

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 mai 1945 – Guelma

Faculté de Mathématique, Informatique et Sciences de la Matière

Département de Sciences de la Matière

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle en Physique
Option : Physique des Matériaux



Présentée par

Mohammed Hadi GOUS

Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe.

Soutenue publiquement devant le Jury composé de :

Président (e):	S. CHETTIBI	Pr.	Université 8 mai 1945 – Guelma.
Reporteur :	A. MEDDOUR	Pr.	Université 8 mai 1945 – Guelma.
Examineurs:	H. BAAZIZ	Pr.	Université Mohamed Boudiaf – M'sila.
	H. MERADJI	Pr.	Université Badji Mokhtar - Annaba.
	S. GHEMID	Pr.	Université Badji Mokhtar - Annaba.
	B. ELLAGOUNE	MCA.	Université 8 mai 1945 – Guelma.

Remerciements

En premier, je remercie DIEU qui m'a donné la force, la volonté, la patience et le courage pour réaliser cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à mon cher encadreur monsieur Meddour Athmane professeur à l'université de Guelma, pour ses conseils, sa patience et pour ses encouragements. Je le remercie de m'avoir initié dans le domaine de la spintronique et d'avoir enrichi mes connaissances dans ce domaine et de m'avoir aidé à franchir les obstacles que j'ai rencontrés le long de la préparation de ma thèse. Je vous remercie, monsieur, pour vos qualités humaines et pour vos hautes compétences scientifiques.

Je tiens également à remercier madame Sabah Chettibi professeur à l'université de Guelma et directrice du laboratoire L2PM, d'avoir accepté de présider le jury, et examiné mon travail..

Je remercie sincèrement les membres du jury : monsieur Hakim Baaziz, professeur à l'université de M'sila, messieurs Hocine Meradji et Sebti Ghemid, professeurs à l'université d'Annaba, et madame Bariza Ellagoun maître de conférences à l'université de Guelma, d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de faire partie du jury.

Mes grands remerciements vont à madame Bourouis Chahrazed, Docteur à l'université de Guelma pour ses précieuses aides le long de la préparation de ma thèse. Je la remercie également pour sa disponibilité, pour les discussions scientifiques qu'on a partagés, pour ses conseils et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs permanents et doctorants du laboratoire L2PM.

Je remercie également messieurs Salah Khenchoul et Brahim Lagoun, maîtres de conférences à l'université de Laghouat pour leurs aides à travers les discussions scientifiques, leurs conseils et leurs encouragements. Qu'ils me permettent de leur témoigner de leurs hautes qualités humaines et de leurs compétences scientifiques.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude, mes vifs remerciements et ma reconnaissance à mes chers parents et à mes chers frères (Karim et Zinou), pour leur soutien financier et moral, pour leurs conseils, pour leur patience, et leurs encouragements, le long de ma vie, ***'La vie sans vous n'a pas de sens'***.

Merci à mes amis doctorants, mes cousins Salim, Farouk et Hichem, mes proches, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour accomplir mon travail de thèse.

Résumé

Dans ce manuscrit, nous présentons les résultats obtenus des études faites avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation PBE-GGA a été utilisée dans le calcul des propriétés structurales des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1), tandis que l'approximation WC-GGA a été utilisée dans le calcul des propriétés structurales et élastiques des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co, \text{ et } Ni$) et des alliages demi-Heusler $CoVTe$ et $RuVTe$. Pour ces derniers, nous avons également utilisé les approximations LDA et PBE-GGA. Les résultats obtenus ont montré que les valeurs des paramètres de réseaux fournis par l'approximation WC-GGA peuvent être les plus proches aux valeurs expérimentales, pour cette raison, nous les avons utilisées dans l'étude des propriétés élastiques, magnétiques et électroniques. Les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux traités dans le cadre de cette thèse ont été obtenues en utilisant le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson combiné avec l'approximation de la densité locale (mBJLDA). Les résultats de l'étude structurale de nos matériaux a montré que ces derniers sont plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase non magnétique et leurs moments magnétiques totaux sont des entiers. A l'exception du composé ternaire $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$, tous les autres matériaux sont des demi-métaux. Les semiconducteurs magnétiques dilués $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co, \text{ et } Ni$) et les alliages d'Heusler $CoVTe$ et $RuVTe$ obéissent aux critères de stabilité mécanique ; ils sont ductiles, rigides et mécaniquement anisotropes. L'origine du ferromagnétisme dans nos DMS est due à l'hybridation p-d ; quant à l'origine du gap, observé dans les alliages demi-Heusler $CoVTe$ et $RuVTe$, il est dû à l'hybridation d-d.

Mots clés

Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), alliages demi-Heusler (HH), ferromagnétisme, demi-métallicité, élasticité, FP-LAPW+lo, DFT.

Abstract

In this manuscript, we present the results obtained from studies conducted with the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the density functional theory (DFT). PBE-GGA approximation was used in the calculation of the structural properties of the ternaries compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) while the WC-GGA approximation has been used in the calculation of structural and elastic properties of diluted magnetic semiconductors (DMS) and half-Heusler alloys CoVTe and RuVTe. For the latter, we have also used the LDA and PBE-GGA approximations. The results obtained showed that the values of the lattice parameters provided by the WC-GGA approximation can be the closest to the experimental values, for this reason we have used them in the study of elastic, magnetic and electronic properties. The electronic and magnetic properties of all materials processed in this thesis were obtained using the modified Becke-Johnson exchange potential combined with the local density approximation (mBJLDA). The results of the structural study in different materials showed that the latter are more stable in the ferromagnetic phase than in the non-magnetic phase and their total magnetic moments are integers. With the exception of the ternary $\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, all other materials are half-metals. Diluted magnetic semiconductors $\text{Mg}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Mn, Fe, Co, and Ni) and Heusler CoVTe and RuVTe alloys meet the criteria of mechanical stability; they are ductile, rigid and mechanically anisotropic. The origin of ferromagnetism in the DMS that we studied here is due to p-d hybridization; as for the origin of the gap, observed in the half-Heusler alloys CoVTe and RuVTe, it is due to d-d hybridization.

Keywords

Diluted magnetic semiconductors (DMS), half-Heusler alloys (HH), ferromagnetism, demi-metallicity, elasticity, FP-LAPW + lo, DFT.

ملخص

في هذه المخطوطة، نقدم النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات التي أجريت باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT). التقريب PBE-GGA أستعمل لحساب الخواص البنيوية للمركبات الثلاثية $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) في حين تم استخدام تقريب WC-GGA في حساب الخواص البنيوية والمرونية لأشباه النواقل المغناطيسية المخففة (DMS)

$Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($Ni, Co, Fe, Mn = MT$) و السبائك نصف هوسلر $RuVTe$ و $CoVTe$ لهذه الأخيرة، استخدم أيضا التقريبين LDA و PBE-GGA. أظهرت النتائج أن قيم ثابت الشبكة التي يوفرها تقريب WC-GGA يمكن أن تكون هي الأقرب إلى القيم التجريبية، ولهذا السبب استخدمناها في دراسة الخصائص المرونية، المغناطيسية والإلكترونية. تم الحصول على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لجميع المواد المدروسة في هذه الرسالة باستخدام (mBJLDA) وأظهرت نتائج الدراسة البنيوية لمختلف المواد أن هذه الأخيرة أكثر استقرارا في الطور الفيرومغناطيسي من في الطور غير المغناطيسي وعزومها المغناطيسية الكلية هي أعداد صحيحة. باستثناء المركب الثلاثي $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ ، جميع المواد الأخرى هي نصف معدنية. أشباه النواقل المغناطيسية المخففة $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($Ni, Co, Fe, Mn = MT$) و السبائك نصف هوسلر $RuVTe$ و $CoVTe$ تلبى معايير الاستقرار الميكانيكي ; هي صلبة، غير لينة، و متباينة الخواص ميكانيكيا. أصل الفيرومغناطيسية في (DMS) التي درسناها هنا يرجع إلى التهجين p-d أما بالنسبة لأصل الفجوة، الملحوظة في السبائك نصف هوسلر $RuVTe$ و $CoVTe$ ، يرجع إلى التهجين d-d.

الكلمات المفتاحية

أشباه النواقل المغناطيسية المخففة (DMS)، السبائك نصف هوسلر (HH)، الفيرومغناطيسية ، النصف معدنية ، المرونة، FP-LAPW+lo و DFT.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références de l'introduction	6
Chapitre I : Généralités sur les semiconducteurs magnétiques dilués et les alliages demi-Heusler	8
Introduction	9
I. 1. Demi-métaux ferromagnétique	9
I. 2. Magnétorésistance anisotrope	11
I. 3. Magnétorésistance géante (MRG)	12
I. 4. Magnétorésistance tunnel (MRT)	13
I. 5. Propriétés élastiques.....	17
I. 5. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin.....	18
I. 5. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin.....	19
I. 6. Oxydes (Dioxydes) magnétiques dilués (DMO).....	20
I. 7. Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS).....	20
I. 8. Mécanismes d'interactions d'échange	27
I. 8. 1. Echange direct	27
I. 8. 2. Super-échange	28
I. 8. 3. Echange indirect.....	29
I. 8. 4. Double échange	29
I. 8. 5. RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).....	30
I. 8. 6. Interaction d'échange s-d et p-d	30
I. 9. Alliages Heusler et demi-Heusler	31
I. 9. 1. Structures cristallines	33
I. 9. 1. 1. Structure cristalline ordonnée des alliages d'Heusler.....	33
I. 9. 1. 2. Structures cristallines désordonnées les plus importantes des alliages d'Heusler.....	34
I. 9. 1. 3. Structure cristalline des alliages demi-Heusler	34
I. 9. 2. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler	35
I. 9. 3. Rôle de l'élément sp dans les alliages demi-Heusler structure $C1_b$	36
I. 9. 4. Règle de Slater-Pauling	37
I. 10. Quelques dispositifs spintroniques	40
I. 10. 1. Tête de lecture de disque	40
I. 10. 2. Mémoire à accès aléatoire magnétorésistif (MRAM).....	41
I. 10. 3. SPIN-FET.....	43

I. 10. 4. SPIN-LED	44
I. 11. Sulfure de magnésium (MgS)	46
I. 11. 1. Propriétés générales.....	46
I. 11. 2. MgS dans la structure Zinc blende.....	47
I. 11. 3. Zone de Brillouin de la structure Zinc blende.....	48
Références du chapitre I.....	49
Chapitre II : Méthodes de calcul	60
Introduction	61
II. 1. Equation de Schrödinger	62
II. 2. Approximation de Born-Oppenheimer	62
II. 3. Approximation de Hartree-Fock.....	63
II. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	64
II. 4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn	64
II. 4. 2. Equations de Kohn-Sham	66
II. 4. 3. Terme d'échange-corrélation	69
II. 4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)	69
II. 4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	70
II. 4. 3. 3. Approche mBJ.....	70
II. 5. Méthode des ondes planes augmentées APW	72
II. 6. Inconvénients de la méthode APW	75
II. 7. Méthode LAPW.....	75
II. 8. Méthode LAPW+LO	76
II. 9. Méthode APW + lo.....	77
II. 10. Code Wien2k	78
Références du chapitre II.....	81
Chapitre III : Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)	83
Introduction	84
III. 1. Méthode de calcul adoptée pour les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)	84
III. 2. Propriétés structurales	85
III. 3. Propriétés électroniques	90
III. 3. 1. Structures de bandes électroniques.....	90
III. 3. 2. Densités des états électroniques	95
III. 4. Propriétés magnétiques	103

III. 4. 1. Moments magnétiques totaux et locaux	103
III. 4. 2. Constantes d'échange.....	104
Références du chapitre III	106
Chapitre IV : Propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques de $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni).....	108
Introduction	109
IV. 1. Méthode de calcul adoptée pour les composés $Mg_{0.25}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni).....	109
IV. 2. Propriétés structurales	110
IV. 3. Propriétés électroniques	115
IV. 3. 1. Structures de bandes électroniques	115
IV. 3. 2. Densités des états électroniques	121
IV. 4. Propriétés magnétiques.....	127
IV. 5. Propriétés élastiques.....	130
IV. 5. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin.....	130
IV. 5. 1. a. Constantes élastiques (C_{ij})	130
IV. 5. 1. b. Anisotropie du module de Young.....	133
IV. 5. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin.....	137
Références du chapitre IV.....	139
Chapitre V : Propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques des alliages demi- Heusler $CoVTe$ et $RuVTe$	141
Introduction	142
V. 1. Méthode de calcul adoptée pour l'étude des alliages $CoVTe$ et $RuVTe$	142
V. 2. Propriétés structurales	143
V. 3. Propriétés élastiques	147
V. 3. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin	147
V. 3. 1. a. Constantes élastiques (C_{ij}).....	147
V. 3. 1. b. Anisotropie du module de Young	148
V. 3. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin	149
V. 4. Propriétés magnétiques.....	150
V. 4.1. Moments magnétiques totaux et partiels	150
V. 5. Propriétés électroniques, origine du gap et polarisation en spin	151
V.5. 1. Structures de bandes électroniques	151
V. 5. 2. Densités des états électroniques.....	154
V. 5. 3. Origine du gap	158
V. 5. 4. Polarisation en spin.....	159
Références du chapitre V	160

Conclusion générale	162
Perspectives	165

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La découverte des semiconducteurs a révolutionné l'industrie des dispositifs électroniques; ils sont omniprésents dans beaucoup de domaines de la vie. A l'époque, les dispositifs électroniques étaient de dimensions grandes, très lents et leurs fonctionnalités étaient limitées, à cause de l'exploitation unique de la charge d'électron. Grâce à la capacité d'utiliser le spin d'électron, en plus de sa charge avec une précision croissante, les anciens dispositifs électroniques sont miniaturisés, leurs vitesses et leurs capacités sont augmentées et leurs fonctionnalités sont améliorées; c'est ce qu'on appelle aujourd'hui les dispositifs spintroniques.

SPINTRONIQUE, est l'abréviation de SPIN TRansfer élecTRONIQUE. Ce terme a été introduit en 1996 avec le nom de DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) pour développer à la fois une mémoire vive magnétique non volatile (MRAM) et des capteurs magnétiques pour des applications bien ciblées [1]. Cependant, ce domaine de la technologie a réellement débuté huit ans plus tôt avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) à température ambiante par Albert Fert et ses collaborateurs [2] et de façon indépendante par Peter Grunberg et ses collaborateurs [3]. Cette découverte majeure a été reconnue en 2007 par l'attribution du prix Nobel de physique à ces deux scientifiques. Ces importantes découvertes technologiques et scientifiques ont été précédées par les expériences de Julliere [4] qui ont démontré l'effet magnéto-résistant dans une jonction tunnel magnétique (JMT) mais à des températures cryogéniques.

Les structures magnétorésistantes géantes MRG (GMR : Giant Magneto-Resistance) sont des matériaux formés de deux couches métalliques ferromagnétiques, séparées par une couche métallique non magnétique, tandis que les structures de magnétorésistance tunnel (TMR : Giant Magneto-Resistance) sont comme celles des MRG sauf qu'à la place de la couche métallique non magnétique on met une couche isolante ou semiconductrice. La MRG et la JTM sont à la base de plusieurs nouveaux dispositifs comme la tête de lecture du disque dur et la mémoire à accès aléatoire magnétorésistif.

En réalité, la spintronique se base principalement sur le phénomène du courant polarisé en spin.

Il faut noter que, la première idée utilisée pour obtenir un courant polarisé en spin dans un semiconducteur est le pompage optique (nommé aussi orientation optique). Cette méthode

Introduction générale

a été décrite dès la fin des années 60 par Lampel (1968) [5] et Parsons (1969) [6]. Le pompage optique peut générer un déséquilibre entre le nombre d'électrons de type spin up et le nombre d'électrons de type spin down dans le semiconducteur. Malheureusement, le rendement de cette technique n'est pas intéressant pour qu'elle soit utilisée dans la spintronique.

L'injection électrique est la seconde idée; elle consiste à faire une jonction métal ferromagnétique/semiconducteur (MF/SC), où le courant issu du métal ferromagnétique est polarisé en spin, et doit être injecté dans le semiconducteur et le résultat désiré est que ce courant doit conserver sa polarisation lorsqu'il traverse le semiconducteur. Pour que cela se produise, le transport de spin dans le semiconducteur doit se faire avec une longueur de diffusion de spin de plusieurs microns et une durée de vie de spin de plus de 100 ns [7]. Concernant la jonction métal ferromagnétique/semiconducteur, des études théoriques [8] et expérimentales [9] ont été faites, mais, les résultats obtenus ont montré que l'interface MF/SC minimise beaucoup l'injection de spin; d'après les calculs, elle était limitée à 0.1% [8].

Afin de remédier à ce problème, les semiconducteurs ferromagnétiques peuvent être utilisés, puisque, ils jouent le rôle d'un aligneur de spin mais ils doivent avoir une haute température de Curie et une structure cristalline compatibles avec celle des semiconducteurs déjà utilisés. Malheureusement, les semiconducteurs ferromagnétiques trouvés, présentent uniquement l'une des deux conditions.

Les semiconducteurs dopés avec de faibles quantités d'impuretés magnétiques, comme le manganèse, présentent un ferromagnétisme à température ambiante; ces matériaux sont appelés, semiconducteurs magnétiques dilués, souvent désignés par DMS (Diluted Magnetic Semiconductor). Avec les DMS, des dispositifs importants ont été réalisés comme les diodes d'émission de lumière polarisées en spin (spin-LED: Spin polarized-Light Emitting Diode) et les transistors à effet de champ polarisés en spin (Spin-FET : Spin Field-Effect Transistor) [7].

