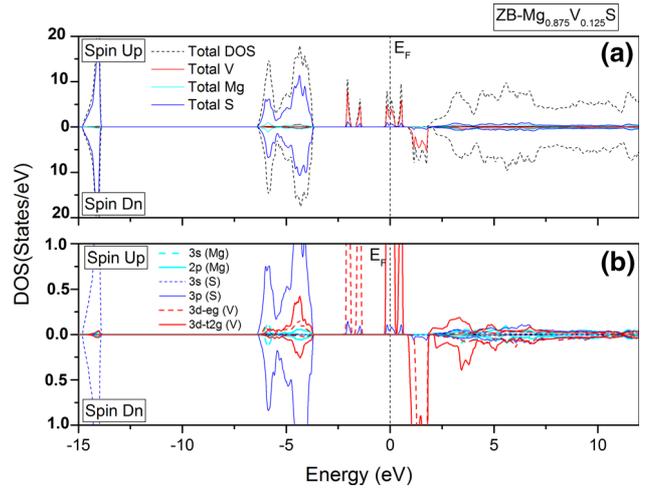


Fig. 15. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ in the ZB structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

and e_g (V) states is almost missing in the RS structure. It is known that the $3d$ (V) partially occupied states of Vanadium impurities are in the origin of created ferromagnetism in the $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ systems. The $3p$ -S states are centered in the valence band in the range between -6.45 (-6.43) eV and -1.74 (-3.67) eV for $\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$, -6.62 (-6.46) eV and -1.76 (-3.67) eV for $\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, -6.85 (-6.51) eV and -1.90 (-4.06) eV for $\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ and -6.93 (-6.86) eV, and -1.92 (-4.47) eV for $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ in RS (ZB) structure. In the highest part of the conduction band up to: 1.68 (1.77) eV, 1.57 (2.15) eV, 0.99 (2.77) eV and 0.92 (3.00) eV for $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 , respectively, the DOS curves mainly constitute the $3p$ -S states and $3s$ -Mg with a weak contribution of V- $3d$

Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ferromagnetic Rock-Salt and Zinc Blende Structures of $3d$ (V)-Doped MgS

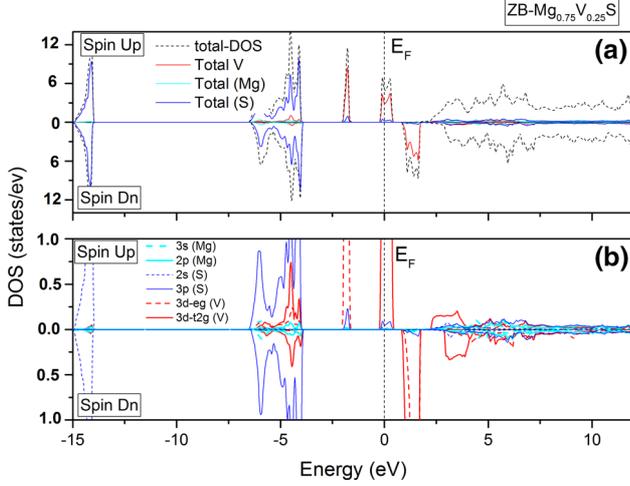


Fig. 16. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states $\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ in the ZB structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

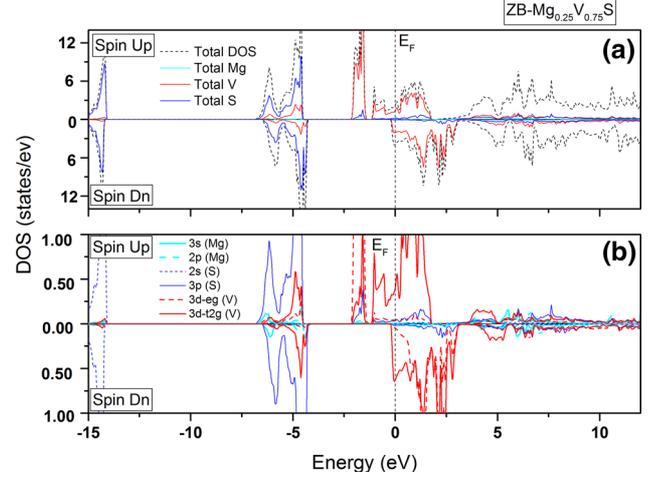


Fig. 18. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states $\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ in the ZB structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

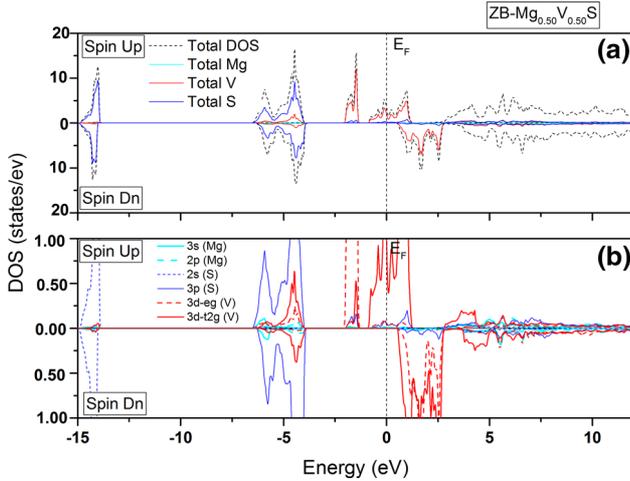


Fig. 17. Spin-polarized (a) total and (b) partial densities of states of $\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$ in the ZB structure. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line).

in both cases. In the bottom of the valence band, it is the $3s$ -S states, which dominate.

Magnetic Properties

Exchange Coupling Constants

Based on the field theory, the expression of Hamiltonian is^{41,42}:

$$H = -N_0\beta s \cdot S \quad (2)$$

where N_0 and β are, respectively, cation content and expresses p-d exchange, s and S , represent, respectively, free hole and the V impurity spins. These parameters are used to calculate the total magnetic moment.

The $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ values, which represent the exchange constant, are calculated according to

Table III. Calculated total and local magnetic moments (in μ_B) for $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ in both RS and ZB structure using mbjLDA

Compounds	V (μ_B)	Mg (μ_B)	S (μ_B)	Tot (μ_B)
<i>RS structure</i>				
$\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$	2.520	0.001	0.016	3.000
$\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	2.519	0.003	0.019	3.000
$\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$	2.531	0.006	0.040	3.000
$\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	2.536	0.012	0.051	3.000
<i>ZB structure</i>				
$\text{Mg}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$	2.344	0.008	-0.003	3.000
$\text{Mg}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	2.339	0.008	-0.007	3.000
$\text{Mg}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{S}$	2.336	0.017	-0.018	3.000
$\text{Mg}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	2.070	0.025	-0.009	2.593

Eqs. 3 and 4 and it results, respectively, from s-d interaction in the conduction band and the p-d interaction in the valence band, respectively. These parameters can be calculated from the band structure and the magnetic properties by supposing the usual kondo interaction, which are known as⁴⁵

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (3)$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (4)$$

where ΔE_v and ΔE_c are the valence and conduction band edge splitting, respectively, estimated from the following equations:

$$\Delta E_c = E_{\text{CBMin}}^{\downarrow} - E_{\text{CBMin}}^{\uparrow} \quad (5)$$

$$\Delta E_v = E_{\text{CBMax}}^{\downarrow} - E_{\text{CBMax}}^{\uparrow} \quad (6)$$

x is the percentage of V in compound and $\langle S \rangle$ is the value of one-half of magnetization per V atom.

Using mbj-LDA approximation, we have calculated ΔE_c , ΔE_v , N_{0x} and $N_{0\beta}$. Their values are listed in Table III. We observe that N_{0x} and $N_{0\beta}$ of the alloys decrease when the percentage of V increase confirming the magnetic character of these alloys.