Les alliages d'Heusler et demi-Heusler de formules chimiques X_2YZ et XYZ respectivement, appartiennent à l'une des classes des matériaux intensivement utilisés dans le domaine de la spintronique. Dans ces matériaux, X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. Leur histoire remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert que

Introduction générale

l'alliage Cu_2MnAl se comportait comme un ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs n'était magnétique. [10] [11].

La majorité de ces matériaux présentent une structure compatible avec celles des semiconducteurs traditionnels, et ils se comportent comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant ou semiconducteur pour l'autre orientation de spin; cette caractéristique est appelée ferromagnétisme demi-métallique ou en anglais : Half-Metallic Ferromagnet HMF [12] [13]. Un matériau ferromagnétique demi-métallique a une polarisation en spin égale à 100 %, et il est favorable pour réaliser des dispositifs spintroniques.

La grande partie de ces découvertes et la bonne compréhension des propriétés physiques de ce type de matériaux reviennent aux calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Fractionnel Théorie). Avec cet outil, le temps, les risques et les frais sont minimisés par rapport aux études expérimentales. Aussi, les résultats prédits dans les études menées par le calcul ab initio sont dans la majorité des cas en accord avec ceux trouvés expérimentalement. Au minimum, les calculs ab initio peuvent prédire les propriétés et par conséquent, ils peuvent orienter les travaux expérimentaux. A titre d'exemple, dans le domaine de la spintronique, la propriété la plus intéressante est la demi-métallicité, selon la littérature [12]; cette propriété a été découverte pour la première fois par le calcul ab initio [12], et elle a été confirmée expérimentalement [14]. Dernièrement, le calcul ab initio a connu un développement remarquable, dû principalement à l'évolution spectaculaire des techniques de calcul et des ordinateurs.

L'investigation de nouveaux matériaux, bons candidats pour les applications dans le domaine de la spintronique, est le but de cette thèse. Deux familles différentes de matériaux ont été étudiées : les DMS et les alliages demi-Heusler, qui trouvent énormément d'applications.

Cette thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre contient trois parties principales. Dans la première partie, nous donnons des définitions aux différents termes qui nous intéressent. Dans la deuxième partie, nous présentons une recherche bibliographique sur les deux types de matériaux ayant des applications dans le domaine de la spintronique (les semiconducteurs magnétiques dilués et

Introduction générale

alliages d'Heusler), et dans la troisième partie nous présentons quelques dispositifs spintroniques.

Le chapitre deux 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 des différents programmes implémentés dans le code Wien2K, que nous avons utilisé, est présenté.

Dans le troisième chapitre nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Dans le quatrième chapitre nous nous intéressons à l'influence du changement du dopant sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du binaire MgS. Dans ce cas, la concentration du dopant est fixée à 25% et les dopants utilisés sont : Mn, Fe, Co et Ni.

Dans le cinquième chapitre sont présentés les résultats des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des deux alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe.

A la fin, nous donnons une conclusion générale dans laquelle nous mettons l'accent sur l'importance de notre travail, et sur la valorisation des résultats obtenus concernant les composés DMS et alliages demi-Heusler.

Références de l'introduction générale

- 1- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Von Molnar, S., Roukes, M. L., ... & Treger, D. M. (2001). Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546), 1488-1495.
- 2- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21), 2472.
- 3- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., & Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, 39(7), 4828.
- 4- Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226.
- 5- Lampel, G. (1968). Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors. *Physical Review Letters*, 20(10), 491.
- 6- Parsons, R. R. (1969). Band-to-band optical pumping in solids and polarized photoluminescence. *Physical Review Letters*, 23(20), 1152.
- 7- Jonker, B. T., Erwin, S. C., Petrou, A., & Petukhov, A. G. (2003). Electrical spin injection and transport in semiconductor spintronic devices. *MRS bulletin*, 28(10), 740-748.
- 8- Schmidt, G., Ferrand, D., Molenkamp, L. W., Filip, A. T., & Van Wees, B. J. (2000). Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62(8), R4790.
- 9- Xu, Y. B., Kernohan, E. T. M., Freeland, D. J., Ercole, A. J. A. C., Tselepi, M., & Bland, J. A. C. (1998). Evolution of the ferromagnetic phase of ultrathin Fe films grown on GaAs (100)-4× 6. *Physical Review B*, 58(2), 890.
- 10- Heusler, O. (1934). Kristall struktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2), 155-201.

Introduction générale

11- Bradley, A. J., & Rodgers, J. W. (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 144(852), 340-359.

12- De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical Review Letters, 50 (25), 2024.

13- Kübler, J., William, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. Physical Review B, 28 (4), 1745.

14- Borca, C. N., Komesu, T., Jeong, H. K., Dowben, P. A., Ristoiu, D., Hordequin, C., ... & Idzerda, Y. U. (2001). Evidence for temperature dependent moments ordering in ferromagnetic NiMnSb (100). Physical Review B, 64(5), 052409.

Chapitre I

*Généralités sur les semiconducteurs magnétiques dilués
et les alliages demi-Heusler*

Introduction

A la fin des années 60, les scientifiques ont pensé utiliser un courant polarisé en spin dans les dispositifs électroniques disponibles à leur époque afin de les améliorer. Lampel (1968) [1] et Parsons (1969) [2] ont essayé d'obtenir un courant polarisé en spin dans un semiconducteur avec la technique du pompage optique (nommée aussi orientation optique); cette technique peut générer un déséquilibre entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électrons de spin down dans le semiconducteur. Le principe du pompage optique consiste à exciter des porteurs depuis la bande de valence vers la bande de conduction en utilisant une lumière polarisée circulairement [3]. Le rendement de cette technique étant faible, cette idée fût abandonnée. La découverte de la magnétorésistance géante (*GMR*) suivie de la magnétorésistance tunnel (*TMR*) a relancé l'idée de courant polarisé en spin dans les dispositifs électroniques et a donné naissance à un nouveau domaine nommé spintronique. Durant son évolution, ce domaine a rencontré plusieurs problèmes et l'expertise acquise par les scientifiques au cours de la résolution des problèmes rencontrés a conduit à une conclusion claire : pour que ce domaine continue à se développer, il faut chercher des semiconducteurs ferromagnétiques et des demi-métaux ferromagnétiques présentant une structure stable compatible avec celle des semiconducteurs traditionnels et une température de Curie supérieure à la température ambiante. C'est dans ce but que notre travail a été orienté. Parmi les matériaux répondant à ces exigences, nous avons choisi d'étudier les semiconducteurs magnétiques dilués et les alliages demi-Heusler.

I. 1. Demi-métaux ferromagnétiques

Les métaux ferromagnétiques 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. Ces derniers ont été prédits en 1983 par de Groot et al [4], lors d'une étude théorique de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb; ce matériau a présenté, au niveau de Fermi, une densité d'états électronique nulle pour les spins minoritaires et non nulle pour les spins majoritaires, c'est-à-dire qu'il est conducteur pour une direction de spin (up) et semiconducteur ou isolant pour l'autre (down), ce qui permet d'obtenir une polarisation en spin de 100%, selon la relation (I. 1).

$$P = \frac{N_{E_F}^{\uparrow} + N_{E_F}^{\downarrow}}{N_{E_F}^{\uparrow} - N_{E_F}^{\downarrow}} \quad I. 1$$

Où :

$N_{E_F}^{\uparrow}$ et $N_{E_F}^{\downarrow}$ sont les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi E_F des électrons de spin up et de spin down respectivement.

Encouragé par ce bon résultat, le groupe de de Groot a étudié expérimentalement en 1984 les ternaires polycristallins NiMnSb et PtMnSb et les résultats rencontrés étaient compatibles avec les résultats prédits. La demi-métallicité est une propriété très importante puisque les demi-métaux présentent une haute polarisation en spin, et par conséquent un moment magnétique entier.

Dès l'apparition de l'article de de Groot et al [4], la recherche intensive sur les matériaux présentant cette intéressante propriété a commencé; des calculs théoriques et des mesures expérimentales ont été réalisés suite à cette découverte et ceci dans plusieurs types de matériaux: Oxydes CrO₂ rutile [5], spinelle Fe₃O₄ [6], pérovskites (La, Sr) MnO₃ [7], composés de structure Zinc blende CrAs [8] et MnAs [9], alliages Heusler NiMnSb [4] et aussi les DMS et les DMO.

Malgré que les deux matériaux CrO₂ et La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ ont montré une polarisation en spin presque égale à 100 % à faible température [5] [7], il en demeure toujours que leur demi-métallicité à température ambiante n'a pas été mise en évidence jusqu'à ce jour [10].

Dans la figure I. 1, nous présentons une illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semiconducteurs non magnétique et demi-métal.

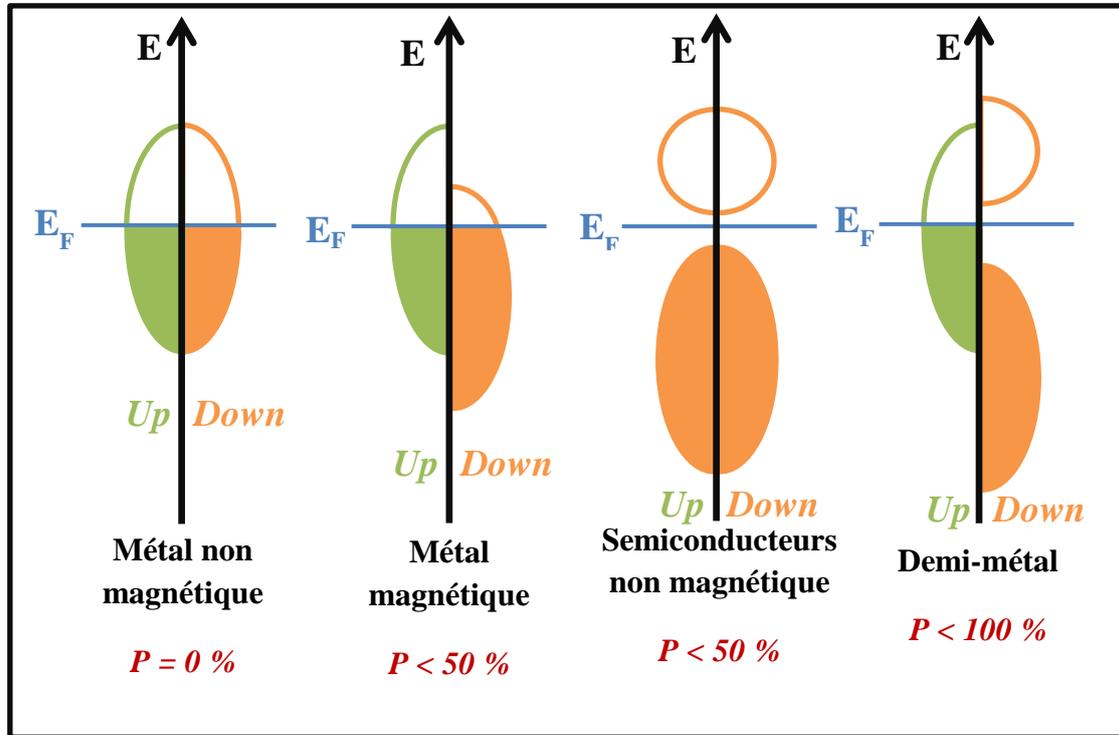


Figure-I 1: Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non magnétique, métal magnétique, semiconducteur non magnétique et demi-métal.

Selon la littérature [11] [12], le gap demi-métal, noté G_{HM} ou E_{HM} , est la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire vis-à-vis du niveau de Fermi, et l'énergie la plus élevée des valeurs absolues des maximums des bandes de valence de spin majoritaires et de spin minoritaires.

I. 2. Magnétorésistance anisotrope

Durant les années soixante-dix, lorsque la technologie des films minces est apparue, la découverte de William Thomson a été appliquée pour produire les capteurs du champ magnétique (capteur MRA); le premier matériau élaboré était l'alliage $Fe_{20}Ni_{80}$ [13].

Par définition, un capteur MRA comporte deux parties principales : un élément capteur magnétorésistif et un circuit comparateur préparé sur une puce; ces deux éléments

formant le capteur sont pour la plupart faits de films minces ferromagnétiques fortement texturés.

L'application d'un champ magnétique modifie l'aimantation du film mince et le changement de résistivité correspondant est mesuré à travers le circuit électronique [14].

I. 3. Magnétorésistance géante (MRG)

En 2007, le prix Nobel de physique a été attribué aux chercheurs français (Albert Fert) [15] [16] et allemand (Peter Grünberg) [16], suite à leur découverte de l'effet magnétorésistif géant (MRG) durant les années 1988 et 1989.

Cet effet a été observé lorsque ces deux chercheurs ont déposé deux couches ferromagnétiques séparées par une couche métallique non magnétique comme indiqué sur la Figure-I 2.

Ils ont remarqué qu'en l'absence du champ magnétique externe, les aimantations des couches ferromagnétiques ne sont pas parallèles et la résistance au courant électrique est très grande (d'où vient le terme Géant), parce que la première couche bloque la majorité des électrons qui ont des spins orientés dans le sens opposé de son aimantation; il en est de même pour la deuxième couche qui agit aussi de la même façon, c'est pour cette raison que le courant électrique obtenu est très faible voir, négligeable.

Sous l'effet du champ magnétique externe, les aimantations des couches ferromagnétiques deviennent parallèles et la résistance au courant électrique devient très faible. Un faible courant provenant des électrons dont les spins restent orientés dans le sens inverse des aimantations des couches est perçu. On peut donc dire qu'il y a filtration des électrons et le courant à la sortie de la structure multicouche est polarisé en spin. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes [17]. Le rapport MRG est calculé par la relation ci-dessous, où les résistivités électriques relatives aux configurations parallèle et antiparallèle sont notées par $R_{\uparrow\uparrow}$ et $R_{\uparrow\downarrow}$, respectivement:

$$MRG = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad I. 2$$

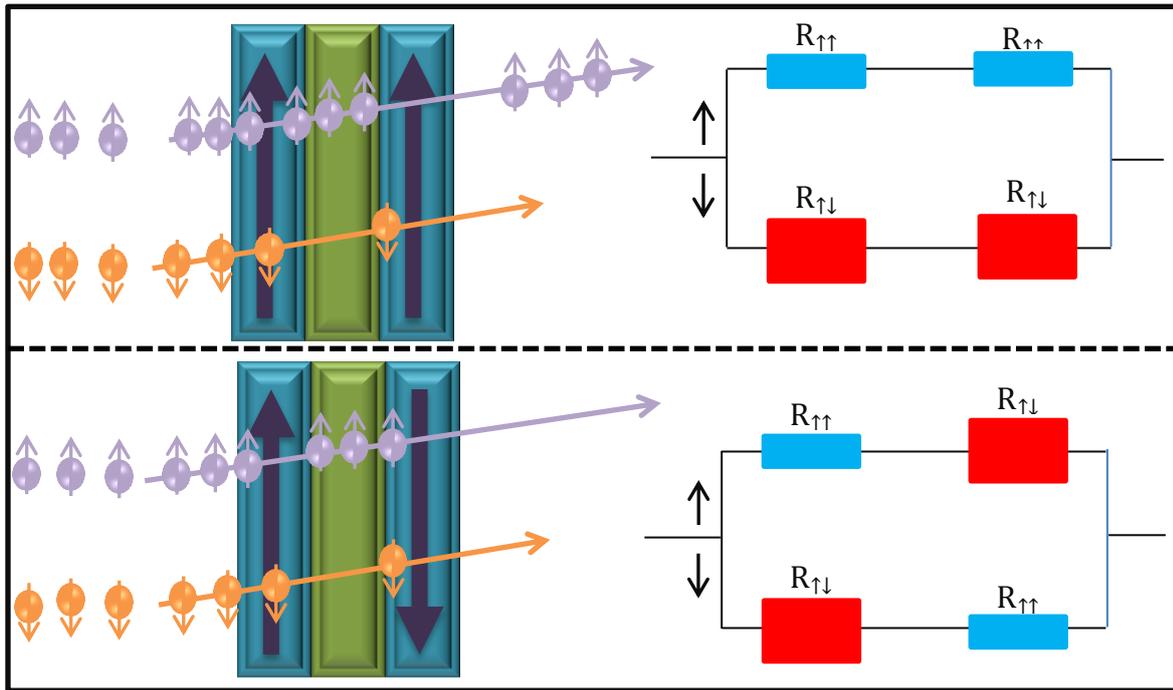


Figure-I 2: Schéma illustrant le modèle électrique de la magnétorésistance géante (GMR).

I. 4. Magnétorésistance tunnel (MRT)

La magnétorésistance tunnel (*MRT*) est une autre illustration de l'effet magnétorésistif, elle se distingue de la *MRG* par la couche isolante, appelée barrière tunnel qui sépare les deux couches ferromagnétiques et dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre (nm); par l'effet tunnel, les électrons passent à travers celle-ci. L'orientation de l'aimantation de la première couche ferromagnétique est inchangeable; par contre, l'autre couche suit l'orientation du champ magnétique appliqué comme le montre la Figure-I 3.

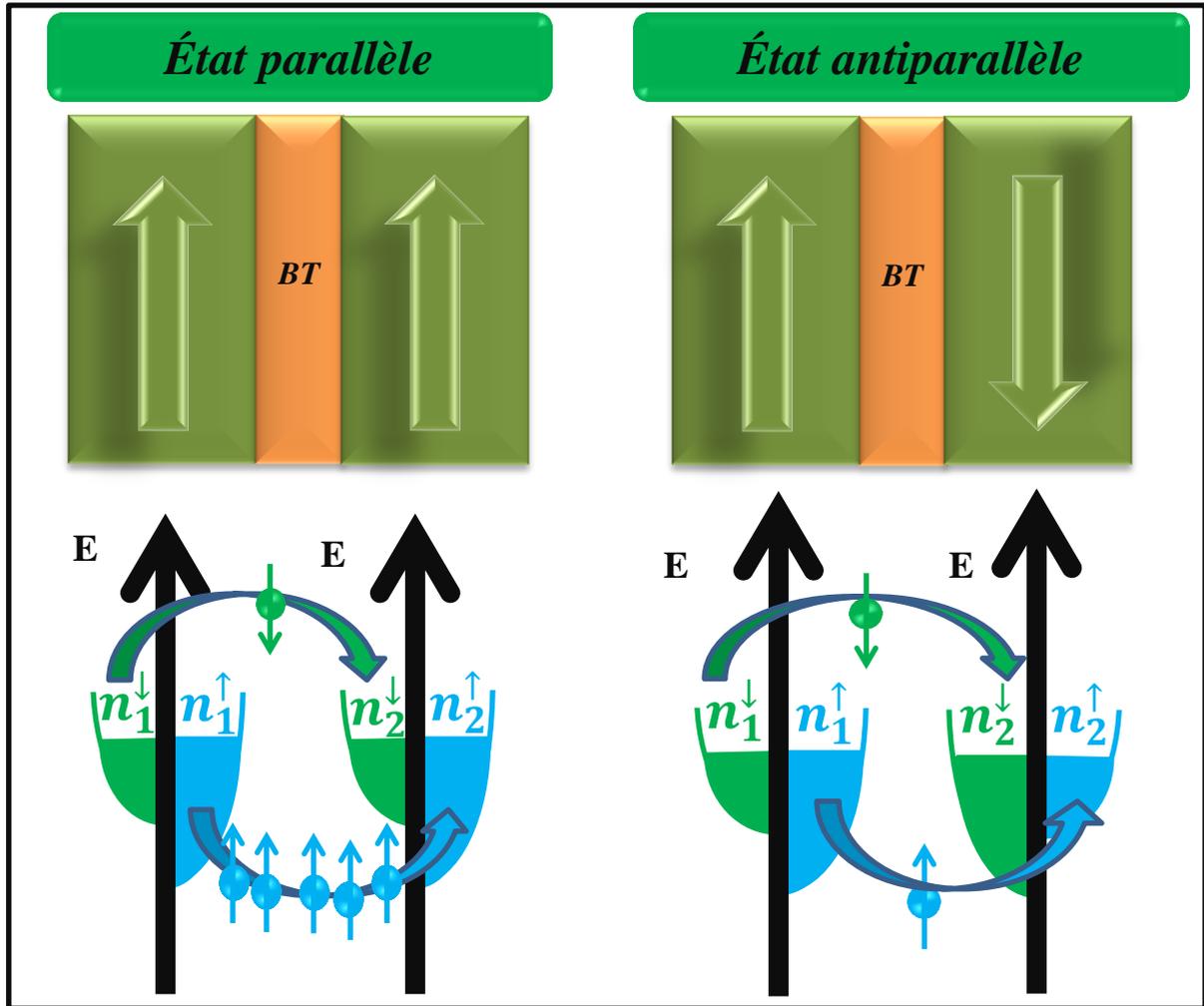


Figure-I 3: Croquis d'une JTM : deux couches ferromagnétiques (en Vert) séparées par une barrière tunnel (BT) (en Orange).

Dans les multicouches Fe/Ge/Co, l'effet Tunnel des électrons entre deux couches ferromagnétiques a été observé pour la première fois par M. Julliere en 1975 [18]. La couche de germanium constitue la barrière tunnel avec une hauteur de potentiel égale à 100 meV. D'après Julliere, le rôle de cette couche est de minimiser le couplage magnétique entre les deux électrodes ferromagnétiques distantes de 10 à 15 nm. A température inférieure ou égale à 4.2 K, Julliere [18] a observé une magnétorésistance qui atteint sa valeur maximale de 14% à 0 V mais qui diminue rapidement quand la tension augmente.

Dans son article intitulé: "TUNNELING BETWEEN FERROMAGNETIC FILMS", Julliere a inventé un modèle simple pour calculer la MRT, basé sur deux hypothèses:

- 1- Le spin de chaque électron est conservé lors de son passage par la couche intermédiaire et chaque type d'électrons traversera celle-ci par un canal de spin

Chapitre I

indépendant de l'autre et par conséquent on a deux courants, un courant pour les électrons de spin up dans le canal spin up et un courant pour les électrons de spin down dans le canal spin down.

- 2- Pour chaque types d'électrons (spins up et spins down), la conductivité est proportionnelle au produit des deux densités d'états au niveau de Fermi dans les deux électrodes et la conductance de la jonction tunnel magnétique est la somme des conductances des deux canaux.

Les densités des états de spins up de la première et de la deuxième couche ferromagnétique sont notées par $n_1^\uparrow(E_F)$ et $n_2^\uparrow(E_F)$ respectivement, et les densités des états des spins down de la première et de la deuxième couche ferromagnétique par $n_1^\downarrow(E_F)$ et $n_2^\downarrow(E_F)$ respectivement.

- a- Dans le cas où les aimantations des deux électrodes sont parallèles, la conductivité G_p de la jonction tunnel magnétique est donnée par:

$$G_p \propto n_1^\uparrow(E_F) n_2^\uparrow(E_F) + n_1^\downarrow(E_F) n_2^\downarrow(E_F) \quad I.3$$

- b- Dans le cas où les aimantations des deux électrodes sont antiparallèles, la conductivité de la jonction tunnel magnétique G_{ap} est donnée par :

$$G_{ap} \propto n_1^\uparrow(E_F) n_2^\downarrow(E_F) + n_1^\downarrow(E_F) n_2^\uparrow(E_F) \quad I.4$$

Le rapport MRT peut être exprimé en fonction des conductivités et des résistivités par la relation I. 5:

$$MRT = \frac{G_p - G_{ap}}{G_{ap}} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \quad I.5$$

Ce rapport peut être aussi exprimé en fonction de la polarisation P des matériaux ferromagnétiques comme l'a décrit Julliere (équation I. 6):

$$MRT = \frac{2 P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad I.6$$

Dès 1995, les jonctions tunnels magnétiques ont commencé à être de plus en plus efficaces. Durant cette année, Moodera et al [19] ont étudié la variation de la MRT en fonction du champ magnétique appliqué dans les multicouches CoFe / Al₂O₃ / Co; ils ont trouvé une MRT supérieure à 10 %.

Chapitre I

Ce bon résultat a attiré l'attention des chercheurs et les a motivé pour étudier d'autres jonctions tunnels magnétiques tout en variant la nature du matériau qui constitue l'électrode et des couches séparatrices dans le but d'augmenter d'avantage le rapport MRT.

Des jonctions tunnel magnétiques formées d'électrodes qui sont des alliages à base de métaux de transition (comme les alliages CoFe et NiFe) et d'une couche amorphe d' Al_2O_3 très fine, permettent d'obtenir un rapport MRT de l'ordre de 40 %. La jonction $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3 / \text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, réalisée par ablation laser, a donné un rapport MRT de l'ordre de 450 % mais une température de Curie (T_c) trop proche de la température ambiante.

Une autre étude a été menée en 2004 [20] [21] sur la jonction tunnel magnétique Fe / MgO / Fe, où ils ont mesuré un rapport TMR égal à 200% à température ambiante; d'autres jonctions ont été réalisées par Ikeda et al [22] en 2008, en maintenant la couche intermédiaire (MgO) et en changeant les électrodes de fer par l'alliage FeCoB; dans ces conditions, le rapport TMR mesuré à 300 K est égal à 604 %.

Dans le tableau I. 1 sont présentées les valeurs de la TMR calculées avec le modèle de Julliere et mesurées à basse température [23]. D'après ce tableau, on peut constater que le modèle de Julliere peut être utilisé pour prédire la TMR quand les polarisations des deux électrodes sont connues.

Tableau I 1: Valeurs de la TMR calculées avec le modèle de Julliere et comparées aux valeurs expérimentales obtenues à basse température.

Jonction	TMR (%)	
	JULLIERE	EXPERIENCE
Ni/ Al_2O_3 /Ni	25	23
Co/ Al_2O_3 /Co	42	37
$\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{Al}_2\text{O}_3/ \text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$	67-74	69
$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/ \text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$	310	1800

Dans la configuration parallèle, on a $n_1^\uparrow(E_F) \cong n_2^\uparrow(E_F)$ et $n_1^\downarrow(E_F) \cong n_2^\downarrow(E_F)$, ce qui donne une résistance faible et un courant tunnel important dominé par les électrons de spin up. [24]

Dans la configuration antiparallèle, on a $n_1^\uparrow(E_F) \gg n_2^\uparrow(E_F)$ et $n_1^\downarrow(E_F) \ll n_2^\downarrow(E_F)$, ce qui donne un courant tunnel limité par la densité d'états et une haute résistance. [24]

I. 5. Propriétés élastiques

L'étude des propriétés élastiques des matériaux est l'une des étapes cruciales dans le domaine des sciences des matériaux; elle sert à déterminer la stabilité structurale et les mécanismes des liaisons entre les atomes, ainsi que le bon choix du matériau pour une application donnée.

Dans la Figure-I 4, est représentée la courbe de déformation, qui représente la déformation du matériau en fonction des contraintes appliquées. Deux principaux domaines sont sélectionnés : le premier appelé 'domaine élastique', caractérisé par la variation linéaire de la déformation avec la contrainte et dans lequel la déformation est réversible, car lorsque la contrainte est supprimée le matériau reprend sa forme initiale; le second domaine est le domaine plastique, dans lequel, la déformation est irréversible. La valeur de la contrainte à partir de laquelle commence le domaine plastique s'appelle la limite d'élasticité. Notons ici que les domaines élastique et plastique correspondent aux faibles et aux fortes contraintes respectivement. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au domaine élastique.

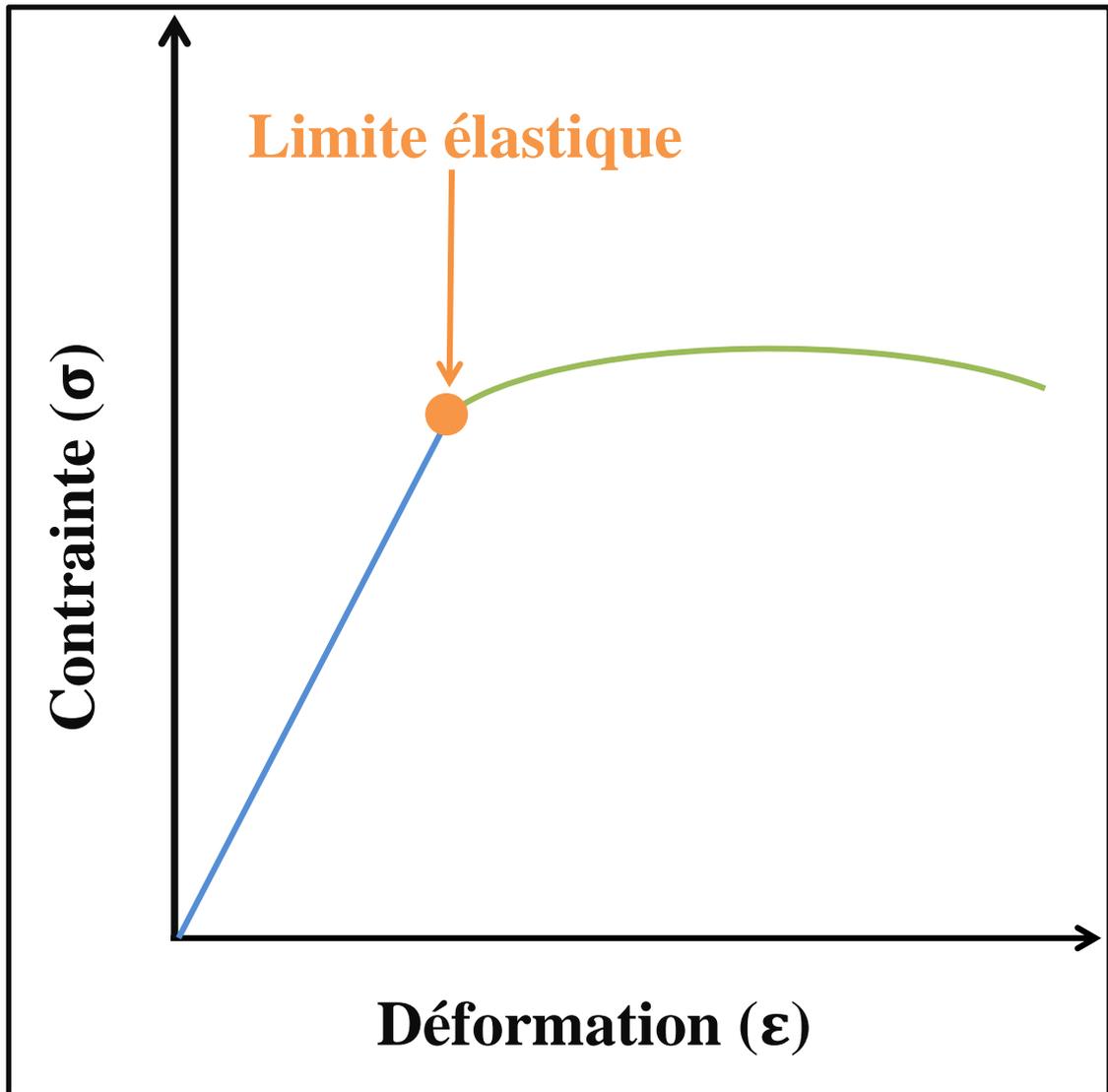


Figure-I 4: Courbe représentative de la déformation d'un matériau sous l'effet d'une contrainte appliquée.

Un matériau ductile, est un matériau qui subit une déformation plastique (irréversible) avant la rupture; par contre, un matériau fragile ne passe pas par la déformation plastique; puisque, sa rupture se produit avant qu'il ne quitte le domaine élastique.

I. 5. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin

A cause de leur symétrie, les cristaux cubiques possèdent seulement trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Le module de compressibilité B, qui représente la résistance à la rupture, donné par la relation I. 7 [25] :

$$B = \frac{(C_{11} + 2 C_{12})}{3} \quad I.7$$

Les critères de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques sont :

$$(C_{11} + 2 C_{12}) > 0 \quad I.8$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 \quad I.9$$

$$C_{44} > 0 \quad I.10$$

Le facteur d'anisotropie A , détermine l'anisotropie du cristal, il peut être calculé par l'expression suivante :

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

Si la valeur de A est égale à 1, le cristal est isotrope; si, par contre, elle est inférieure ou supérieure à 1, le cristal est alors anisotrope.

I. 5. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin

Dans la pratique, les matériaux peuvent être dans un état polycristallin, mais l'étude *ab initio* est faite sur des matériaux existant dans l'état monocristallin. Voigt, Reuss et Hill [26] [27] [28] proposent des approximations pour prédire le comportement élastique des matériaux polycristallins à partir des constantes élastiques calculés pour les matériaux monocristallins.

Les modules de cisaillement de Voigt (G_V) et Reuss (G_R) pour les matériaux cubiques sont donnés par :

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

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{5} \quad I.13$$

La moyenne des deux modules représente le module de cisaillement de Hill (G_H) donné par la relation (I. 14).

$$G_H = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3 C_{44}}{5} + \frac{5 C_{44} (C_{11} - C_{12})}{4 C_{44} + 3 (C_{11} - C_{12})} \right] \quad I. 14$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad I. 15$$

Il reflète la résistance du matériau à la déformation plastique [29] produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110]. Il est souvent noté G sans l'indice H.

Salon S.F. Pugh, le rapport B/G_H reflète le comportement du matériau. Si ce rapport est inférieure (supérieure) à 1.75 le matériau est fragile (ductile) [30].

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont très importants; ils sont désignés par E et σ respectivement, et peuvent être calculés à partir des relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad I. 16$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad I. 17$$

I. 6. Oxydes (Dioxydes) magnétiques dilués (DMO)

Les oxides (dioxydes) sont des matériaux tels que : ZnO, MgO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ ... Parmi eux, ZnO et TiO₂ dopés avec les métaux de transitions attirent de plus en plus l'attention des chercheurs puisque des études ont confirmé le caractère ferromagnétique de ces matériaux à température supérieure ou égale à la température ambiante.

L'exemple le plus typique pour l'observation du ferromagnétisme dans les dioxydes magnétiques dilués est celui des films minces du dioxyde de titane (TiO₂) dopés par des métaux de transitions [31]. La première étude faite sur ce matériau est celle de Matsumoto Y et al en 2001[32]; ce groupe a trouvé qu'à température ambiante les films minces du dioxyde de titane dopés avec le cobalt (Co-TiO₂) présentent le caractère ferromagnétique. Ce résultat a encouragé plusieurs équipes dans le sens d'étudier ce matériau; les résultats obtenus sur tous les films de TiO₂ dopés par des métaux de transition sont ferromagnétiques au-dessus de la température ambiante ($T_c \gg$) [33].

Chapitre I

Les DMO à base de ZnO sont aussi de bons candidats pour les applications dans le domaine de la spintronique. Même le ZnO pur est l'un des oxydes les plus étudiés en raison de ses propriétés physiques uniques; son large gap ajouté à sa conductivité élevée le rend prometteur pour des applications dans les dispositifs telles que les électrodes transparentes [34].