The negative sign of both $N_{0\beta}$ and N_{0x} mean that the double-exchange mechanism exist in the RS structure compounds because the s-d and p-d interactions are parallel and give an FM character. The values of $N_{0\beta}$ in all compounds are more negative than N_{0x} meaning that the exchange energy involves through the spin-down channel. In the ZB structure, the negative signs of $N_{0\beta}$ and the positive signs of N_{0x} indicate, respectively, the antiferromagnetic exchange coupling between the valence band and the 3d states of V, and the ferromagnetic exchange coupling between the conduction band and valence band.

Magnetic Moment

The total magnetic moments M_{Tot} of $Mg_{1-x}V_xS$ alloys ($x = 0.125, 0.25, 0.50$ and 0.75) and atomic magnetic moments on Mg, V and S sites for both RS and ZB are calculated and listed in Table III. The obtained values show that total magnetic moment originates mainly from the atomic impurity V with a small contribution of Mg and S atoms.

We can also observe that the magnetic moment of the V atom is reduced. This change observed on V magnetic moment is created by the p-d hybridization between the V-3d and the S-p states. The reduced magnetic moment is shared between the nonmagnetic Mg and S sites. The atomic magnetic moments of V and S have opposite signs in the ZB structure, meaning that s-p states and V-3d states interact antiferromagnetically in the valence band.

CONCLUSIONS

We have presented a comparative study of the effect of vanadium doped magnesium sulfide ($Mg_{1-x}V_xS$) ($x = 0.125, 0.25, 0.50$ and 0.75) for both ferromagnetic rock-salt and zinc-blende structures by means of first-principles calculation using the Wien2k code.

The following are considered to be the most important findings of this work:

1. The structural properties results obtained using the WC-GGA approximation showed that the RS phase is more stable than ZB phase in all compounds.
2. The results of structural properties showed that the equilibrium lattice constant of $Mg_{1-x}V_xS$ compounds decrease with increasing V concentration.
3. The electronic properties calculated using the equilibrium lattice parameters confirm that our compounds maintain a semiconducting nature for all of the $Mg_{1-x}V_xS$ alloys ($x = 0.125, 0.25, 0.50$ and 0.75) in the RS structure and half-

metallic character in the ZB structure, except for the $Mg_{0.25}V_{0.75}S$ in ZB structure, which is of a metallic nature.

4. During the exchange splitting operation, the exchange constants N_{0x} and $N_{0\beta}$ values are in opposition signs. This confirms that there is opposite interaction between the valence and the conduction states in the ZB phase. However, in the RS phase the negative sign of both N_{0x} and $N_{0\beta}$ confirms the double-exchange mechanism caused by the s-d and p-d interactions. In all alloys, we have calculated a small local magnetic moment on the nonmagnetic Mg and S sites due to the hybridization between the V-3d and the S-3p states.

With regard to spintronics applications, V doped zinc-blende and rock-salt MgS systems show an interesting feature.

Finally, we can say that diluted magnetic semiconductors can be obtained in the MgS binary compound doped with a large range of concentrations of vanadium.

We think that the present study will can be open the way for future experimental work, especially in the spintronics field.

REFERENCES

1. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
2. M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel, A.I. Lichtenstein, and R.A. de Groot, *Rev. Mod. Phys.* 80, 315 (2008).
3. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
4. Q. Zhao, Z. Xiong, L. Luo, Z. Sun, Z. Qin, L. Chen, and N. Wu, *J. Appl. Surf. Sci.* 396, 480 (2017).
5. A. Rani and R. Kumar, *J. Supercond. Nov. Magn.* 30, 1483 (2016).
6. Ch. Bourouis and A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 1040 (2012).
7. H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, and M.K. Kashyap, *J. Magn. Magn. Mater.* 331, 1 (2013).
8. H. Yahi, A. Meddour, and J. Magn, *Magn. Mater.* 401, 116 (2016).
9. M. Sajjad, H.X. Zhang, N.A. Noor, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, and Q. Mahmood, *J. Magn. Magn. Mater.* 343, 177 (2013).
10. S.M. Alay-e-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaukat, and Y. Lei, *Solid State Sci.* 14, 1525 (2012).
11. 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).
12. B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elk-eurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, and M. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* 88, 1 (2015).
13. B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, and A. Tadjer, *J. RSC Adv.* 5, 92328 (2015).
14. M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, and A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* 47, 449 (2017).
15. R. Pandey and S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52, 211 (1991).
16. 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).
17. S.M. Peiris, A.J. Campbell, and D.L. Heinz, *J. Phys. Chem. Solids* 55, 413 (1994).
18. M. Cardona and G. Harbeke, *Phys. Rev. A* 137, 1467 (1965).

Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ferromagnetic Rock-Salt and Zinc Blende Structures of 3d (V)-Doped MgS

19. M. Wang, X. Li, M. Gao, H. Pan, and Y. Liu, *J. Alloys Compd.* 603, 158 (2014).
20. M.W. Wang, M.C. Phillips, J.F. Swenberg, E.T. Yu, J.O. McCaldin, and T.C. McGill, *J. Appl. Phys.* 73, 4660 (1993).
21. M.H. Gous, A. Meddour, and Ch. Bourouis, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 2849 (2016).
22. M.H. Gous, A. Meddour, and Ch. Bourouis, *J. Magn. Magn. Mater.* 422, 271 (2017).
23. Z.J. Chen, X.T. Zu, Y.X. Wang, and S.W. Xue, *J. Appl. Phys.* 105, 063532 (2009).
24. S.M. Alay-e-abbas, N. Sabir, Y. Saeed, and A. Shaukat, *Int. J. Mod. Phys. B* 25, 3911 (2011).
25. K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbass, A. Shaukat, Y. Fang, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
26. 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. Universität, Austria (2014).
27. Z. Wu and R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
28. S.M. Alay-e-Abbass, S. Nazir, K. MunWong, A. Shaukat, and U. Schwingenschlögl, *EPL Europhys. Lett.* 106, 27003 (2014).
29. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
30. Q. Mahmood, M. Hassan, and N.A. Noor, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 506001 (2016).
31. H.J. Monkhorst and J.D. Park, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
32. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244 (1944).
33. L. Konczenwicz, P. Bigenwald, T. Cloitre, M. Chibane, R. Ricou, P. Testud, O. Briot, and R.L. Aulombard, *J. Cryst. Growth* 159, 117 (1996).
34. G. Kalpana, B. Palanivel, R.M. Thomas, and M. Rajagopalan, *Phys. Rev. B* 222, 223 (1996).
35. S. Duman, S. Bagci, H.M. Tutuncu, and G.P. Srivastava, *Phys. Rev. B* 73, 205201 (2006).
36. A. Lichanot, A. Dargelos, C. Larrie, and R. Orlando, *Solid State Commun.* 90, 189 (1994).
37. F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, and H. Aourag, *J. Catal. Today* 89, 343 (2004).
38. G. Gokoglu, M. Durandurdu, and O. Gulseren, *Comput. Mater. Sci.* 47, 593 (2009).
39. K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, and L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
40. G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, and J.L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007).
41. Y. Huang, W. Jie, and G. Zha, *J. Alloys Compd.* 555, 117 (2013).
42. G.A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman, *Solid State Commun* 29, 435 (1979).
43. S. Sanvito, P. Ordejon, and N.A. Hill, *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001).
44. Q. Mahmood, G. Murtaza, R. Ahmad, T. Hussain, and I.G. Will, *J. Curr. App. Phys.* 16, 361 (2016).