L'attention initiale a été suscitée par la prédiction du ferromagnétisme dans le ZnO dopé avec le manganèse (Mn) en 2001 par T. Dietl [35] [36]. En 2003, Sharma P et al [37] ont trouvé que la température de Curie du ternaire $Zn_{1-x}Mn_xO$ est de l'ordre de la température ambiante. Le ferromagnétisme à haute température a été trouvé, pour la première fois, dans les films de $Zn_{1-x}Co_xO$ par K. Ueda et al en 2001 [38]. D'autres travaux théoriques et expérimentaux ont abouti sur des résultats intéressants [36], ils étaient portés essentiellement sur le comportement magnétique du ZnO dopé avec différents métaux de transition. Plusieurs films de $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Métal de Transition) ont présenté le ferromagnétisme à température ambiante comme : ZnScO, ZnTiO, ZnVO, ZnFeO, ZnNiO [34].

Plusieurs DMO sont des matériaux fortement polarisés en spin [33] et sont caractérisés par une haute température de curie; quelques exemples sont regroupés dans le tableau. I. 2, et présentent un large gap; ces matériaux ont ajouté une dimension optoélectronique à la nouvelle génération de dispositifs spintroniques [34]. D'autres propriétés intéressantes de ces DMO, comme l'importance de leur facteur de Landé qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur [39]. et les propriétés dépendantes du spin telle que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées; dans ces conditions, un champ magnétique assez faible est suffisant pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi [39]. La découverte du ferromagnétisme dans HfO_2 [40], TiO_2 [41], In_2O_3 [42], SnO_2 [43] [44], CeO_2 [45], and MgO [46] a sonné l'alarme au sein de la communauté scientifique et a induit une controverse sur le mécanisme du magnétisme dans les DMO, parce que dans tous les films de ces matériaux, il n'y a pas d'ions magnétiques et donc le magnétisme dans ces systèmes ne résulte pas simplement de l'interaction RKKY (que nous verrons dans la suite) mais il peut provenir des défauts et / ou de vacances d'oxygène qui se forment lors de la croissance des films [33].

Chapitre I

Tableau I 2: Température de curie de quelques DMO.

Matériau	Dopant	Concentration du dopant (%)	T _c (K)
TiO ₂	Co	1-2	>300
TiO ₂	Co	7	650- 700
TiO ₂	V	5	>400
TiO ₂	Fe	2	>300
ZnO	Co	10	280 - 300
ZnO	V	15	>350
ZnO	Mn	2.2	>300
ZnO	Ni	0.9	>300
SnO ₂	Co	5	650
SnO ₂	Fe	5	610
In _{1.8} Sn _{0.2} O ₃	Mn	5	>300

I. 7. Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted magnetic semiconductor : DMS) sont des matériaux semi-conducteurs traditionnels de type IV (Si, Ge...), III-V (AlX, GaX, NX..... X= N, P, As....) ou II-VI (CdX, ZnX, MgX..... X= S, Se, Te....) dopés par des ions magnétiques possédant une couche 3d ou une couche 4f partiellement remplies.

Le but principal de doper les semi-conducteurs traditionnels avec des ions magnétiques est de les rendre ferromagnétiques à température ambiante sans altérer leurs propriétés semi-conductrices. Plusieurs DMS étudiés ont présenté le caractère demi-métallique ferromagnétique.

Par le dopage d'un semi-conducteur binaire traditionnel (AB) avec un élément magnétique (C), on obtient un alliage ternaire A_{1-x}C_xB. Le passage d'un composé binaire semi-conducteur à un composé ternaire, en le dopant par un élément magnétique, rend ce ternaire plus intéressant du point de vue propriétés. La nature ternaire de ces alliages permet d'ajuster plusieurs paramètres physiques importants en faisant varier la concentration du dopant. Dans la Figure-I 5 nous représentons schématiquement un matériau ferromagnétique, un semiconducteur non-magnétique et un DMS, où le dopage est par substitution.

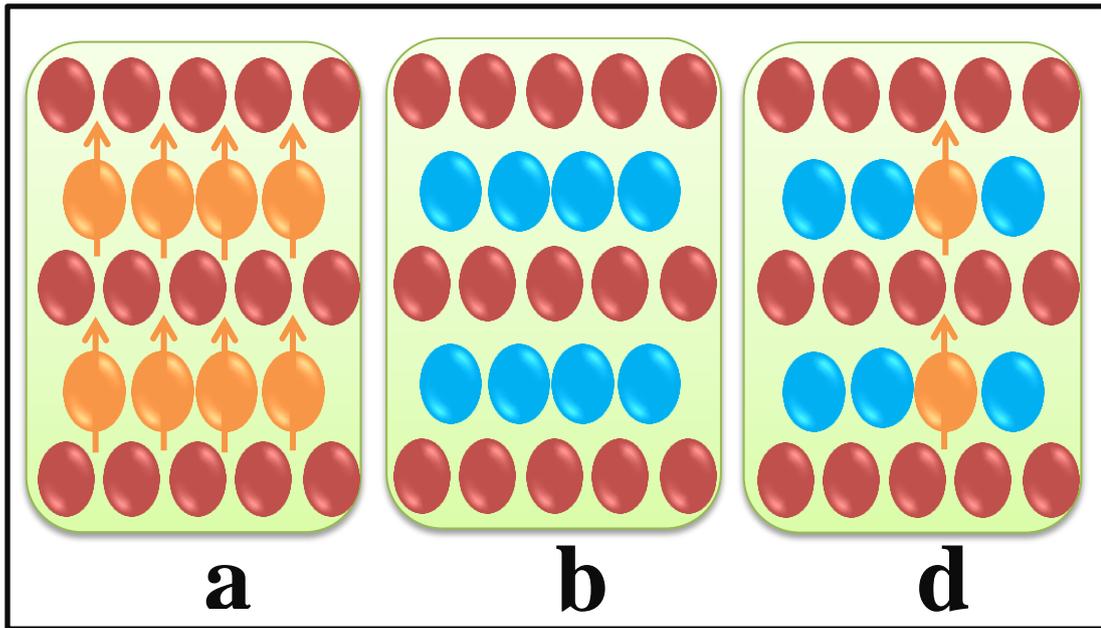


Figure-I 5: Représentation schématique d'un : (a) matériau ferromagnétique, (b) semiconducteur non-magnétique et (c) : DMS. Le dopage est fait par substitution.

Selon la matrice semi-conductrice, on distingue plusieurs familles de DMS:

Dans le domaine des DMS à base des semi-conducteurs III-V, plusieurs chercheurs se focalisent sur les DMS où la matrice hôte est le GaAs puisqu'il est déjà utilisé dans une grande variété d'équipements électroniques sous forme d'appareils électroniques et optoélectroniques et par conséquent, l'introduction de DMS à base de GaAs ouvre la possibilité de donner naissance à des phénomènes magnétiques absents dans le semi-conducteur GaAs non magnétique classique dans les dispositifs optiques et électriques déjà établis [47].

En 1996, H. Ohno et al [48] ont produit le premier semi-conducteur magnétique dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,015 \sim 0,017$) sous forme de couches minces déposées sur un substrat en GaAs; en outre, parce que le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ a été déposé sur un substrat en GaAs, sa structure cristalline était similaire à celle de GaAs. Malheureusement, F. Matsukura et al [49] ont découvert que la température de Curie la plus élevée de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ était seulement de 110 K pour $x = 0,05$.

Un autre DMS à base des semi-conducteurs III-V a un intérêt très répandu; c'est le ternaire $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. Les calculs théoriques de Dietl [35] [50] montrent que la température de

Chapitre I

Curie de ce matériau est la plus élevée comparée à celles des autres DMS étudiés, comme le montre la Figure-I 6 [35] [50].

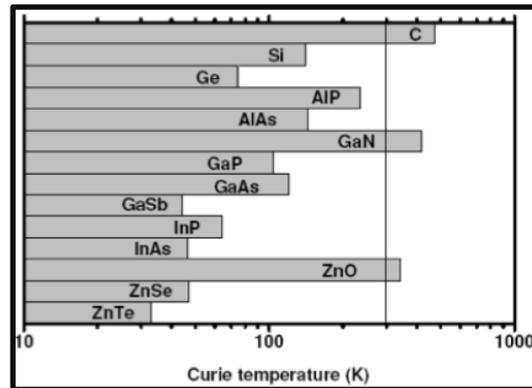


Figure-I 6: Valeurs calculées des températures de Curie T_c pour divers semi-conducteurs contenant 5% de Mn par cations (2,5% par atome) et 3.5×10^{20} trous par cm^3 [35].

Les températures de Curie des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ (Figure-I 7) sont calculées par des méthodes de premier principe et par l'approximation du champ moyen par Sato et al [51]. Ces auteurs ont remarqué que les températures de Curie de $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ et de $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ augmentent avec l'augmentation de la concentration du métal de transition, la même chose a été observée pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, sauf que T_c passe en dessous de l'ambiante quand la concentration du métal de transition atteint 8%. Pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, la valeur de T_c devient presque constante au-dessus de 8%. Pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, T_c calculée à 5 % est égale à 260 K tandis que celle mesurée expérimentalement est égale à 5% à 110 K [49].

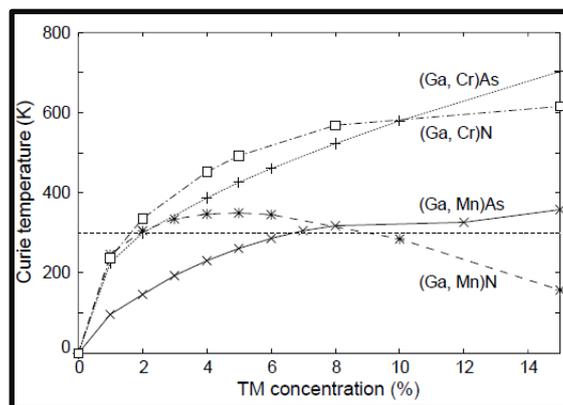


Figure-I 7: Températures de Curie des matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, calculées par des méthodes de premiers principes. La ligne horizontale pointillée indique la température ambiante (300 K) [51].

Chapitre I

Pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, T_C maximale obtenue ne dépasse pas 350 K mais d'autres chercheurs [52] ont trouvé que cette valeur est égale à 940 K. Par contre, pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, les deux valeurs calculée et mesurée [53] sont très proches (environ 400 K). En 1989 H. Munekata et al ont réalisé avec succès le DMS InMnAs par épitaxie à jet moléculaire; ces auteurs ont mis en évidence le ferromagnétisme dans ce matériau [54].

En utilisant les DMS III-V, de nouveaux dispositifs fonctionnels ont été fabriqués tels que les détecteurs de lumière polarisée circulairement [55], les diodes électroluminescentes (SPIN-LED) [56] et les transistors à effet de champ (SPIN-FET) [57]. Cependant, ces dispositifs ne fonctionnent qu'à basse température puisque les températures de Curie (T_C) des DMS utilisés sont inférieures à la température ambiante, c'est pour cette raison que les DMS ferromagnétiques caractérisés par une haute valeur de T_C sont fortement souhaitables.

Beaucoup d'articles portant sur les propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués à base des semi-conducteurs IV (Si, Ge... etc.) ont été publiés car ces derniers sont les plus utilisés; c'est pour ça qu'il est fortement souhaitable que les DMS soient fabriqués avec les semi-conducteurs élémentaires classiques [58].

Le silicium (Si) dopé avec le manganèse (Mn) donne le DMS $\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_{0.95}$. Ce matériau déposé sur un substrat en Si monocristallin (001) a été étudié expérimentalement en 2004 par F. M. Zhang et al [58]. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé une cristallisation complète des films avec incorporation de Mn dans le réseau cristallin de Si; en plus, ils ont trouvé que ces films sont ferromagnétiques avec une température de Curie égale à 400 K [58].

S. Itaya et al [59] ont étudié les propriétés magnétiques et de transport des films $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x \sim 0.08$) déposés sur GaAs (001) et sur Ge (001). Les couches minces ont été déposées par épitaxie à jet moléculaire (MBE). L'étude faite sur un domaine de températures allant de 1,8 à 300 K a montré que tous les films présentent un comportement paramagnétique [59]; quant au matériau $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$, il a présenté une température de Curie supérieure à 400 K d'après Matthieu Jamet et al [60].

Les DMS réalisés avec une matrice hôte semi-conductrice du groupe II-VI constituent la première famille des DMS étudiée [61]. Plusieurs DMS II-VI ont été étudiés dans les années 70 et 80 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$). Depuis, une croissance de travaux publiés sur les propriétés de ces DMS a été observée. Dans ces DMS, l'ion magnétique (Mn^{2+} , Fe^{2+} ,

Chapitre I

Co^{2+} ...etc.) vient en substitution au cation de valence 2 de la matrice hôte et n'affecte pas la nature de la liaison, puisque la configuration électronique du cation hôte est comparable à celle de l'ion substitutionnel ce qui rend les DMS à base de semi-conducteurs II-VI difficiles à doper pour créer des matériaux de types p ou n; par contre, il est facile de contrôler les propriétés magnétiques indépendamment.

L'ion magnétique le plus utilisé est le Manganèse (Mn^{2+}) car il présente une solubilité exceptionnelle pouvant atteindre 90 % [62] lorsque la matrice hôte est un semi-conducteur II-VI. Le Mn^{2+} Possède un moment magnétique relativement grand ($S = 5/2$), caractéristique d'une couche d demi remplie; il n'agit ni comme accepteur ni comme donneur dans la matrice semi-conductrice II-VI, c'est-à-dire qu'il ne la rend ni de type n ni de type p. En outre, il convient de noter que dans la plupart des semi-conducteurs III-V, les ions Mn fournissent des spins localisés et agissent comme accepteurs, ce qui amène le semi-conducteur à devenir de type p [63].

La technique la plus efficace qui permet le dopage des semi-conducteurs II-VI avec des atomes magnétiques est l'épitaxie par jet moléculaire. En outre, les ions magnétiques modifient considérablement les propriétés électriques et optiques, en particulier le splitting Zeeman, et comme l'énergie Zeeman devient énorme (splitting Zeeman géant), ces matériaux montrent une très grande rotation de Faraday (rotation de Faraday géante), et cela peut être utilisé pour diverses applications dans les dispositifs optiques [64]. Par exemple, les isolateurs optiques ont été fabriqués en utilisant le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en raison de leur grand effet Faraday [65], aussi en raison de leur splitting Zeeman géant. Le DMS II-VI $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ est l'un des candidats prometteurs pour l'alignement des spins des électrons [63].

D'après les travaux réalisés sur cette famille de DMS, les chercheurs constatent que leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques dépendent fortement de la nature et de la concentration du dopant [66]. Les dopants magnétiques ont une plus grande limite de solubilité dans la matrice semi-conductrice II-VI que dans les autres types de matrices semi-conductrices [67].

Selon la concentration du dopant, le caractère: paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin peut être présenté par les DMS II-VI. Les nouvelles techniques de croissance comme l'épitaxie par jet moléculaire et surtout le bon contrôle du dopage conduisent à l'apparition d'une phase ferromagnétique induite par les porteurs itinérants (les trous) [68].

La structure cristallographique de plusieurs DMS à base des semi-conducteurs II-VI est compatible avec celle des matériaux déjà fonctionnels dans la microélectronique; en plus, la possibilité d'ajustement selon les besoins technologiques des propriétés structurales et du gap énergétique, la forte polarisation et l'importance de la durée de vie des porteurs polarisés qui peut attendre 100 nano seconde, assure le transport de ces porteurs polarisés sur des centaines de nanomètres; ceci constitue les avantages majeurs de cette famille des DMS.

Les DMS à base des semiconducteurs II-VI dont l'élément II est soit Cd soit Zn ont fait l'objet de plusieurs études. Plusieurs d'entre eux trouvent leurs applications dans divers dispositifs spintroniques, mais dernièrement un autre type des DMS II-VI est apparu et diffère des autres DMS II-VI par l'élément II qui est un semi-conducteur de la colonne II^A (Be, Mg, Ca,...etc.); la plus part de ces matériaux cristallisent dans la structure Zinc Blende ou Rocksalt et peu d'entre eux dans les structures Wurtzite ou CsCl. Ces DMS ont font l'objet de plusieurs études ces sept dernières années; il n'y a pas eu de travaux expérimentaux contrairement aux travaux théoriques existant dans la littérature menés sur les matériaux suivants. On peut citer: $\text{Be}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ [69], $\text{Be}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ et $\text{Be}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ [70], $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ et $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ [71], $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ [72], $\text{Be}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{X}$ (X = S, Se, Te) [73], $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ et $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [74] $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ (Y= Se et Te) [75], $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [76].

I. 8. Mécanismes d'interactions d'échange

La compréhension du mécanisme physique derrière l'ordre magnétique dans les semiconducteurs magnétiques dilués est essentielle, puisque, si à la fois une base conceptuelle et quantitative de l'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux est développée, la fabrication des DMS avec une température de Curie supérieure à la température ambiante va être facile. Malheureusement à l'heure actuelle, il n'y a pas une compréhension complète de l'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux et le sujet reste toujours d'actualité. Dans cette partie, nous allons discuter les interactions d'échanges magnétiques.

I. 8. 1. Echange direct

Ce mécanisme se manifeste entre les ions magnétiques les plus proches voisins, quand il y a un chevauchement direct entre les fonctions d'ondes.

L'interaction d'échange entre ces ions provient de l'interaction de Coulomb entre électrons. Les électrons à spins parallèles sont maintenus séparés en raison du principe d'exclusion de Pauli, ce qui conduit à une diminution de la répulsion coulombienne.

Cette interaction est également connue sous le nom d'interaction d'échange de Heisenberg et l'énergie d'échange entre les spins \mathbf{S} de deux électrons d'ions plus proches voisins est donnée par :

$$E_{ech} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad I.18$$

Si la constante d'échange (J) est positive, les spins sont parallèles et pointent dans la même direction (le matériau est ferromagnétique). Cependant, si elle est négative, les spins sont antiparallèles (le matériau est antiferromagnétique).

L'échange direct est une interaction à courte portée. Si la distance interatomique est trop grande (c'est-à-dire que le chevauchement de la fonction d'onde est trop faible), le couplage d'échange direct n'est pas suffisamment fort.

Les DMS typiquement dopés de façon homogène c'est-à-dire qu'il n'y a pas de regroupement d'atomes magnétiques, ces derniers ne sont plus des proches voisins et la distance entre eux est relativement grande par rapport à celle séparant les plus proches voisins.

I. 8. 2. Super-échange

Ce mécanisme se diffère du mécanisme d'échange direct par l'existence d'un ion non magnétique entre les deux ions magnétiques voisins qui interagissent par chevauchement de la fonction d'onde avec cet ion non magnétique intermédiaire.

Ce mécanisme a d'abord été proposé par Kramers en 1934 [77], puis développé en détail par Anderson en 1950 [78], et il est le plus important dans les solides ioniques tels que les oxydes de métaux de transition et les fluorures [79] puisque les ions magnétiques sont toujours séparés par des anions non magnétiques rendant ainsi, l'interaction d'échange direct très faible. Il y a un recouvrement entre l'orbitale d des cations magnétiques et l'orbitale p d'un anion non magnétique (oxygène O^{2-}) pris en sandwich entre deux cations magnétiques

Chapitre I

D'une manière générale, selon l'angle de la liaison, la configuration électronique des orbitales (p) et (d) de l'anion intermédiaire et les ions magnétiques respectivement et le recouvrement des orbitales entre chaque atome magnétique et l'anion (p-d), le couplage va être ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I. 8. 3. Echange indirect

L'interaction d'échange entre les ions magnétiques est médiée par les porteurs de charge libres.

L'interaction de double échange et l'interaction RKKY sont deux types d'échange indirect.

I. 8. 4. Double échange

Les manganites sont des matériaux de formule générale $A_x^{3+}B_{1-x}^{2+}MnO_3$ tel que $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, les ions de manganèse n'ont pas tous la même valence (Mn^{3+} et Mn^{4+}). Pour expliquer le ferromagnétisme présenté par certaines manganites, le mécanisme de double échange est proposé par Zener.

L'interaction entre les ions magnétiques (Mn^{3+} et Mn^{4+}) résulte du saut d'un électron de l'orbital p de l'oxygène O^{2-} à l'orbitale d partiellement remplie de Mn^{4+} , puis le saut d'un électron d'une orbitale d partiellement remplie de Mn^{3+} à l'orbital p de l'oxygène O^- , comme il est illustré sur la Figure-I 8. Combiné avec la règle de Hund, l'alignement parallèle des spins est favorisé.

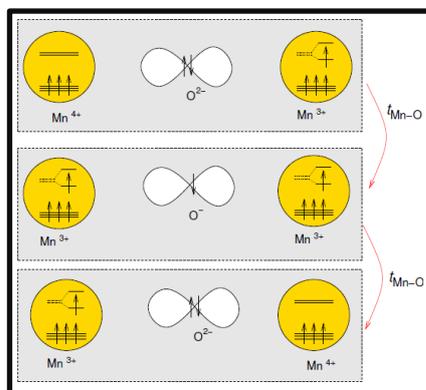


Figure-I 8: Mécanisme de double échange [80].

I. 8. 5. RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)

L'interaction RKKY est une interaction d'échange entre les moments localisés; elle est réalisée par l'intermédiaire des porteurs libres dans le matériau.

Ce mécanisme a d'abord été proposé par Ruderman et Kittel [68] pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares où il y a une interaction entre les moments localisés sur les orbitales 4f et les électrons de conduction; plus tard il a été reformulé par Kasuya et Yoshida [81]. [82] [83]. L'interaction RKKY est ferromagnétique à courte distance et à grandes distances, elle oscille avec une amplitude décroissante [84].

Ce mécanisme d'échange explique le ferromagnétisme dans les semiconducteurs III-V dopés avec le manganèse tel $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, puisque l'incorporation du manganèse dans la matrice semiconductrices III-V induit la coexistence du dopage de type p et de moments localisés.

En outre, le mécanisme RKKY a été utilisé pour expliquer le couplage entre les multicouches ferromagnétiques et non-magnétiques constituant la GMR où, les électrons de conduction de la couche *NM* acquièrent une faible polarisation au contact des couches magnétiques et les directions de l'aimantation des couches F1 et F2 sont couplées par l'intermédiaire de ces électrons en fonction de l'épaisseur de la couche *NM*. Après l'oscillation à travers la couche non magnétique, si les deux interfaces F1/*NM* et *NM*/F2 présentent la même polarisation, le couplage sera positif et favorisera l'alignement parallèle des moments magnétiques; si les deux interfaces ne présentent pas la même polarisation, alors le couplage sera négatif et les moments magnétiques vont s'aligner antiparallèlement [85].

La forte concentration des porteurs libres dans le matériau augmente l'efficacité de ce mécanisme.

I. 8. 6. Interaction d'échange *s-d* et *p-d*

Cette interaction d'échange se manifeste entre les porteurs délocalisés appartenant aux orbitales s et p de la matrice semiconductrice et les électrons localisés sur des ions magnétiques. Dans les DMS, les orbitales s des cations et p des anions forment les bandes de conduction et de valence respectivement.

L'Hamiltonien d'échange est donné par:

$$H_{ech} = \sum_i J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s} \quad \mathbf{I.19}$$

Où:

J : Représente l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés.

\mathbf{S}_i : est le spin des électrons localisés en \mathbf{R}_i appartenant aux ions magnétiques.

\mathbf{s} : est le spin des porteurs délocalisés en \mathbf{r} appartenant à la matrice semiconductrice.

Avec l'approximation du cristal virtuel et l'approximation du champ moyen l'Hamiltonien d'échange peut prendre deux formes :

- Pour les électrons de la bande de conduction de symétrie s et ceux localisés sur l'ion magnétique:

$$H_{ech} = -xN_0\alpha < \mathbf{S} > \cdot \mathbf{s} \quad \mathbf{I.20}$$

- Pour les électrons de la bande de valence de symétrie p et ceux localisés sur l'ion magnétique :

$$H_{ech} = -xN_0\beta < \mathbf{S} > \cdot \mathbf{s} \quad \mathbf{I.21}$$

$N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont les constantes d'échange correspondant aux interactions d'échanges $s-d$ et $p-d$ respectivement.

Si la constante d'échange est positive, l'interaction est ferromagnétique et si elle négative l'interaction est antiferromagnétique. D'après la littérature, $N_0\beta$ est plus élevée (en valeur absolue) que $N_0\alpha$.

I. 9. Alliages Heusler et demi-Heusler

Les alliages d'Heusler, appartenant à l'une des classes de matériaux intéressants sont intensivement utilisés dans le domaine de la spintronique. Leur histoire revient à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert que l'alliage Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs est magnétique. Cependant, il a fallu trois décennies pour déterminer la structure cristalline avec un réseau cubique à faces centrées [86] [87]. Malheureusement, ils ont été abandonnés plus tard et seuls quelques rapports sur la synthèse des nouveaux composés de Heusler ont été publiés dans les années 1970 [88] [89]. Dans les années 1980, les propriétés physiques inhabituelles de plusieurs

Chapitre I

composés de Heusler ont motivé l'investigation de leur structure électronique, ce qui a conduit à un résultat inattendu.

Certains matériaux Heusler se comportent comme des métaux pour une direction de spins et comme des isolants ou semiconducteurs pour l'autre direction, cette caractéristique est appelée ferromagnétisme demi-métallique (HMF) 'Half-Metallic ferromagnet' [4] [90]; Cet effet conduit à une polarisation en spin égale à 100%. Cette nouvelle classe des matériaux comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés.

Étonnamment, les propriétés de nombreux alliages Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence c'est ce qui est appelé 'règle de Slater-Pauling' pour les alliages Heusler et les alliages demi-heusler [91] et qui permet, par exemple, la conception des semiconducteurs avec des bandes interdites accordables [92], des supraconducteurs [93], des ferromagnétiques demi-métalliques [91] [94] [95], des antiferromagnétiques compensés [96] [97], et isolateurs topologiques [98] [99], simplement en changeant les éléments constitutifs. Malgré toutes les propriétés intéressantes que présentent les alliages de Heusler, nous allons nous limiter dans notre étude à ceux qui ont un comportement demi-métallique ferromagnétique.

En fait, cette classe de matériaux contient deux principales sous classes dont la première est la classe des alliages Heusler, nommée aussi Heusler complet et notés *FH* (Full-Heusler), tandis que la seconde est la classe des demi-Heusler notée *HH* de l'anglais Half-Heusler. Les alliages Heusler et demi-Heusler ont les formules chimiques X_2YZ et XYZ respectivement, où X et Y sont des métaux de transition ou des terres rares, Y peut être aussi un métal alcalino-terreux mais Z est un élément du groupe *III*, *IV* ou *V* dans le tableau périodique (*un élément sp*), comme il est représenté sur le schéma par des couleurs (Figure-I 9). Selon ce schéma de couleurs, plusieurs alliages Heusler et demi-Heusler peuvent être formés.

1																	8
H	2											3	4	5	6	7	H
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
# of valence electrons																	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	2						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																
3																	
3																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Figure-I 9: Tableau périodique des éléments, les couleurs illustrent les éléments typiques formant les alliages Heusler et demi Heusler [X, Y et Z] [100].

I. 9. 1. Structures cristallines

I. 9. 1. 1. Structure cristalline ordonnée des alliages d'Heusler

Les alliages Heusler X_2YZ cristallisent dans la structure cubique $L2_1$ (Groupe d'espace $Fm-3m$ (N° 225)) (Figure-I 10). La structure $L2_1$ présente une phase totalement ordonnée, elle est formée par quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrés, dont deux sous-réseaux occupés par les deux atomes X, et les deux autres occupés un par l'atome Y et l'autre par l'atome Z. Les deux atomes X sont dans les positions de Wyckoff $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, c'est-à-dire aux sites tétraédriques de la maille tandis que les atomes Y et Z sont dans les positions de Wyckoff $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ respectivement, c'est-à-dire aux sites octaédriques de la maille.

I. 9. 1. 2. Structures cristallines désordonnées les plus importantes des alliages d'Heusler

Il existe deux types de désordre, désordre partiel et désordre total. Dans le cas du désordre partiel, on distingue la structure B_2 et la structure DO_3 :

- La structure B_2 est obtenue dans le cas où il y a un échange de positions entre les atomes Y et Z, tout en maintenant les atomes X dans leurs positions.
- Tandis que la structure DO_3 est obtenue dans le cas où il y a un échange de positions entre les atomes X et Y, mais les atomes Z restent dans leurs positions.

Dans le cas du désordre total, on a la structure A_2 , dont les atomes X, Y et Z sont réparties aléatoirement.

I. 9. 1. 3. Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler XYZ cristallisent dans la structure cubique $C1_b$ avec le groupe d'espace $F-43m$ (N^0 216), les atomes X, Y et Z occupent les positions de Wyckoff $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ respectivement (Figure-I 10).

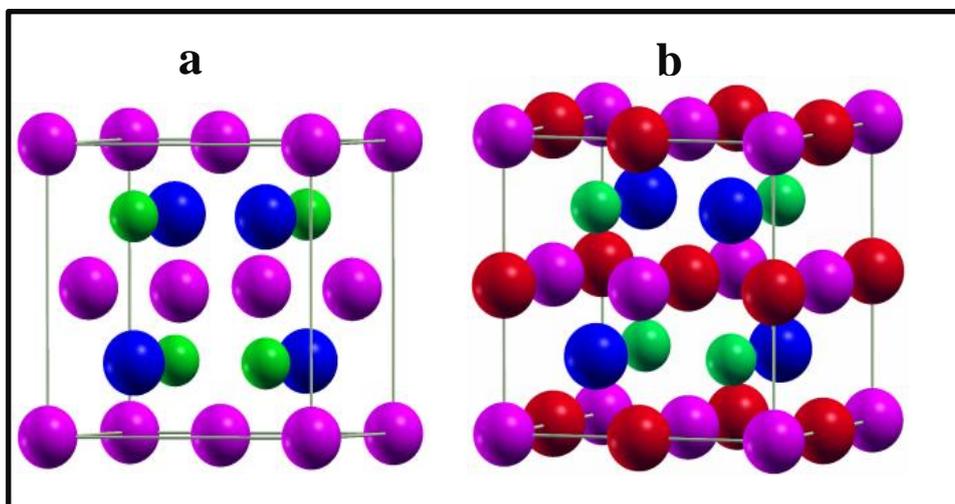


Figure-I 10: Représentation schématique des structures : (a) : $C1_b$ et (b) : $L2_1$.

I. 9. 2. Origine du gap dans les alliages demi-Heusler

Pour donner une idée sur l'origine du gap dans les alliages demi-Heusler, on prend l'exemple de la densité d'états de l'alliage demi-Heusler le plus connu NiMnSb (Figure-I 11).

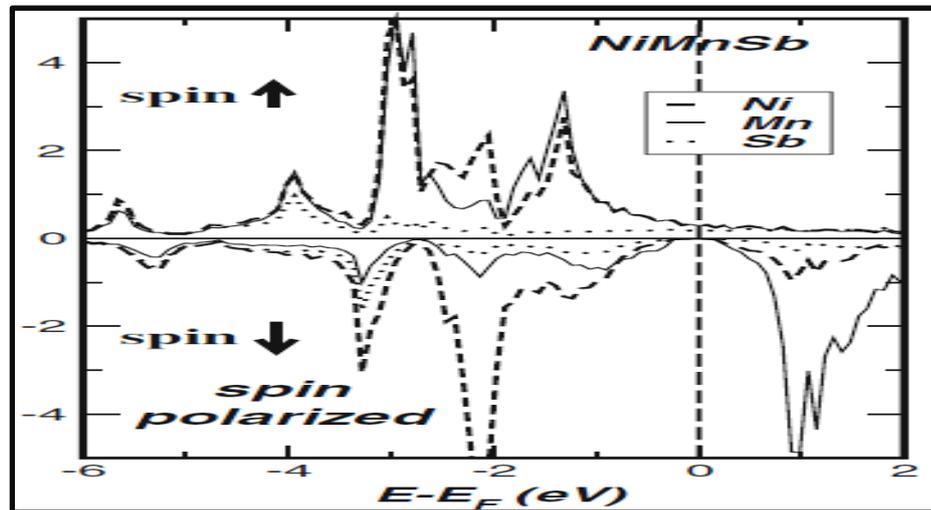


Figure-I 11: Densité d'états de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [101].

Dans les alliages demi-Heusler, le gap provient essentiellement de la forte hybridation entre les états d de plus basse énergie du métal de transition à haute valence comme Ni et les états d de plus haute énergie du métal de transition à basse valence comme Mn, ceci mène à la formation des orbitales liantes et antiliantes séparées par un gap, comme il est représenté schématiquement sur la Figure-I 12.

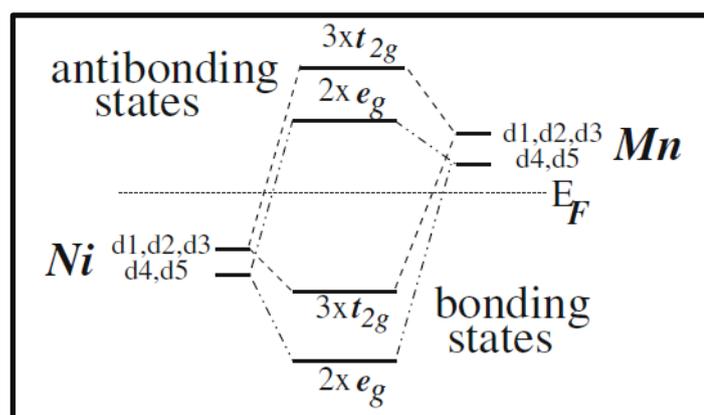


Figure-I 12: Illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler [101].

D'après les courbe de densités d'états de NiMnSb, les orbitales liantes hybridées sont situées principalement sur le site du métal de transition à haute valence, et les orbitales

antiliantes vides sont situées sur le site du métal de transition à basse valence. L'origine du gap dans le canal spin down dans les alliages demi-Heusler est très similaire à celle du gap observé dans les composés semiconducteurs tel que GaAs, où le gap est imposé par l'hybridation des états inférieurs sp de As avec les états sp de Ga qui sont énergétiquement plus élevés. Gap dans les composés demi-Heusler demi-métalliques de structure $C1_b$ est normalement un gap indirect, entre le maximum de la bande de valence au point Γ et au minimum de la bande de conduction au point X.