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

SPIN

Vol. 10, No. 1 (2020) 2150003 (12 pages)

© World Scientific Publishing Company

DOI: 10.1142/S201032472150003X



Prediction of the Half Metallicity in Ferromagnetic Germanium Telluride (GeTe) Doped with Titanium

Zeyneb Abdelli*, Athmane Meddour and Chahrazed Bourouis

*Laboratoire de Physique des Matériaux**Université 8, Mai 1945, Guelma**BP 401, Guelma 24000, Algérie***zeyneb.abdelli.physique@gmail.com; zeyneb.abdelli@univ-guelma.dz*

Received 25 August 2020

Accepted 16 October 2020

Published

This research work studies the structural, electronic and magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ (for $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1$) compounds in rock-salt structure based on first-principles spin-polarized density functional theory. As it is implemented in WIEN2k code, the full-potential augmented plane-wave method was used in the investigation. To evaluate the structural properties of compounds, the exchange-correlation term is estimated using PBE-GGA approximation. For the other properties such as the electronic structures, densities of states and local moments, the generalized gradient approximation PBE-GGA + U is used. The analysis of spin-polarized density of states has shown the half-metallic ferromagnetic character when $x = 0.50$ and 0.75 ; while at $x = 0.25$, we obtained near half-metallic behavior. In order to validate the effects resulting from exchange splitting process, we calculated the exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$. For Ti atoms sites, the value of total magnetic moment has been estimated equal to $2\mu_B$ in all studied compounds. We have found that the local magnetic moment of Ti is reduced and small local magnetic moments on nonmagnetic atoms sites of Ge and Te were created by the p-d hybridization effect.

Keywords: Ge–Ti–Te; DFT; FP-LAPW; diluted magnetic semiconductors (DMS); spintronics; ferromagnetism; magnetic properties.

1. Introduction

Recently, one of the most favorable and interesting classes of magnetic are the diluted magnetic semiconductors (DMS) where some cations are replaced by rare earth metal ions or transition metal (TM) ions in semiconductors compounds.¹ In other words, we can say if the electronic states at the Fermi level are 100% spin-polarized, DMS are given the name half-metallic (HM) ferromagnetic (FM).^{2,3} So, a remarkable number of theoretical studies on the predictions of many HM materials

due to their good properties have been realized.^{4,5}

Extensive research has been devoted in order to investigate the half metallicity (HM) and FM ordering in semiconductors materials. The results of researches have always led on both expected and desired properties.^{6,7}

Many IV–VI semiconductors crystallize in the rock-salt (RS) structure. They are considered to be useful materials from the point of view of solid state devices. They are characterized by a small gaps situated around of 0.5 eV. Their vocation

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

1 is that they are suitable candidates for thermo-
2 electric devices, infrared lasers and detectors.⁸
3 Recently, GeTe thin films doped with 3d TMs for
4 investigating DMS materials have interested some
5 experimentalists.^{9–11} For spintronic applications,
6 the desired things in this type of materials are
7 the HM behavior and the relatively high Curie
8 temperatures.

9 The various aspects of the electronic structure
10 and properties of GeTe in RS structure are well
11 studied.^{9,12} Experimentally, Fukuma *et al.*⁹ suc-
12 ceeded to realize the epitaxial growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$
13 Te films deposited on BaF₂ (111) substrates up to
14 $x = 0.96$ using an ionized cluster beam (ICB) tech-
15 nique. They found that the FM order exists in the
16 whole region of $x \leq 0.96$ and the value of T_c at
17 $x = 0.51$ is 140 K. This same group published a
18 higher value of $T_c \sim 190$ K in dilute magnetic semi-
19 conductor (DMS) $\text{Ge}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Te}$.¹³

20 In order to predict some DMS materials, various
21 theoretical researches on IV–VI semiconductors
22 types doped with TM have been realized by using
23 first-principle calculations based on DFT method.
24 As example, we can cite the following realized DMS
25 systems by theoretical studies: Cr, V, Mn and
26 Fe-doped GeTe (Refs. 8 and 14–34); Mn, V and
27 Cr-doped SnTe in both RS and zinc blende struc-
28 tures^{35,36}; Gd-doped SnTe.²² The electronic struc-
29 ture using the generalized gradient approximation
30 (GGA) plus the Hubbard correction (GGA + U) of
31 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, have been studied by Ciucivara
32 *et al.*,³⁷ which have demonstrated that the substi-
33 tution of Ge by Mn atoms could transform GeTe to
34 FM semiconductors. According to our bibliographi-
35 cal research, Ti-doped GeTe compounds has not
36 been investigated by any experimental as well as
37 theoretical work.

38 Moradi *et al.*¹⁰ focused their researches on DMS
39 behavior. These authors have found that RS–TiTe
40 compound is suitable candidate for spintronic
41 applications because of its properties. One of these
42 properties is that this compound becomes a half-
43 metal under negative stress. The origin of this HM is
44 the bonding–antibonding splitting that results from
45 the hybridization of t_{2g} (Ti) states with e_g (Te)
46 states.

47 Some disadvantages have been remarked on the
48 Density functional theory (DFT) when it is used
49 with the local density approximation (LDA) or the
50 GGA. As example, we can cite the underestimation

of the band gap value^{38,39} and the overestimation of
the electron delocalization, particularly for systems
with localized d and f electrons,^{40,41} which constitute
the major disadvantage.

At present, in order to accurately describe
the electronic structure of semiconductors, other
approximations other than the LDA and GGA such
as the LSDA + U ,^{42,43} and the quasi-particle
Green's-function based-methods,⁴⁴ and others^{44–47}
are developed.

This research work is intended to identify the
effects of 3d Ti-doped RS GeTe on structural, elec-
tronic and magnetic properties at different con-
centrations of Ti. We are interested to three
compounds of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$, with $x = 0.25, 0.50$ and
 0.75 have been selected. In the framework of spin-
polarized DFT, the GGA approximation (Perdew–
Burke–Ernzerhof (PBE)-GGA) plus a Hubbard
parameter U (PBE-GGA + U) are the basis of our
calculations. In this study, we found that increasing
Ti leads to considerable changes on the electronic
band structures, density of states (DOS) and the
values of magnetic moments.

In this paper, we present also three other sections
as follows. Section 2 deals with the brief description
of the computational detail on this study. Section 3
deals with the details of the obtained results and
discussions related to the structural, electronic and
magnetic properties of Ti-doped RS GeTe com-
pound. Finally, some conclusions are given in Sec. 4.

2. Calculation Methods

In face-centered cubic, the GeTe semiconductor
crystallizes with RS structure with a space group
Fm-3m (no. 225) in which the origin (0, 0, 0) is
occupied by Ge atom and the Te atom is placed at
(1/2, 1/2, 1/2). We recall that for GeTe, the ex-
perimental lattice constant is equal to 5.99 Å.¹⁹ The
unit cell is used to construct the super cell that
correspond to (1 × 1 × 1) with cubic symmetry of
 $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ alloys. With space group Pm-3m (no.
221), Ti atoms occupy the apex and the faces-center
sites in the unit cells for $x = 0.25$ and 0.75 , respec-
tively. Whereas, in the case of $x = 0.50$, the space
group of crystalline structure is P4/mmm (no. 123)
and the sites occupied by Ti are shown in Fig. 1.