I. 9. 3. Rôle de l'élément sp dans les alliages demi-Heusler structure $C1_b$

L'élément sp n'est pas responsable de l'existence du gap pour les spins minoritaires, mais il est néanmoins très important pour les propriétés physiques des alliages demi-Heusler et pour la stabilité structurale de la structure $C1_b$. Un atome Sb a 5 électrons de valence ($5s^2$, $5p^3$); dans NiMnSb, chaque atome Sb introduit une bande s profonde à environ -12 eV et trois bandes p au-dessous du centre de la bande d, ces bandes accueillent un total de 8 électrons par unité de cellule, de sorte que formellement Sb agit comme un ion Sb^{3-} , de manière analogue à l'atome Te ou à l'atome Sn qui se comportent dans ce type de composés comme l'ion Te^{2-} ou l'ion Sn^{4-} respectivement. Ce qui compte, c'est que les bandes s et p accueillent 8 électrons par cellule unitaire, réduisant ainsi efficacement la charge des états d du métal de transition. Cela ne signifie pas que localement un tel transfert de charges existe; en fait, les états s et p s'hybrident fortement avec les états d du métal de transition et la charge dans ces bandes est délocalisée et Sb perd un électron, si l'on compte la charge dans les cellules de Wigner-Seitz. L'élément sp est très important pour la stabilité structurale des alliages demi-Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques NiMn et PtMn existent réellement dans la structure zinc blende, puisque les alliages métalliques préfèrent les structures hautement ordonnées telles que fcc, bcc, hcp etc. Les éléments sp sont donc incontournables pour la stabilité des alliages de structure $C1_b$.

Nanda et Dasgupta [102], pour le semiconducteur FeVSb, ont constaté que la plus grande contribution à la liaison provient de l'hybridation entre les états d de Fe et V; des contributions de taille similaire proviennent également de l'hybridation Fe-d-Sb-p et V-d-Sb-p.

Une autre propriété de l'élément sp mérite d'être mentionnée: la substitution de l'élément Sb dans NiMnSb par Sn, In ou Te détruit la demi-métallicité [103], contrairement à

la substitution de Ni par Co ou Fe. En effet le moment total de $4 \mu_B$ pour NiMnSb est réduit à $3 \mu_B$ dans CoMnSb et à $2 \mu_B$ dans FeMnSb, préservant ainsi la demi-métallicité. Dans NiMnSn, le moment total est réduit à $3,3 \mu_B$ au lieu de $3\mu_B$ et dans NiMnTe, le moment total n'augmente qu'à $4,7 \mu_B$ au lieu de $5 \mu_B$. Ainsi, en changeant l'élément sp, il devient difficile de conserver la demi-métallicité, puisque la densité d'états change plus [103].

I. 9. 4. Règle de Slater-Pauling

Selon Slater et Pauling le moment magnétique total (M_t) des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être estimé d'après le nombre total d'électrons de valence (Z_t) par atome [104] [105]. Ainsi, Il existe une courbe, appelée courbe de Slater-Pauling, qui représente la variation du moment magnétique en fonction du nombre total d'électrons de valence (Z_t) pour les métaux de transition et certains de leurs alliages binaires, comme indiqué sur la Figure-I 13. La courbe est divisée en deux domaines : le premier, nommée domaine du magnétisme localisé, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence inférieur à 8 ($Z_t \leq 8$) tandis que, le second, il est appelé domaine du magnétisme itinérant, correspond aux matériaux au nombre total d'électrons de valence supérieur à 8 ($Z_t \geq 8$). Le fer (Fe) a 8 électrons de valence ($Z_t = 8$) (Figure-I 13) il se situe à la frontière, entre le magnétisme localisé et itinérant.

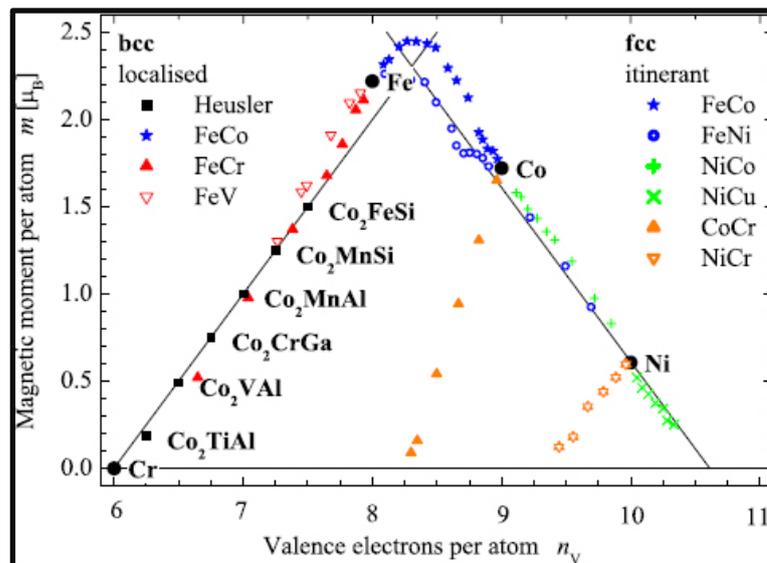


Figure-I 13: Courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition, de certains de leurs alliages binaires et des alliages Heusler à base de Co. [101].

Chapitre I

Le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire Z_t est donné par la somme d'électrons de spin up (N_\uparrow) et de spin down (N_\downarrow), tandis que le moment magnétique total M_t est donné par la différence entre eux. Ceci est résumé par les relations ci-dessous :

$$Z_t = N_\uparrow + N_\downarrow \quad I.22$$

$$M_t = N_\uparrow - N_\downarrow \quad I.23$$

$$M_t = Z_t - 2 N_\downarrow \quad I.24$$

Jung et ses collaborateurs [106] et Galanakis et ses collaborateurs. [103] ont souligné l'analogie directe du comportement de Slater-Pauling, bien connu des alliages binaires des métaux de transition et les alliages demi-Heusler [107] [105] [108]. Pour les demi-Heusler de structure $C1_b$, puisque 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, le moment magnétique total M_t est donné par la règle dite de 18 où tandis que pour les alliages Heusler de structure $L2_1$, on a la règle dite de 24 puisque la bande minoritaire contient 12 électrons :

$$M_t = Z_t - 18 \quad I.25$$

$$M_t = Z_t - 24 \quad I.26$$

Dans la Figure-I 14, nous avons rassemblé les moments magnétiques de spin totaux, calculés par I. Galanakis [101] des alliages demi-Heusler, en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle de 18 ou le moment total M_t est un nombre entier (0, 1, 2, 3, 4 et 5) si $Z_t \geq 18$. La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 au moment maximal lorsque tous les 10 états majoritaires sont remplis. Dans cette étude, Galanakis substitua Mn par V, Cr et Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb (notons ici qu'il a utilisé pour le calcul les valeurs expérimentales du paramètre de réseau des deux alliages contenant Mn). Il trouve que, pour tous les alliages étudiés, le moment magnétique total du spin augmente avec l'augmentation de Z_t , et tous les composés présentent la demi-métallicité.

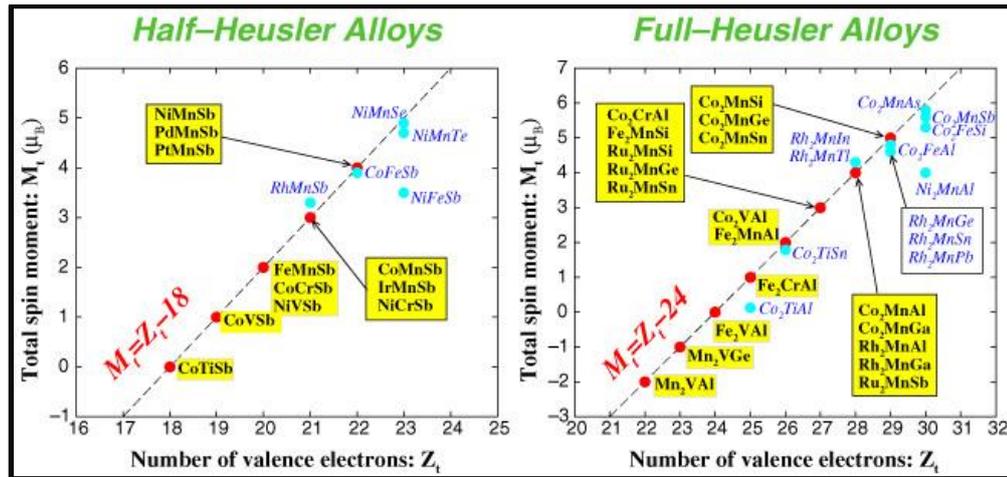


Figure-I 14: Variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule pour les alliages Heusler (à droite) et demi-Heusler (à gauche) [101].

En second lieu, Galanakis substitua Mn par Fe dans les alliages NiMnSb et CoMnSb, mais les deux alliages CoFeSb et NiFeSb perdent leur caractère demi-métallique. Dans le cas de NiFeSb, les états d majoritaires sont déjà complètement occupés comme dans NiMnSb, donc l'électron supplémentaire est dans les états d minoritaires, de sorte que le niveau de Fermi E_F se situe dans les états minoritaires de Fe et la demi-métallicité est perdue. Pour la demi-métallicité, un moment magnétique total de $5 \mu_B$ serait nécessaire, ce qui n'est clairement pas possible. Pour le CoFeSb, la situation est plus délicate. Ce système à 22 électrons de valence ne peut être un demi-métal, que si son moment magnétique de spin total est de $4 \mu_B$ comme c'est le cas de NiMnSb. En réalité, les calculs indiquent que le niveau de Fermi est légèrement au-dessus du gap et que le moment magnétique total de spin est légèrement inférieur à $4 \mu_B$. L'atome de Fe possède un moment magnétique total de spin comparable dans les deux composés NiFeSb et CoFeSb, contrairement au comportement des atomes de V, Cr et Mn. A l'exception de NiFeSb, les propriétés magnétiques d'autres alliages avec 23 électrons de valence, tels que NiMnTe et NiMnSe, sont calculées avec la constante de réseau de NiMnSb. NiMnSe est presque demi-métallique, son moment magnétique total de spin est presque égal à $5 \mu_B$ (il est égal à $4.86 \mu_B$), alors que son iso-valent, NiMnTe, a un moment magnétique total de spin légèrement plus petit. NiMnSe et NiMnTe montrent de grands changements dans la bande majoritaire par rapport aux systèmes à 22 électrons de valence comme NiMnSb ou NiMnAs, puisque les états p-d antiliants, qui sont habituellement au-dessus de E_F , sont décalés en dessous du niveau de E_F , augmentant ainsi le moment total à près de $5 \mu_B$.

I. 10. Quelques dispositifs spintroniques

Avant la découverte de la MRG et de la MRT, des matériaux magnéto-résistifs ont été utilisés dans l'industrie telle que les détecteurs du champ magnétique; ces derniers sont relativement moins sensibles au champ magnétique de faible intensité; autrement dit, ils ne détectent pas les champs magnétiques de faibles intensités et par conséquent, leurs applications sont limitées.

L'utilisation préalable des matériaux magnéto résistifs facilite l'introduction des produits basés sur la MRG et MRT. Alors la sensibilité extrêmement forte aux champs magnétiques de faible intensité rend les produits basés sur la MRG et MRT extrêmement importants.

I. 10. 1. Tête de lecture de disque

La tête de lecture de disque dur est l'une des premières applications de la MRG, et actuellement l'industrie de stockage de données est basée principalement sur la technologie MRG. La commercialisation de la technologie MRG a été mise en évidence dix ans après la découverte de la MRG d'abord, par IBM qui a mis sur le marché des disques durs avec une tête de lecture MRG.

Le capteur de tête de lecture MRG, (Figure-I 15) dans un disque dur est construit par une vanne de spin dans laquelle des structures particulières de multicouches (Ferromagnétique et non magnétique) sont mises au point pour obtenir des effets MRG dans des champs très faibles. La résistance de la vanne de spin démontre un changement abrupt dans la petite plage proche de $H = 0$ (H : Champ magnétique appliqué). Lorsque les bits magnétiques du disque dur passent sous la tête de lecture, l'alignement magnétique de la couche ferromagnétique de détection dans la vanne de spin change et entraîne un changement de résistance.

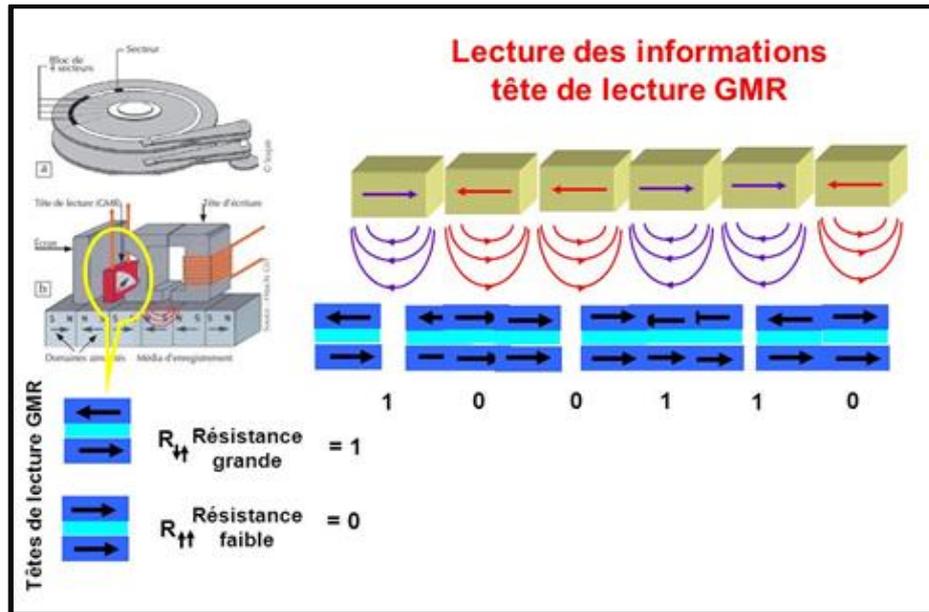


Figure-I 15: Schéma illustrant la tête de lecture MRG [109].

Alors la MRG sert uniquement à améliorer la sensibilité de la tête de lecture ce qui la rend capable de lire des inscriptions très petites; cette amélioration a permis d'augmenter la densité de stockage de l'information.

I. 10. 2. Mémoire à accès aléatoire magnéto-résistif (MRAM)

L'application la plus répandue de la jonction tunnel magnétique est la MRAM. Celle-ci diffère des anciennes RAM par la façon de stockage de l'information; les bits des données sont stockés sous forme d'orientations d'aimantations (le spin de l'électron) dans des jonctions tunnels magnétiques; par contre, dans la SRAM et dans la DRAM, ils sont enregistrés sous forme d'une charge électrique.

La MRAM est une technologie relativement nouvelle. Cette nouvelle façon d'enregistrement de l'information a fourni beaucoup d'avantages dans un seul dispositif, puisque la MRAM regroupe tous les avantages des RAMs conventionnelles comme la rapidité, la haute capacité, la non-volatilité de l'information (préservation d'une manière permanente de l'information en cas de coupure de l'alimentation) et la faible consommation de l'énergie par rapport aux autres RAM dont la consommation de l'énergie est considérable à cause de la nécessité de réécrire la même information en permanence pour ne pas la perdre. Avec une RAM non-volatile l'ordinateur pourrait retrouver, à l'allumage, sa configuration avant extinction instantanément, sans période de démarrage et de chargement du système en mémoire, ce qui minimise le temps d'inactivité.

Chapitre I

Le principe de fonctionnement de la MRAM est simple; son architecture est représentée sur la Figure-I 16.

Durant l'opération d'écriture, le transistor est fermé et deux courants passent l'un à travers la ligne de bit et l'autre à travers la ligne de mot. Ces deux courants perpendiculaires créent un champ magnétique au point mémoire visé (MTJ) et le maintien de l'application des deux courants fait que le champ magnétique est suffisamment supérieur au champ coercitif de la couche ferromagnétique libre de ce point (MTJ). Suivant l'orientation du champ magnétique, les deux couches ferromagnétiques de la MTJ peuvent avoir:

- Des aimantations parallèles, donc une résistance faible (état 0).
- Des aimantations antiparallèles, donc une résistance forte (état 1).

Concernant l'opération de lecture, un courant est envoyé à travers une MTJ. Ensuite, la résistance de cette dernière est mesurée et comparée à une référence pour déterminer si elle est faible (les couches ferromagnétiques sont parallèles (état 0)) ou forte (les couches ferromagnétique sont antiparallèles (état 1)).

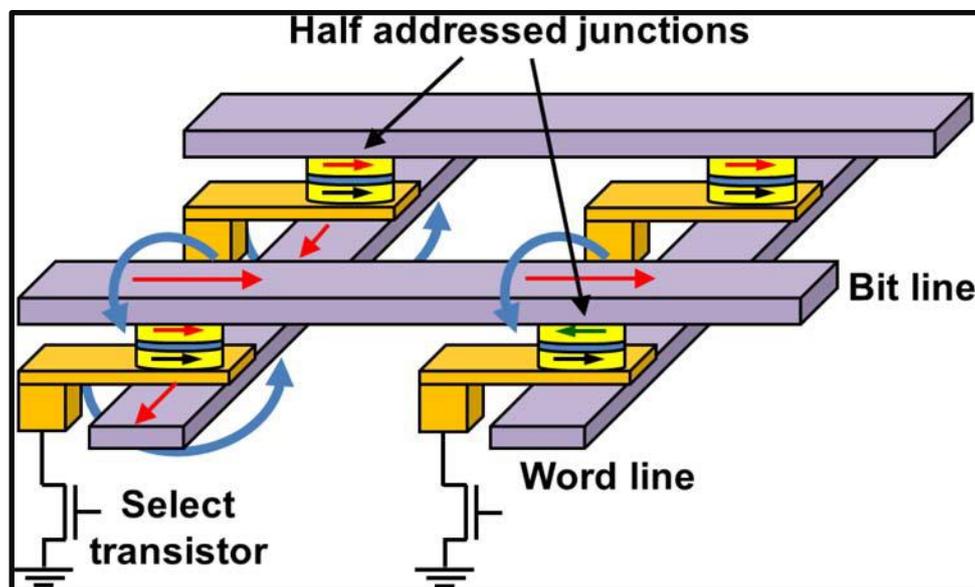


Figure-I 16: Croquis de l'organisation de la MRAM [24].

I. 10. 3. SPIN-FET

L'utilisation des phénomènes dépendant de spin dans les dispositifs électroniques est l'une des approches prometteuses. De nombreux types de dispositifs spintroniques ont été étudiés, ce qui présente de nombreux avantages pour la fonctionnalité des opérations logiques et du traitement de l'information par rapport aux semi-conducteurs traditionnels.

Cependant, le SPIN-FET qui est un dispositif spintronique fondamental n'a pas encore été réalisé. En 1990, Datta et Das [111] ont proposé le SPIN-FET, et ils ont démontré sa partie la plus importante : la modulation de la conductance source-drain qui est contrôlée par la tension de grille [112].

La Figure-I 17, montre la structure SPIN-FET proposée par Datta et Das [111]. Ce dispositif est formé par une source et un drain ferromagnétiques, reliés par un canal semi-conducteur sur lequel une grille métallique est fixée. Rappelons qu'entre la grille métallique et le canal semi-conducteur existe une couche de matériau isolant.

Le rôle de la source ferromagnétique est de polariser le courant puis l'injecter dans le canal semi-conducteur pour qu'il traverse ce dernier vers le drain ferromagnétique qui constitue la partie de détection. Notant ici que le courant polarisé en spin dans le canal semi-conducteur peut former un gaz d'électrons bidimensionnel. Pendant que le courant polarisé traverse le canal semi-conducteur, la tension de la grille induit un champ électrique dans ce canal semi-conducteur afin de précesser les spins des porteurs de charges par couplage de Rashba-Bychkov [113]. Les magnétisations de la source et du drain sont orientées dans le même sens; ainsi, si la tension de la grille est égale à zéro, les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, donc le courant s'écoule de la source au drain et la tension de sortie du drain est haute; sinon, la tension de sortie est basse ou nulle.

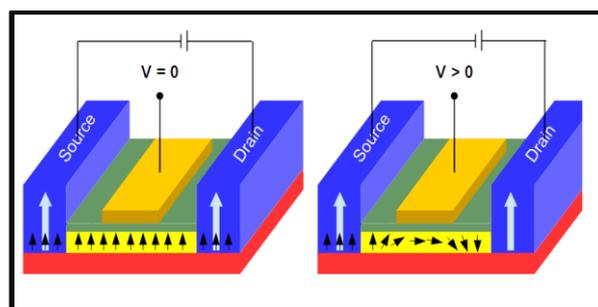


Figure-I 17: Structure SPIN-FET [110].

I. 10. 4. SPIN-LED

Le test ultime d'un matériau DMS est de savoir s'il peut ou non être utilisé pour injecter un spin polarisé; c'est l'une des façons les plus claires pour enquêter sur l'injection et le transport de spin à travers la diode électroluminescente polarisée en spin (Spin-LED). La Spin-LED fonctionne de la même manière que la LED conventionnelle sauf que la lumière émise par le Spin-LED est polarisée circulairement. Le degré de polarisation est une mesure de l'efficacité du procédé d'injection de spin. L'analyse de l'état de spin est la différence entre la LED et la Spin-LED.

La Spin-LED utilise un matériau ferromagnétique pour aligner les porteurs polarisés en spin, pour les injecter ensuite dans une hétérostructure semiconductrice (GaAs) prise en sandwich par deux barrières (AlGaAs/ GaAs/ GaAs) où ils se recombinent par irradiation avec des porteurs de types opposés nonpolarisés en spin; par cette recombinaison, une lumière polarisée circulairement est émise.

Dans la Spin-LED, où l'aligneur de spin est une couche de ZnMnSe (Figure-I 18), ou une couche BeMnZnSe, il faut noter que cette couche est paramagnétique et doit être placée dans un champ magnétique pour aligner les spins avant l'injection. La Spin-LED avec un aligneur de spin ZnMnSe ou BeMnZnSe n'est pas pratique en raison de la nécessité d'application d'un champ externe magnétique pour aligner les spins avant l'injection [114].

Après la découverte du DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, qui a une température de Curie un peu élevée ($T_c = 110\text{K}$), une Spin-LED à base de ce DMS a été développée; elle utilise le p-GaMnAs comme source de porteurs polarisés en spin et le InGaAs comme site de recombinaison radiative. L'utilisation d'une couche DMS a permis au dispositif de fonctionner sans l'application d'un champ magnétique externe.

Dans ce dispositif, par variation de l'épaisseur séparant les deux couches de InGaAs et de GaMnAs, on peut mesurer la profondeur de l'injection de spin et son efficacité en utilisant le degré de polarisation de la lumière émise. Dans la réalité, cette Spin-LED fonctionne à des températures allant de 6 à 52 K et elle a démontré que les porteurs polarisés en spin pouvaient être transportés d'un DMS vers un semi-conducteur classique.

Chapitre I

Ce résultat est très encourageant pour le développement de tels dispositifs, et les chercheurs dans ce domaine espèrent développer une couche DMS qui peut injecter des spins à température ambiante [115].

Des Spin-LED qui émettant la lumière polarisée circulairement à température ambiante en utilisant une couche de Fe ou de MnAs comme couche d'injection ferromagnétique et une couche de GaAs comme détecteur de spin ont été produites, mais il a été remarqué que le rendement d'injection de spin de ces Spin-LED était de l'ordre de ~ 6% pour les dispositifs à base de MnAs et de ~ 2% pour les couches d'injection de Fe [116] [117]; ces efficacités d'injection sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les dispositifs Spin-LED à base de Spin-LED décrites précédemment, sauf qu'elles présentent l'avantage de fonctionner à température ambiante.

Une autre alternative à la couche d'injection à base de DMS consiste à utiliser soit une couche métallique ferromagnétique, soit une couche demi-métallique comme source de polarisation des porteurs.

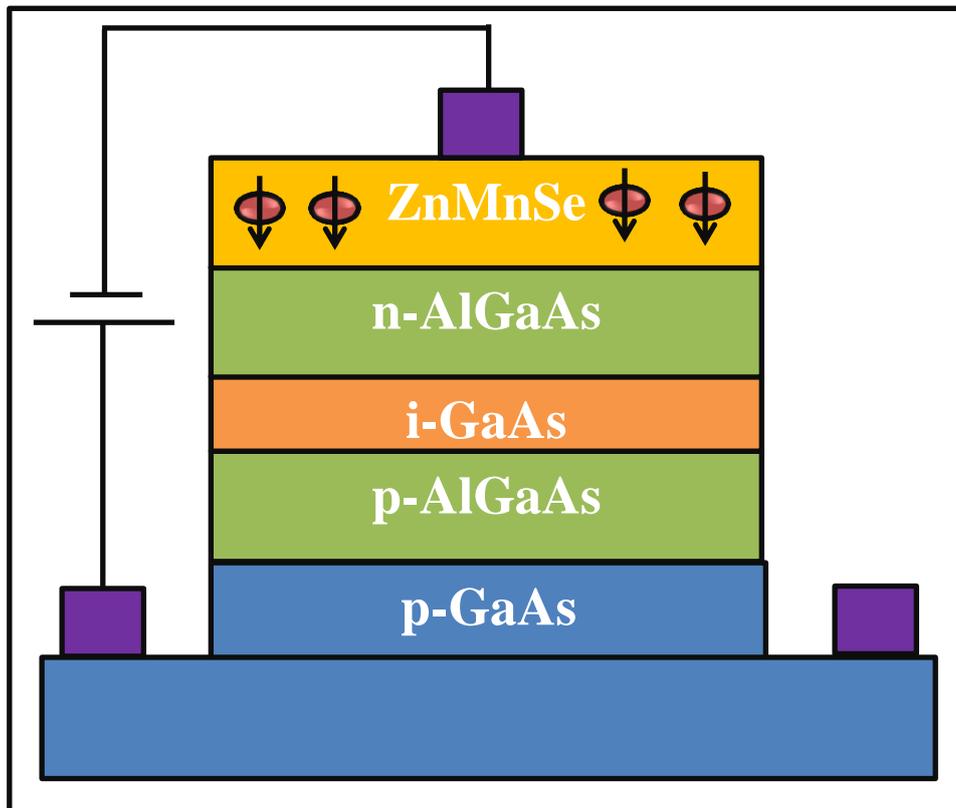


Figure-I 18: Schéma illustrant une Spin-LED avec un aligneur de spin et une couche de ZnMnSe.

I. 11. Sulfure de magnésium (MgS)

I. 11. 1. Propriétés générales

Le MgS est un chalcogénure alcalino-terreu, il appartient aux semi-conducteurs à grand gap de type II-VI; il cristallise dans la structure Rocksalt [118] [119] [120] [121] [122] [123]. D'après une étude expérimentale faite par S. M. Peiris et al [124], le MgS dans la structure Rocksalt (B1) 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 qu'à 167 GPa [125], 172 GPa [118], 158 GPa [126], 200.3 GPa [127] ce matériau subit une transition de phase, en passant de la structure Rocksalt (B1) à la structure Chlorure de césium (B2). D'après l'étude théorique faite en 2004 [128], le facteur d'ionicité de MgS calculé avec la méthode de Garcia et Cohen [129] dans la phase Rocksalt est égal à 0.779 eV, tandis que la valeur mesurée expérimentalement est 0.786 eV [130]. Généralement, les matériaux qui ont des valeurs élevées du facteur d'ionicité favorisent plus les structures ioniques comme la structure Rocksalt [128]. La stabilité structurale des différentes phases cristallographiques tel que, Rocksalt (B1), Chlorure de césium (B2), Zinc-blende (B3), Wurtzite (B4) et NiAs (B8₁), les trois chalcogénures de magnésium, MgTe, MgS et MgSe, ont été étudiées à l'aide du calcul ab initio par G. Gökoğlu et al en 2009 [130]; 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 [131], avec la technique MOVPE (metalorganic 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.

I. 11. 2. MgS dans la structure Zinc blende

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au matériau MgS (formule stœchiométrique Mg_4S_4) dont la structure cristallographique est le Zinc blende (B3) et dont le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (N° 216). Le paramètre de réseau (*L'arête du cube notée a*), mesuré expérimentalement est égal à 5.62 Å selon [132] et à 5.66 Å selon [131].

Cette structure présente un taux de compacité de l'ordre de (34%), ce qui fait d'elle une structure ouverte, d'où 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).

Le motif (la base) est formé par un atome Mg et un atome S, occupant les sites (0, 0, 0) et (0.25, 0.25, 0.25) respectivement. La maille élémentaire (Appelée aussi maille primitive) comporte deux atomes. La maille conventionnelle comporte 8 atomes : 4 atomes Mg et 4 atomes S occupant les sites : (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.5) et (0.25, 0.25, 0.25), (0.25, 0.75, 0.75), (0.75, 0.25, 0.75) et (0.75, 0.75, 0.25) respectivement, comme il est montré dans la Figure-I 19. Chaque atome de Mg (S) à quatre atomes de S (Mg) plus proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

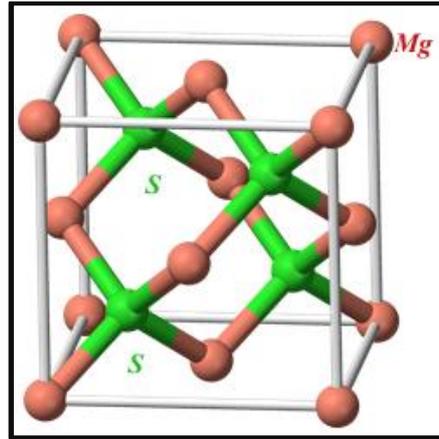


Figure-I 19: Représentation schématique de la structure cristallographique du composé binaire MgS.

I. 11. 3. Zone de Brillouin de la structure Zinc blende

La première zone de Brillouin, est définie comme la maille élémentaire du réseau réciproque. En physique du solide, la maille élémentaire signifie le plus petit volume, et la première zone de Brillouin joue un rôle très important dans l'étude des propriétés physiques des cristaux. Comme il est représenté sur la Figure-I 20, la première zone de Brillouin de la structure zinc blende a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. Les points de haute symétrie sont Γ (0, 0, 0) centre de symétrie, X (1/2, 0, 1/2), L (1/2, 1/2, 1/2), W (1/2, 1/4, 3/4) et K (3/8, 3/8, 3/4). Les lignes de haute symétrie sont Δ , Λ et Σ .

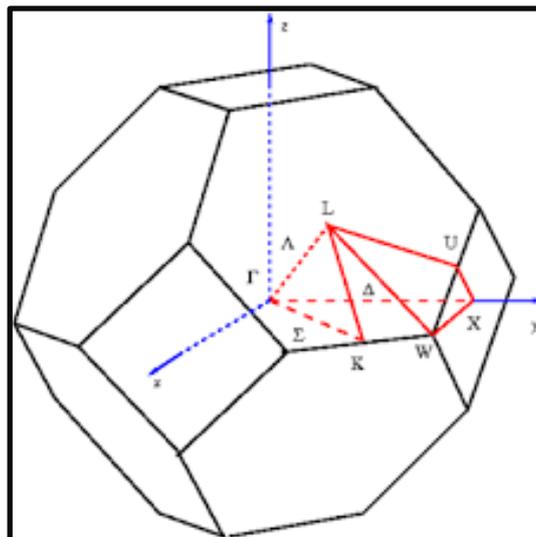


Figure-I 20: Première zone de Brillouin de la structure Zinc blende.

Références du chapitre I

- 1 - Lampel, G. (1968). Nuclear dynamic polarization by optical electronic saturation and optical pumping in semiconductors. *Physical Review Letters*, 20(10), 491.
- 2 - Parsons, R. R. (1969). Band-to-band optical pumping in solids and polarized photoluminescence. *Physical Review Letters*, 23(20), 1152.
- 3 - Tran, M. (2009). Phénomène d'injection de spin dans un semiconducteur à partir d'un contact ferromagnétique (Thèse de doctorat, Paris 11).
- 4 - De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983). New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024.
- 5 - Schwarz, K. (1986). CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16(9), L211.
- 6 - Yanase, A., & Siratori, K. (1984). Band structure in the high temperature phase of Fe₃O₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 53(1), 312-317.
- 7 - Okimoto, Y., Katsufuji, T., Ishikawa, T., Urushibara, A., Arima, T., & Tokura, Y. (1995). Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Physical Review Letters*, 75(1), 109.
- 8 - Akinaga, H., Manago, T., & Shirai, M. (2000). Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(11B), L1118.
- 9 - Engel-Herbert, R., Mohanty, J., Ney, A., Hesjedal, T., Däweritz, L., & Ploog, K. H. (2004). Understanding the submicron domain structure of MnAs thin films on GaAs (001): Magnetic force microscopy measurements and simulations. *Applied physics letters*, 84(7), 1132-1134.
- 10 - Hirohata, A., & Takanashi, K. (2014). Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(19), 193001.
- 11 - Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., & Zhu, L. (2005). Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid state communications*, 133(5), 301-304.
- 12 - Gao, G. Y., Yao, K. L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L. M., Liu, Z. L., & Jiang, J. L. (2007). Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Physical Review B*, 75(17), 174442.

Chapitre I

- 13 - Johansson, B. (2007). Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2007: The Discovery of Giant Magnetoresistance. Stockholm: The Royal Swedish Academy of Sciences.
- 14- Bartok, A. (2015). Un modèle multi-échelle de la magnétorésistance anisotrope (Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay).
- 15 - Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21), 2472.
- 16 - Binash, G., Gruenberg, P., & Saurenbach, F. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic interlayers exchange giant magnetoresistance. *Phys Rev B*, 39, 4828-4834.
- 17 - Arras, E. (2010). Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semiconducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux (Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- 18 - Julliere, M. (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226.
- 19 - Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M., & Meservey, R. (1995). Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical review letters*, 74(16), 3273.
- 20 - Parkin, S. S., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M., & Yang, S. H. (2004). Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature materials*, 3(12), 862-867.
- 21 - Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y., & Ando, K. (2004). Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature materials*, 3(12), 868-871.
- 22 - Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y. M., Miura, K., Hasegawa, H., ... & Ohno, H. (2008). Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in Co Fe BMgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93(8), 082508.
- 23 - Tsymbal, E. Y., Mryasov, O. N., & LeClair, P. R. (2003). Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(4), R109.
- 24 - Apalkov, D., Dieny, B., & Slaughter, J. M. (2016). Magnetoresistive Random Access Memory. *Proceedings of the IEEE*, 104 (10), 1796-1830.

Chapitre I

- 25 - Arıkan, N., İyigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, Ş., ... & Guechi, N. (2014). Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the intermetallic Pd₃V and Pt₃V alloys in the L₁₂ phase. *Metals and Materials International*, 20(4), 765-773.
- 26 - Voigt, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik* (BG Teubner, Leipzig und Berlin), 980 S. Google Scholar.
- 27 - Reuss, A. (1929). Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1), 49-58.
- 28 - Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- 29 - Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Kumar, R. S., Cornelius, A. L., Nicol, M. F., Svane, A., ... & Johansson, B. (2007). High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material KMgF₃. *Physical Review B*, 76(1), 014107.
- 30 - Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- 31 - Hong, N. H., Sakai, J., Prellier, W., Hassini, A., Ruyter, A., & Gervais, F. (2004). Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films. *Physical Review B*, 70(19), 195204.
- 32 - Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., ... & Koinuma, H. (2001). Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291(5505), 854-856.
- 33 - Nguyen, H. H. (2014). Magnetic Oxide Semiconductors. *Handbook of Spintronics*, 1-18.
- 34 - Yu-Feng, T., Shu-Jun, H., Shi-Shen, Y., & Liang-Mo, M. (2013). Oxide magnetic semiconductors: materials, properties, and devices. *Chinese Physics B*, 22(8), 088505.
- 35 - Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., & Ferrand, E. D. (2000). Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *science*, 287(5455), 1019-1022.
- 36 - Snure, M., Kumar, D., & Tiwari, A. (2009). Progress in ZnO-based diluted magnetic semiconductors. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 61(6), 72-75.