In this work, the full-potential linear augmented
plane-wave (FP-LAPW) method¹⁵ employed in
WIEN2k package¹⁷ is used to study the structural,

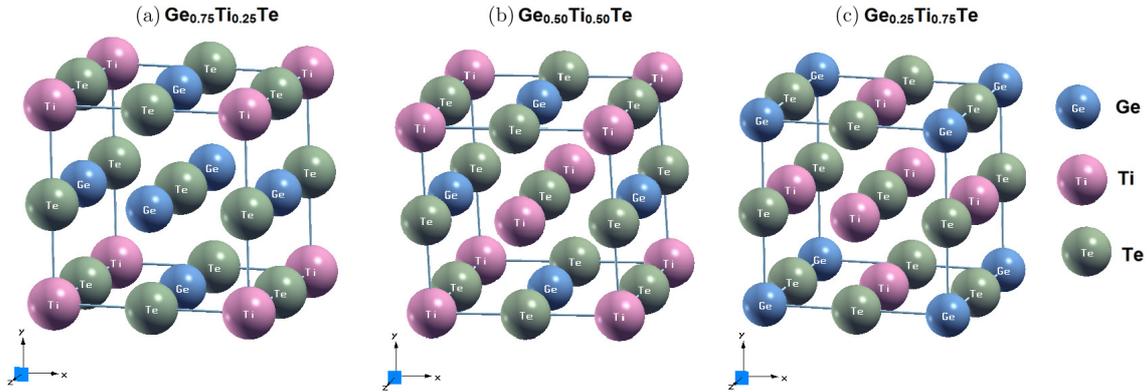


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ alloys: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$.

electronic as well as magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 .

In order to calculate the structural properties of compounds, we have used the GGA proposed by PBE (PBE-GGA)¹⁸ to estimate the exchange-correlation term.

Via DFT + U approach, where U is the coulomb-potential term called again Hubbard factor, we have to consider the localization of d electrons of the TM especially for electronic and magnetic properties because it is known that the PBE-GGA does not exactly describe the electronic ground state of systems with delocalized “d” electrons. When the effect of electron–electron interaction in the TM site is considered, the U is taken into account. It reveals that with the interaction increase the valence state increases.²³ To correct the deficiency of the LDA, LSDA and GGA²⁴ approximations, it is very important to consider the U term. It can only be applied on the atoms which have (3d or 4f) electrons in order to localize them.²² Therefore, the electronic and magnetic properties of these studied compounds have been calculated by the use of the GGA plus the Hubbard U term (PBE-GGA + U).^{18,42,43}

For studied compounds, the application of GGA + U is particularly important to obtain the correct states near the conduction band edge. Therefore, the value of U is often taken equal to 4 eV (Ref. 48) for obtain a good description of structural and electronic properties.

The curve that gives the calculated total energy versus volume is fitted by Birch–Murnaghan’s

equation (1).²⁴ We can extract from this fit the lattice parameter a_0 , the bulk modulus B and its first derivative B' and this for GeTe and its alloys Ge–Ti–Te.

$$E_{\text{Tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right], \quad (1)$$

where V_0 is the volume of mesh static equilibrium, E_0 is the total energy per primitive cell in the ground state, B is the bulk modulus and B' is the pressure derivative of the bulk modulus.

The FP-LAPW method divides the space on two regions, which are the spheres (MT) centered at the atomic sites and the interstitial region (IR) basis set which consists of the plane wave. The muffin-tin radii RMT values are 2.1, 2.1 and 2.0 atomic units, for Ti, Ge and Te, respectively. For these calculations, the parameter of convergence $R_{MT} * K_{\text{max}}$ which controls the size of the basis sets was chosen equal to 8. The maximum angular momentum quantum number l_{max} is set to 10 and the charge density is Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 12$ Ry. The cutoff energy of -6 Ry, define the separation of valence and core states. k-mesh of $14 \times 14 \times 14$ which is equivalent to 3000 k points (Monkhorst–Pack grid²¹) was used for the Brillouin zone (BZ) integration. The calculations of self-consistent total energy are carried out until the total energy converted to a value less than 10^{-4} Ry and the charge is converged to 0.0001 e.

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

3. Results and Discussion

3.1. Structural properties

For calculating the electronic, and magnetic other properties of solids, the main parameters which are generally taken into account are the lattice parameter (a_0), the module of compressibility (B) and its derived first one (B') once optimized.

These parameters for all studied compositions are shown in Table 1. The results for the GeTe are compared to previous experimental¹⁹ and theoretical⁴⁷ values available in the literature. Figure 2

shows the total energy curves as function of volume of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds in FMRS structure for $x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1. These curves are calculated with PBE-GGA approximation. The calculated equilibrium lattice constant values of GeTe and TiTe are in good agreement with the experimental data¹⁹ and theoretical calculation,¹⁰ respectively, available in the literature. In fact, it is shown that the maximum discard between our values of the lattice parameters and the experimental values is of the order of 0.33% for GeTe.

Table 1. Equilibrium lattice constant a_0 , bulk modulus B and its pressure derivatives B' for $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ alloys obtained using the PBE-GGA approximation. Végard data are also quoted for comparison.

Composition	Lattice parameter a_0 (Å)				Bulk modulus B (GPa)		B'
	This work	Experimental	Other work	Végard	This work	This work	
0.00	6.012	5.99 (Ref. 19)	6.01 (Ref. 49)	5.99	48.5796	4.2829	
0.25	5.94			5.91	52.5121	4.4432	
0.50	5.8774			5.8286	53.8055	4.2643	
0.75	5.7892			5.7379	57.3041	4.2643	
1.00	5.6473		5.67 (Ref. 10)	5.6473	40.73	3.69	

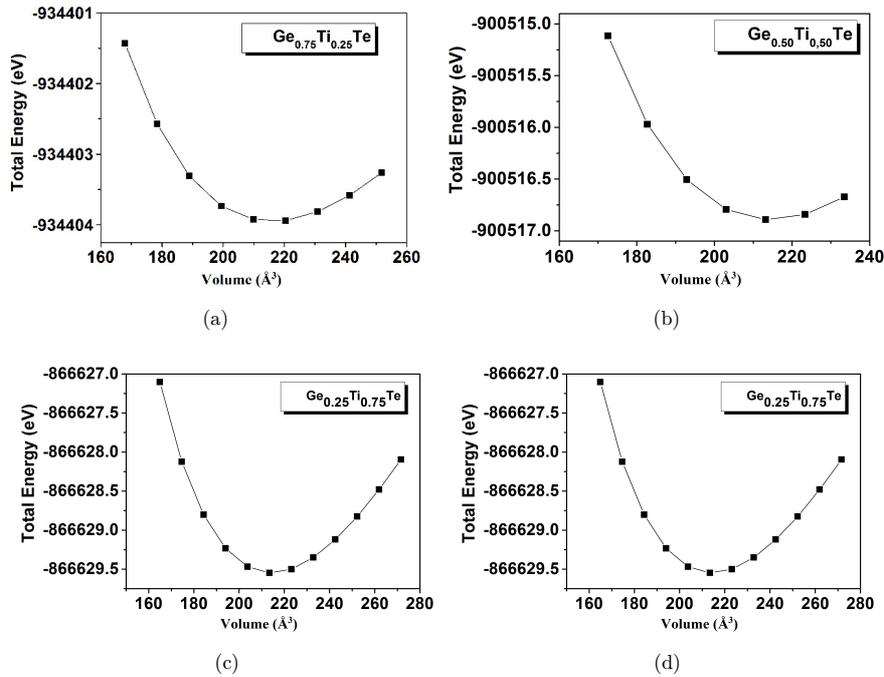


Fig. 2. Calculated energy volume curves with GGA-PBE approximation for RS $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ alloys: (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.50$, (c) $x = 0.75$ and (d) $x = 1$.

In our case, we consider that the atomic positions are in the ideal crystal and the lattice constant varies linearly with the increase in composition “ x ”, according to the so-called Vegard’s law²⁵:

$$a_{\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}} = xa_{\text{TiTe}} + (1-x)a_{\text{GeTe}}, \quad (2)$$

where $a_{\text{GeTe}} = 5.99 \text{ \AA}$ (Ref. 19) and $a_{\text{TiTe}} = 5.67 \text{ \AA}$ (Ref. 10) are the lattice constant of the binary compounds GeTe and TiTe, respectively.

The obtained equilibrium lattice constants, the bulk modulus and its first pressure derivatives for $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) compounds are listed in Table 1. We recall that for the ternary $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds, no experimental data in the literature have been reported to be compared to this work. The comparison between the calculated lattice constants values obtained by GGA-PBE method and those obtained via the Vegard’s law showed that the maximum discard is 0.5%, 0.837% and 0.89% for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , respectively. The decrease of the lattice parameter with the augmentation of the Ti percentage gives a good robustness to the compounds.

3.2. Electronic properties

The electronic structure calculations of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) compounds are realized to obtain their electronic band structures, DOS and magnetic properties. The calculations are carried out in a stable magnetic RS structure.

The electronic properties of GeTe are available in the literature. However, the influence of Ti impurity on the energy band gap of this binary compound has

not been investigated yet. For this reason, we have oriented our work in this way.

3.2.1. Determination of the value of U

In order to obtain the value of the Hubbard parameter, three physical quantities including the energy gap E_g , the total magnetic moment (TMM) M_{tot} and the total DOS were calculated for $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ compound according to the parameter U which varies between 0 and 7. The exact value of U is extract from E_g , M_{tot} and DOS curves.

Figures 3(a) and 3(b), respectively, show the TMM and the energy gap which are calculated depending on U for the case of the $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ compound. These two curves are stable when the values of U is greater or equal 4 eV. The integer value of the magnetic moment ($M_{\text{tot}} = 2 \mu_B$) is an indicator of the HM.

The same result was confirmed from DOS curves [Fig. 4]. In fact, the HM character was observed when the values of U are greater or equal to 4 eV. Consequently, $U = 4 \text{ eV}$ is the value which was retained in this study in order to calculate the electronic and magnetic properties.

3.2.2. Electronic band structures

For any semiconductor materials, it is very important to study the band structure and calculate the energy band gaps. Thus, their useful applications in optoelectronic, thermoelectric, magneto-optic and electromagnetic devices can be determined. In our case, the calculation of the spin-polarized band structures of RS $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds

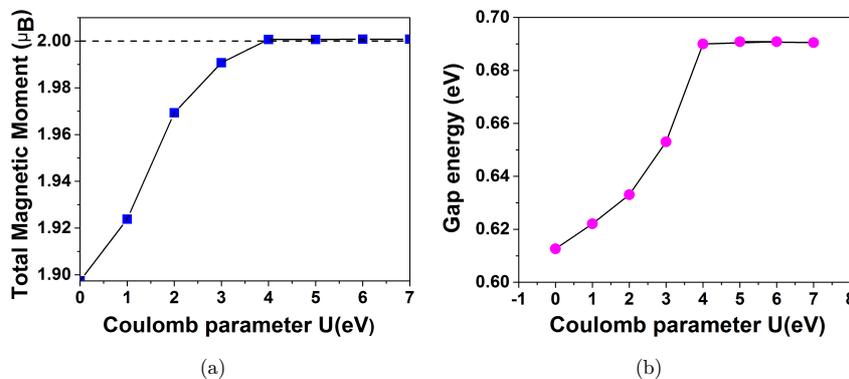


Fig. 3. (a) and (b) Dependence of the energy band gap and TMM, respectively, on the U -Hubbard Coulomb parameter of RS $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ compound. The horizontal dash line means that TMM is still constant for U higher or equal to 4 eV.

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

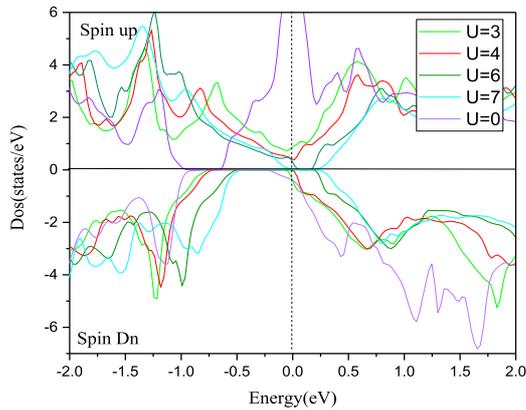


Fig. 4. The DOS of $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ tested with different U values. The vertical dashed line indicates the Fermi level.

($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) is realized using the PBE-GGA + U approximation.

The electronic band structures along the high symmetry directions in the first BZ for the both directions of spin up and down for three concentrations of Ti 0.25, 0.50 and 0.75 are shown in Figs. 5–7.

From Fig. 5, corresponding $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ compound in the minority-spin states, we have seen one energy band cutting the Fermi level at the R point in the BZ. On the other hand, for the majority-spin states,

the energy bands cross the Fermi level indicating a metallic character. This observed phenomenon suggests that this compound is nearly HM character.

For $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ and $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ [Figs. 6 and 7], the bottom of the conduction bands and the top of the valence bands are situated at the R point in the BZ, giving a direct band gap in the minority-spin states. For the majority-spin states, the energy bands cross the Fermi level indicating a metallic character. This result confirms the HM character of these two compounds.

For all compounds, the estimated values of the spin-down energy gap (E_g) and the HM gap (G_{HM}) listed in Table 2 are obtained using the PBE-GGA + U approximation. We see that these both parameters increase with the increase Ti concentration in compounds. We recall that the definition of (G_{HM}) is found in Refs. 27 and 28.

3.2.3. Density of states

After taking as much information as possible on the electronic band structure, we have studied the nature of the electronic structure. The total densities of states (TDOS) and partial densities of states (PDOS) curves of the FMRS phase are also calculated using PBE-GGA + U for $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ and TiTe compounds. The results are displayed in Figs. 8–11, respectively.

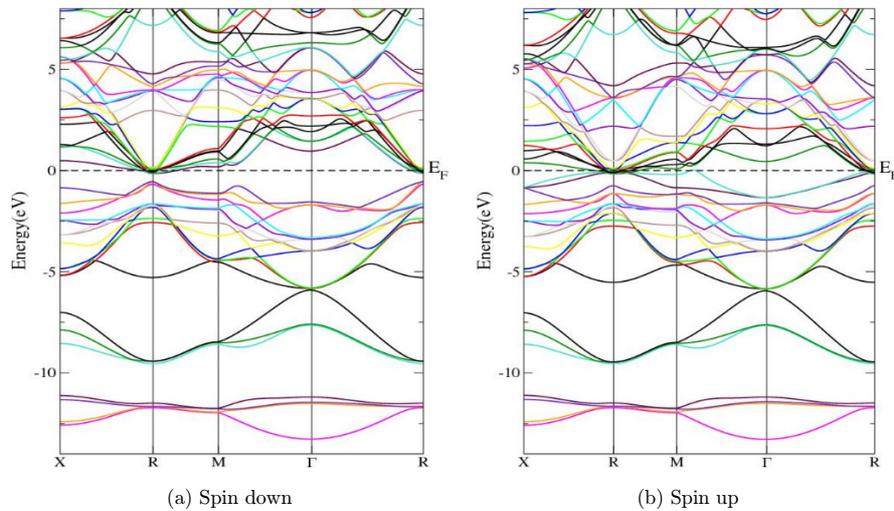


Fig. 5. Spin-polarized band structures of $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ calculated using GGA-PBE + U . With (a) Minority spin (down) and (b) Majority spin (up).

Prediction of the HM in FM GeTe Doped with Titanium

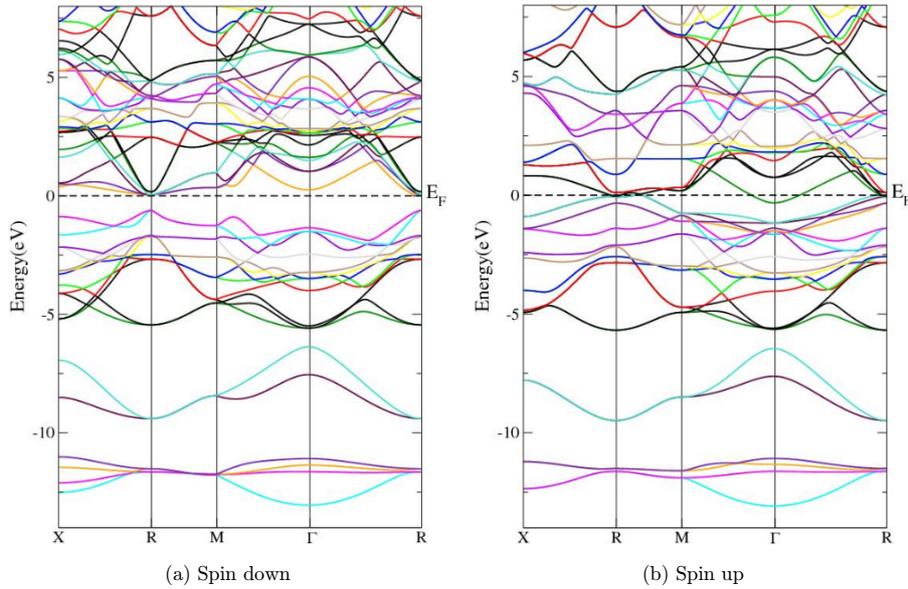


Fig. 6. Spin-polarized band structures of $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ calculated using GGA-PBE + U . With (a) Minority spin (down) and (b) Majority spin (up).

The TDOS curves show a large exchange splitting between the majority and the minority-spin states around the Fermi level for $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ and TiTe compounds in RS phase. The

curves of TDOS exhibit a metallic character for the spin-up direction and the semiconducting character for the spin-down direction. These results confirm the HM behavior in these compounds. On the other hand,

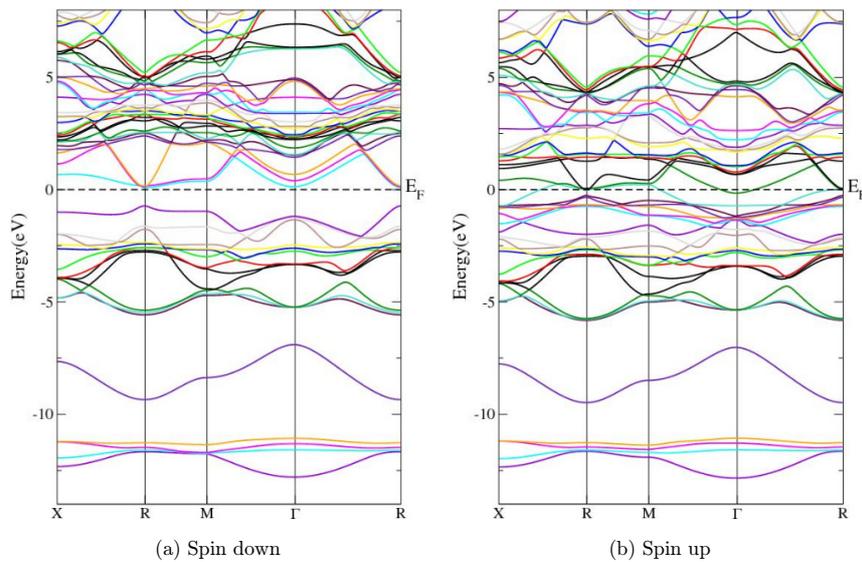


Fig. 7. Spin-polarized band structures of $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ calculated using GGA-PBE + U . With (a) Minority spin (down) and (b) Majority spin (up).

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

Table 2. The half-metallic G_{HM} (eV) band gaps and spin-minority band gaps E_g (eV), of each site in $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ alloys calculated with the PBE-GGA + U .

Composition	G_{HM} (eV)	E_g (eV)
0.00	—	0.37
0.25	—	0.69
0.50	0.13	0.95
0.75	0.17	1.19
1.00	0.30	0.97

in $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ compound, non-HM is observed because of the existence of electronic states at the Fermi level in both spin direction (up and down).

According to the crystal field theory, the PDOS show that the fivefold degenerate 3d (Ti) states are divided in two parts: the threefold degenerate low-lying t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} and d_{yz}) and the twofold degenerate high-lying e_g (d_{z^2} , $d_{x^2 - y^2}$) symmetry states. This is due to the effect of the octahedral crystal field formed by surrounding (Te) ligands. For the 3d (Ti) majority-spin states, the t_{2g} (Ti) are completely filled nonbonding states that cut the Fermi level (E_F). Whereas, the e_g states appearing in the bottom of conduction bands which are empty antibonding states are located above E_F . The movement of the e_g states to higher energies more

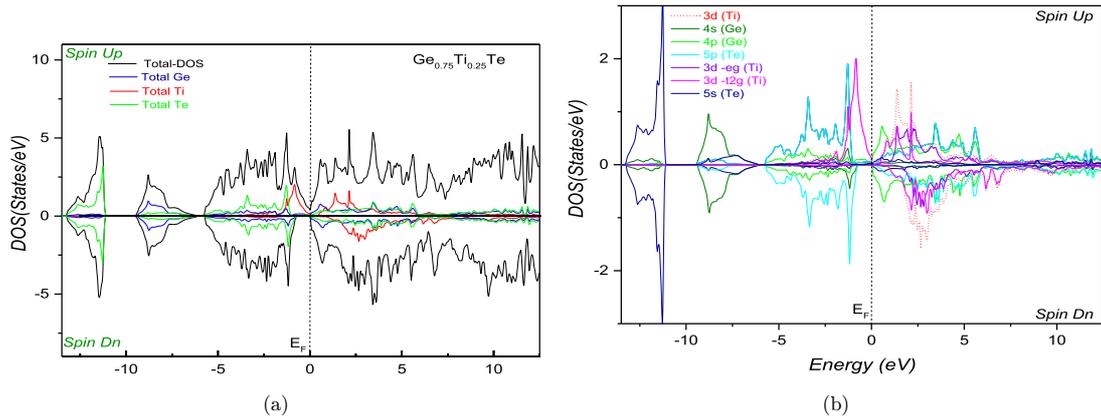


Fig. 8. Spin-polarized (a) total and (b) partial DOS of (4p, 4s) of Ge, (5s, 5p) of Te and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Ti in supercell of $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$ with GGA + U approximation.

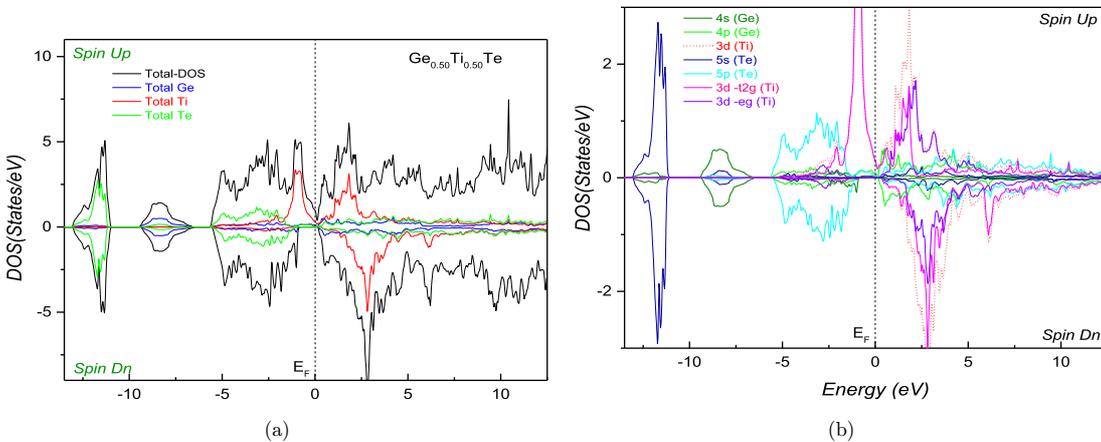


Fig. 9. Spin-polarized (a) total and (b) partial DOS of (4p, 4s) of Ge, (5s, 5p) of Te and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Ti in supercell of $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ with GGA + U approximation.

Prediction of the HM in FM GeTe Doped with Titanium

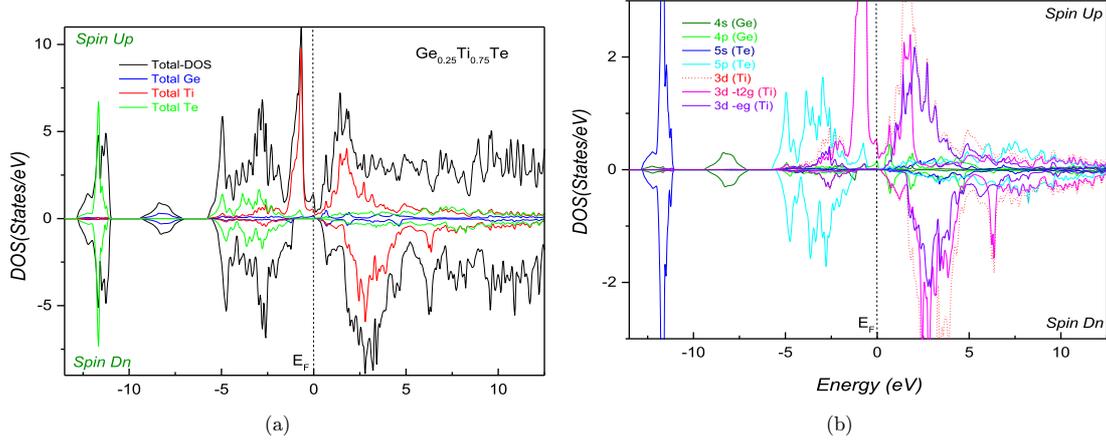


Fig. 10. Spin-polarized (a) total and (b) partial DOS of (4p, 4s) of Ge, (5s, 5p) of Te and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Ti in supercell of $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ with GGA + U approximation.

than the t_{2g} states indicates that the titanium impurity exist in octahedral environment.²⁹

The PDOS curves in both spin directions seen in Figs. 8–10 of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds at different concentrations ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) can be discussed by considering two regions.

Region I: $E < E_F$,

In this region near E_F and for all concentrations of Ti, the PDOS spectra are dominated by 3d (Ti) with a weak quantity of the 5p (Te) states for spin-up direction. In the both direction of spins, the opposite situation is observed on the range of below energy from -5.78 eV to -0.69 eV, from -5.57 eV to -0.81 eV and from -5.56 eV to -1.02 eV,

respectively, for $\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$ and $\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$ compounds where the 5p (Te) states are strongly present.

Region II: $E > E_F$,

For $x = 0.25$, in the both spin direction, the PDOS spectra contain all states as 3d (Ti), 5p (Te) and 4s (Ge) which are presented with the same contribution approximately.

For $x = 0.50$ and 0.75 , in both direction of spins, the PDOS spectra are dominated by the 3d (Ti) states with a weak representation of 5p (Te) and 4s (Ge) states. This is in the interval of energy limited by E_F and the energy near 7.5 eV.

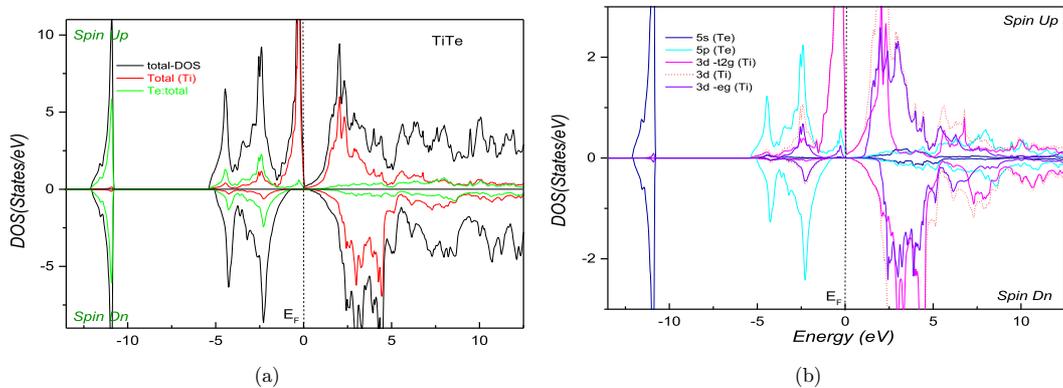


Fig. 11. Spin-polarized (a) total and (b) partial DOS of (4p, 4s) of Ge, (5s, 5p) of Te and (3d, 3d- t_{2g} , 3d- e_g) of Ti for the binary TiTe ($x = 1$) with GGA + U approximation.

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

Table 3. The total and local magnetic moments (in μ_B) within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ calculated with the PBE-GGA + U .

Alloy	$\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$	$\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$	$\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$	$\text{Ge}_0\text{Ti}_1\text{Te}$
M_{Tot}	2.008	4.0010	6.0015	2.00
M_{Ti}	1.56212	1.56650	1.57739	1.535
M_{Ge}	0.00896	0.02164	0.03382	—
M_{Te}	-0.1093	-0.01460	-0.01999	-0.0229
$M_{\text{interstitial}}$	0.46215	0.448975	0.44093	0.33559

Table 4. Conduction band edge splitting (ΔE_C) and valance band edge splitting (ΔE_V) and exchange constants ($N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$) calculated for $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) using PBE-GGA + U DMS alloys.

Composition	ΔE_C (eV)	ΔE_V (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$\text{Ge}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$	-0.00335	-0.57372	-0.0134	-2.29488
$\text{Ge}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Te}$	0.3182	-0.65819	0.6364	-1.31638
$\text{Ge}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$	0.05957	-0.97473	0.0794	-1.29964

After these observations, we can say that the $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($x = 0.50, 0.75$) compounds have a HM behavior because of their double characters, metallic and semiconductor. The metallic character of majority spin is the result of the large hybridization between p (Te) and 3d- t_{2g} (Ti) states that occur in the upper part for valence band and crosses the Fermi level. On the other hand, the semiconducting band gap is the result of the 3d- e_g (Ti) minority-spin states that vanished at Fermi level.

The $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds are obtained by substituting of one (Te) cation site with one titanium Ti ($4s^23d^2t_{2g}^2e_g^0$) impurity, where the new Ti element contributes by two electrons to bonding states of host valence band carriers of semiconductors. Consequently, the electronic valence configuration of Ti atom in $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds becomes $\text{Ti}^{+2}(4s^03d^2t_{2g}^2e_g^0)$, which have two electrons in t_{2g}^2 (Ti) states and empty e_g^0 (Ti) states. According to Hund's rule, the 3d (Ti) are empty minority-spin states and the 3d (Ti) majority-spin states are partially occupied with two electrons.

3.3. Magnetic properties

The TMMs M_{Tot} of $\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ compounds ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) and partial magnetic

moments of Ge, Ti and Te are calculated using PBE-GGA + U approximation. The results are shown in Table 3. The obtained values show that the TMM is mainly due to atomic impurity Ti in addition to small contribution of Ge and Te atoms.

It is also observed that the magnetic moment of atomic doping, which is shared between the non-magnetic Ge and Te sites, is reduced because of the p-d hybridization between Ti-3d and Te-5p states. The opposition signs of Ti and Te atomic magnetic moments explain that the valence band spins have mostly Te p character interact antiferromagnetically with Ti-3d spins, such as the earlier work reported in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.³³

For the calculation of the exchange coupling constants, we have based on the mean field theory, where the Hamiltonian is given by the following equations^{30,31}:

$$H = -N_0\beta s \cdot S, \quad (3)$$

where N_0 shows cation content, β expresses p-d exchange. s and S , respectively, represent free hole and the Ti impurity spins. It is employed to find two important types of exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ as s-d exchange constant (conduction band) and p-d exchange constant (valence band), respectively. These parameters are calculated via the two following equations by assuming the usual Kondo interactions³²:

$$N_{0\alpha} = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle}, \quad (4)$$

$$N_{0\beta} = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle}, \quad (5)$$

where ΔE_c and ΔE_v are the conduction and valence band edge splitting at the R point of the BZ, respectively. They are calculated from given

equations: $\Delta E_c = E_{CBMin}^\downarrow - E_{CB,Min}^\uparrow$ and, $\Delta E_v = E_{CBMax}^\downarrow - E_{CBMax}^\uparrow$, where x is the concentration of Ti atom and (S) is one-half of magnetization per Ti atom. Using PBE-GGA + U method, the calculated values of ΔE_c , ΔE_v , $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ are presented in Table 4.

The results show that with the increase of titanium concentration the exchange constants of the compounds decrease. It confirms the magnetic character of these compounds. Also, it is noted that the p-d exchange constants $N_{0\beta}$ have negative values. This demonstrates the important attraction of the effective potential, which came from the minority-spin states.

4. Conclusions

In summary, this work represents the contribution of the theoretical study of structural, electronic and magnetic properties of $Ge_{1-x}Ti_xTe$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) compounds.

The study is carried out in the RSFM structure and the calculations are made using the WIEN2k code.

The structural properties of compounds have been studied by using PBE-GGA approximation and the electronic and magnetic properties are calculated by using PBE-GGA + U approximation.

The obtained results of the electronic properties showed that only the $Ge_{0.75}Ti_{0.25}Te$ compound is a near HM. On the other hand, the other two $Ge_{0.50}Ti_{0.50}Te$ and $Ge_{0.25}Ti_{0.75}Te$ are completely HM with 100% magnetic spin polarization at Fermi level.

The FM state in our compounds is stable. This stability is insured by the p-d hybridization mechanism between Ti-3d and Te-5p states.

The exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ values have opposite signs, which confirm that the valence and the conduction states interact with opposite manner during the exchange splitting operation. The TMM, which is mostly contributed by the Ti atom progresses as the concentration of Ti, increases from 0.25 to 1. In all compounds, the hybridization between Ti-3d and Te-5p states produces the important magnetic moment on the Ti atom, and created small local magnetic moments on the nonmagnetic Ge and Te atoms.

References

1. I. Zutic, J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
2. S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchel-Kanova and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
3. W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
4. J. W. Dong, L. C. Chen, C. J. Palmstrom, R. D. James and S. McKernan, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1443 (1999).
5. F. J. Jedema, A. T. Filip and B. van Wees, *Nature* **410**, 345 (2001).
6. T. Akimoto, Y. Moritomo, A. Nakamura and N. Furukawa, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3914 (2000).
7. M. Sajjad, X. H. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat and Q. Mahmood, *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 177 (2013).
8. W. J. M. Jonge and H. J. M. Swagten, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 322 (1991).
9. Y. Fukuma, T. Murakami, H. Asada and T. Koyanagi, *Physica E* **10**, 273 (2001).
10. M. Moradi, M. Rostami and M. Afshari, *J. Comput. Mater. Sci.* **69**, 278 (2013).
11. W. Q. Chen, S. T. Lim, C. H. Sim, J. F. Bi, K. L. Teo, T. Liew and T. C. Chong, *J. Appl. Phys.* **104**, 063912 (2008).
12. Y. Fukuma, H. Asada, T. Taya, T. Tirisa and T. Koyanagi, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 152506 (2006).
13. Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto and H. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 252502 (2008).
14. Y. Liu, S. K. Bose and J. Kudrnovsk, *J. Appl. Phys.* **112**, 053902 (2012).
15. K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* **113**, 014304 (2013).
16. K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* **114**, 034901 (2013).
17. P. Blaha, K. Schwartz and J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology (2002); P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
18. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
19. Y. W. Tung and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **2**, 1216 (1970).
20. K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar,

Z. Abdelli, A. Meddour & C. Bourouis

- 1 H. Katayama-Yoshida and V. A. Dinh, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010). 1
 2
 3 21. H. J. Monkhorst and J. D. Park, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976). 2
 4
 5 22. Y. Wang, Y. Zhan and M. Pang, *J. Appl. Phys.* **112**, 083720 (2012). 3
 6
 7 23. M. El Amine Monir, H. Batache, G. Murtaza, R. Khenata, S. Bin Omran, Ugur, S. Benalia and D. Rached, *J. Mod. Phys.* **28**, 1450080 (2014). 4
 8
 9 24. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944). 5
 10
 11 25. L. Vegard, *Phys. Astron.* **5**, 17 (1921). 6
 12
 13 26. F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh, *Mater. Sci. Eng. B* **21**, 170 (2005). 7
 14
 15 27. K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005). 8
 16
 17 28. G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu and J. L. Jiang, *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007). 9
 18
 19 29. Z. Abdelli, A. Meddour, C. Bourouis and M. H. Gous, *J. Electron. Mater.* **48**, 3794 (2019). 10
 20
 21 30. Y. Huang, W. Jie and G. Zha, *J. Alloys Compd.* **555**, 117 (2013). 11
 22
 23 31. J. A. Gaj, R. Planel and G. Fishman, *Solid State Commun.* **29**, 435 (1979). 12
 24
 25 32. S. Sanvito, P. Ordejon and N. A. Hill, *Phys. Rev. B* **63**, 165206 (2001). 13
 26
 27 33. X.-F. Ge and Y.-M. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 198 (2009). 14
 28
 29 34. N. Baki, S. Mécabih, H. Khachai and B. Abbar, *J. Magn. Magn. Mater.* **345**, 222 (2013). 15
 30
 31 35. Y. Liu, S. K. Bose and J. Kudrnovsk, *J. Magn. Magn. Mater.* **375**, 15 (2015). 16
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
36. Y. Liu, S. K. Bose and J. Kudrnovsk, *J. Appl. Phys.* **114**, 213704 (2013). 1
 37. A. Ciucivara, B. R. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **75**, 241201(R) (2007). 2
 38. G. Onida, L. Reining and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002). 3
 39. S. Kümmel and L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008). 4
 40. D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011). 5
 41. A. Stoppa and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **79**, 201201 (2009). 6
 42. P. Novak, J. Kunes, L. Chaput and W. E. Pichett, *Phys. Status Solidi B* **243**, 563 (2006). 7
 43. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993). 8
 44. L. Kleinman and D. M. Blendar, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982). 9
 45. G. A. Baraff and M. Schluter, *Phys. Rev. B* **30**, 3460 (1984). 10
 46. J. E. Peralta, J. Heyd and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **74**, 073101 (2006). 11
 47. C. M. I. Okoye, *J. Phys., Condens. Matter* **14**, 8625 (2002). 12
 48. D. D. Cuong, B. Lee, K. M. Choi, H.-S. Ahn, S. Han and J. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 115503 (2007). 13
 49. A. A. Khan, I. Khan, I. Ahmad and Z. Ali, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **48**, 85 (2016). 14
 50. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009). 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51