Chapitre I

- 37 - Sharma, P., Gupta, A., Rao, K. V., Owens, F. J., Sharma, R., Ahuja, R., ... & Gehring, G. A. (2003). Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature materials*, 2(10), 673-677.
- 38 - Ueda, K., Tabata, H., & Kawai, T. (2001). Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 79(7), 988-990.
- 39 - El Hachimi, A. G. (2015). Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du: ZnO, SrO, YCrO₃ et CeO₂.
- 40 - Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., & Coey, J. M. D. (2004). Thin films: unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature*, 430(7000), 630-630.
- 41 - Hong, N. H., Sakai, J., Poirot, N., & Brizé, V. (2006). Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Physical Review B*, 73(13), 132404.
- 42 - Hong, N. H., Sakai, J., Huong, N. T., Ruyter, A., & Brizé, V. (2006). Magnetism in transition-metal-doped In₂O₃ thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(29), 6897.
- 43 - Hong, N. H., Poirot, N., & Sakai, J. (2008). Ferromagnetism observed in pristine SnO₂ thin films. *Physical Review B*, 77(3), 033205.
- 44 - Chang, G. S., Forrest, J., Kurmaev, E. Z., Morozovska, A. N., Glinchuk, M. D., McLeod, J. A., ... & Hong, N. H. (2012). Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO₂ thin films. *Physical Review B*, 85(16), 165319.
- 45 - Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., & Rao, C. N. R. (2008). Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. In *Trends In Chemistry Of Materials: Selected Research Papers of CNR Rao* (pp. 530-533).
- 46 - Martínez-Boubeta, C., Beltrán, J. I., Balcells, L., Konstantinović, Z., Valencia, S., Schmitz, D., ... & Martínez, B. (2010). Ferromagnetism in transparent thin films of MgO. *Physical Review B*, 82(2), 024405.
- 47 - Zheng, N. (2008). Introduction to Dilute Magnetic Semiconductors. *Solid State II*, Instructor.
- 48 - Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S., & Iye, Y. (1996). (Ga, Mn) As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69(3), 363-365.
- 49 - Matsukura, F., Ohno, H., Shen, A., & Sugawara, Y. (1998). Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn) As. *Physical Review B*, 57(4), R2037.

- 50 - Dietl, T., Ohno, H., & Matsukura, F. (2001). Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B*, 63(19), 195205.
- 51 - Sato, K., Dederics, P. H., & Katayama-Yoshida, H. (2003). Curie temperatures of III–V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles. *EPL (Europhysics Letters)*, 61(3), 403.
- 52 - Sonoda, S., Shimizu, S., Sasaki, T., Yamamoto, Y., & Hori, H. (2002). Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga, Mn) N films on sapphire (0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature. *Journal of Crystal Growth*, 237, 1358-1362.
- 53 - Zhou, Y. K., Hashimoto, M., Kanamura, M., & Asahi, H. (2003). Room Temperature Ferromagnetism in III–V-Based Diluted Magnetic Semiconductor GaCrN Grown by ECR Molecular-Beam Epitaxy. *Journal of superconductivity*, 16(1), 37-40.
- 54 - Munekata, H., Ohno, H., Von Molnar, S., Segmüller, A., Chang, L. L., & Esaki, L. (1989). Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters*, 63(17), 1849.
- 55 - Koshihara, S., Oiwa, A., Hirasawa, M., Katsumoto, S., Iye, Y., Urano, C., ... & Munekata, H. (1997). Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In, Mn) As/GaSb. *Physical Review Letters*, 78(24), 4617.
- 56 - Fiederling, R., Keim, M., Reuscher, G. A., Ossau, W., Schmidt, G., Waag, A., & Molenkamp, L. W. (1999). Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402(6763), 787-790.
- 57 - Ohno, H., Chiba, D., Matsukura, F., Omiya, T., Abe, E., Dietl, T., ... & Ohtani, K. (2000). Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, 408(6815), 944-946.
- 58 - Zhang, F. M., Liu, X. C., Gao, J., Wu, X. S., Du, Y. W., Zhu, H., ... & Chen, P. (2004). Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline $\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_{0.95}$ films. *Applied physics letters*, 85(5), 786-788.
- 59-Itaya, S. I., Yamamoto, Y., & Hori, H. (2005). Novel IV-Group Based Diluted Magnetic Semiconductor: $\text{Cr}_x\text{Ge}_{1-x}$. *Journal of superconductivity*, 18(1), 83-85.
- 60 - Jamet, M., Barski, A., Devillers, T., Poydenot, V., Dujardin, R., Bayle-Guillemaud, P., ... & Mattana, R. (2006). High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns. *Nature materials*, 5(8), 653-659.
- 61 - Dietl, T. (1994). *Magnetic semiconductors. interaction*, 2(5), 9.

- 62 - Bourouis, Ch. (2012) Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) : $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ (Thèse de doctorat, 08 Mai 1945 Guelma).
- 63 - Agarwal, K. C. (2006). Infrared Spectroscopic Investigations on II-VI Semi-Magnetic Semiconductors. Cuvillier.
- 64 - Miura, N. (2008). Physics of semiconductors in high magnetic fields (Vol. 15). Oxford University Press.
- 65 - Kamilla, S. K., & Basu, S. (2002). New semiconductor materials for magnetoelectronics at room temperature. *Bulletin of Materials Science*, 25(6), 541-543.
- 66 - Mallikarjana, P., Sivasankar, J., Begam, M. R., Rao, N. M., Kaleemulla, S., & Subrahmanyam, J. (2016). Room Temperature Ferromagnetism in Cr Doped ZnSe Powders Prepared by Solid State Reaction. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 8(4), 4077-1.
- 67 - Sato, K., & Katayama-Yoshida, H. (2002). Ab initio Study on the Magnetism in ZnO-, ZnS-, ZnSe-and ZnTe-Based Diluted Magnetic Semiconductors. *physica status solidi (b)*, 229(2), 673-680.
- 68 - Haury, A., Wasielea, A., Arnoult, A., Cibert, J., Tatarenko, S., Dietl, T., & d'Aubigné, Y. M. (1997). Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Physical Review Letters*, 79(3), 511.
- 69 - Mokaddem, A., Doumi, B., Sayede, A., Bensaid, D., Tadjer, A., & Boutaleb, M. (2015). Investigations of electronic structure and half-metallic ferromagnets in Cr-doped zinc-blende BeS semiconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(1), 157-164.
- 70 - Alay-e-Abbas, S. M., Wong, K. M., Noor, N. A., Shaukat, A., & Lei, Y. (2012). An ab-initio study of the structural, electronic and magnetic properties of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped BeSe and BeTe. *Solid State Sciences*, 14(10), 1525-1535.
- 71 - Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Sohaib, M. U., Abbas, S. G., & Shaukat, A. (2015). Ab initio calculations of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped MgSe and MgTe semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 164-172.
- 72 - Sajjad, M., Zhang, H. X., Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Younas, M., Abid, M., & Shaukat, A. (2014). Theoretical investigation of structural, electronic, and magnetic properties of V-doped MgSe and MgTe semiconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(10), 2327-2336.

- 73 - Li, J., Xu, X., Zhou, Y., Zhang, M., & Luo, X. (2013). First-principles investigation on the electronic and magnetic properties of cubic $\text{Be}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{X}$ (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 575, 190-197.
- 74 - Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Saeed, Y., Abbas, S. G., & Shaukat, A. (2013). Ab initio study of electronic structure and magnetic properties in ferromagnetic $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ and $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 339, 11-19.
- 75 - Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H. X., Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Shaukat, A., & Khenata, R. (2015). The half-metallic ferromagnetism character in $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ (Y= Se and Te) alloys: An ab-initio study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 63-73.
- 76 - Noor, N. A., Ali, S., Tahir, W., Shaukat, A., & Reshak, A. H. (2011). First principles study of structural, electronic and magnetic properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(32), 8137-8143.
- 77 - Kramers, H. A. (1934). L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, 1(1-6), 182-192.
- 78 - Anderson, P. W. (1950). Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2), 350.
- 79 - Rogl, G., Grytsiv, A., Gürth, M., Tavassoli, A., Ebner, C., Wünschek, A., ... & Müller, H. (2016). Mechanical properties of half-Heusler alloys. *Acta Materialia*, 107, 178-195.
- 80 - J.Lopes dos Santos, V.M. Pereira, E.V. Castro, A.H. Neto. "Double Exchange, Magnetism and Transport in Condensed Matter Physics". U. Aveiro, September, 5-7, 2005.
- 81 - Ruderman, M. A., & Kittel, C. (1954). Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 96(1), 99.
- 82 - Kasuya, T. (1956). A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of theoretical physics*, 16(1), 45-57.
- 83 - Yosida, K. (1957). Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, 106(5), 893.
- 84- Kacman, P. (2001). Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semiconductor Science and Technology*, 16(4), R25.
- 85 - Tuzcuoglu, H. (2014). Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl (Thèse de doctorat, Paris 13).
- 86 - Heusler, O. (1934). Kristall struktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2), 155-201.

Chapitre I

- 87 - Bradley, A. J., & Rodgers, J. W. (1934). The crystal structure of the Heusler alloys. *Proceedings of the royal society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144(852), 340-359.
- 88 - Webster, P. J. (1971). Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1221-1231.
- 89 - Brooks, J. S., & Williams, J. M. (1975). Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co_2TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ^{119}Sn . *physica status solidi (a)*, 32(2), 413-417.
- 90 - Kübler, J., William, A. R., & Sommers, C. B. (1983). Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4), 1745.
- 91 - Felser, C., Fecher, G. H., & Balke, B. (2007). Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5), 668-699.
- 92 - Gruhn, T. (2010). Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications. *Physical Review B*, 82(12), 125210.
- 93 - Winterlik, J., Fecher, G. H., Thomas, A., & Felser, C. (2009). Superconductivity in palladium-based Heusler compounds. *Physical Review B*, 79(6), 064508.
- 94 - Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C., & Lin, H. J. (2006). Investigation of Co_2FeSi : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3), 032503.
- 95 - Barth, J., Fecher, G. H., Balke, B., Ouardi, S., Graf, T., Felser, C., ... & Yoshikawa, H. (2010). Itinerant half-metallic ferromagnets Co_2TiZ (Z= Si, Ge, Sn): Ab initio calculations and measurement of the electronic structure and transport properties. *Physical Review B*, 81(6), 064404.
- 96 - Balke, B., Fecher, G. H., Winterlik, J., & Felser, C. (2007). Mn_3Ga , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications. *Applied Physics Letters*, 90(15), 152504.
- 97 - Winterlik, J., Balke, B., Fecher, G. H., Felser, C., Alves, M. C., Bernardi, F., & Morais, J. (2008). Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga : Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B*, 77(5), 054406.,
- 98 - Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G. H., Felser, C., & Zhang, S. C. (2010). Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nature materials*, 9(7), 541-545.

Chapitre I

- 99 - Lin, H., Wray, L. A., Xia, Y., Xu, S., Jia, S., Cava, R. J., ... & Hasan, M. Z. (2010). Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature materials*, 9(7), 546-549.
- 100 - Chris J. Palmstrøm 'Heusler compounds and spintronics 'Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 62 (2016) 371–397.
- 101 - Galanakis, I. (2016). Theory of heusler and full-heusler compounds. In *Heusler Alloys* (pp. 3-36). Springer International Publishing.
- 102 - Nanda, B. R. K., & Dasgupta, I. (2003). Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(43), 7307.
- 103 - Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(13), 134428.
- 104 - Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. *Physical Review*, 49(7), 537.
- 105 - Pauling, L. (1938). The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11), 899.
- 106 - Jung, D., Koo, H. J., & Whangbo, M. H. (2000). Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 527(1), 113-119.
- 107 - Slater, J. C. (1936). The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review*, 49(12), 931.
- 108 - Kübler, J. (1984). First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+C*, 127(1-3), 257-263.
- 109 - Jean-Claude Soret (2014). La spintronique : quand les électrons se mettent au breakdance. (Présentation Power Point).
- 110 - <https://techomat.com/2015/10/11/spin-transistor/>.
- 111 - Datta, S., & Das, B. (1990). Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7), 665-667.
- 112 - WANG, G., WANG, Z., ZHAO, W., & KLEIN, J. O. An overview of Spin Field Effect Transistor (Spin-FET) and Logic Device Using Spin-FET
- 113 - Bychkov, Y. A., & Rashba, E. I. (1984). Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP lett*, 39(2), 78.
- 114 - M. Berciu and R. Bhatt, <http://arXiv.org/pdf/cond-mat/011045>, arxiv.org, 2002, Gainesville, FL, June 2004.

Chapitre I

- 115 - Kronik, L., Jain, M., & Chelikowsky, J. R. (2002). Electronic structure and spin polarization of $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. *Physical Review B*, 66(4), 041203.
- 116 - Ramsteiner, M., Hao, H. Y., Kawaharazuka, A., Zhu, H. J., Kästner, M., Hey, R., ... & Ploog, K. H. (2002). Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs. *Physical Review B*, 66(8), 081304.
- 117 - Zhu, H. J., Ramsteiner, M., Kostial, H., Wassermeier, M., Schönherr, H. P., & Ploog, K. H. (2001). Room-temperature spin injection from Fe into GaAs. *Physical Review Letters*, 87(1), 016601.
- 118 - Zimmer, H. G., Winzen, H., & Syassen, K. (1985). High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe. *Physical Review B*, 32(6), 4066.
- 119 - 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.
- 120 - Cervantes, P., Williams, Q., Cote, M., Rohlfing, 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.
- 121 - Chakrabarti, A. (2000). Role of NiAs phase in pressure-induced structural phase transitions in IIA-VI chalcogenides. *Physical Review B*, 62(3), 1806.
- 122 - 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.
- 123 - G. Gökog̃lu et al. / *Computational Materials Science* 47 (2009) 593–598
- 124 - 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.]
- 125 - 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.
- 126 - 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.
- 127 - Chen, Z. J., & Xiao, H. Y. (2005). Density functional theory investigation on structural properties of MgS crystal.

Chapitre I

- 128 - 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.
- 129 - García, A., & Cohen, M. L. (1993). First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state. *Physical Review B*, 47(8), 4215.
- 130 - Phillips, J. C. (1979). *Bonds and bands in semiconductors* (Academic, New York, 1973). Google Scholar.
- 130 - 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.
- 131 - 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.
- 132 - Okuyama, H., Nakano, K., Miyajima, T., & Akimoto, K. (1992). Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. *Journal of crystal growth*, 117(1), 139-143.

Chapitre II
Méthodes de calcul

Chapitre II

Introduction

L'étude théorique des propriétés des matériaux solides contenant plusieurs électrons et noyaux en interactions mutuelles passe par la résolution de l'équation de Schrödinger, en utilisant plusieurs approximations, équations, méthodes et théories.

La première approximation utilisée est celle de Born et Oppenheimer, ensuite celle de Hartree-Fock arrivant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de *Kohn-Sham*. Avec l'apparition de la DFT, plusieurs méthodes (approximations) ont été développées et mises au point pour résoudre l'équation de Schrödinger; elles diffèrent par le potentiel, la densité de charge et la base sur laquelle les fonctions d'onde sont développées.

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'une des méthodes classée parmi les méthodes efficaces, non coûteuses et applicables à plusieurs familles de matériaux.

C'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) qui a émergé comme une technique avec une efficacité computationnelle raisonnable pour simuler les propriétés électroniques des matériaux sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La densité de charge, le potentiel et la fonction d'onde sont pris en compte avec une grande précision.

La méthode FP-LAPW est universellement applicable à tous les atomes du tableau périodique, en particulier aux métaux de transition, aux terres rares et aux systèmes multi-atomiques avec des structures compactes et ouvertes. Les structures ouvertes telles que les surfaces, les agrégats, les molécules organiques et inorganiques ainsi que les fils peuvent également être traités sans problème.

II. 1. Equation de Schrödinger

Afin d'étudier théoriquement les propriétés d'un matériau solide composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) en interaction, l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous (éq II. 1) devrait être résolue.

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad \text{II. 1}$$

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde. L'Hamiltonien total du système comme le montre l'équation II.2, contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons T_e et des noyaux T_n et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{ee} , entre les noyaux V_{nn} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{en} .

$$\mathbf{H}_{tot} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad \text{II. 2}$$

Malheureusement, à part quelques systèmes, il est impossible de résoudre cette équation en raison du grand nombre de particules impliquées (M noyaux plus N électrons), la fonction d'onde comptant $(3N+3M)$ variables. A cause de cette difficulté, des approximations ont été mises au point et dont la première a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [1].

II. 2. Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont pris en compte la grande masse des noyaux par-rapport à celle des électrons. Dans ces conditions les noyaux peuvent être considérés immobiles, c'est-à-dire que leur énergie cinétique (T_n) est nulle et leur énergie potentielle résultant de l'interaction répulsive entre eux (V_{nn}) est constante. Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés. Ce concept a permis d'établir un Hamiltonien électronique H_e (éq : II. 3) et une fonction d'onde électronique ϕ_e .

$$\mathbf{H}_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad \text{II. 3}$$

Chapitre II

Certes, l'approximation de Born et Oppenheimer apporte une simplification considérable au problème mais l'existence des interactions électron-électron empêchent la résolution totale du problème.

II. 3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree [2] consiste à réécrire la fonction d'onde électronique de N électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i (éq : II. 4).

$$\varphi_{\acute{e}} = \prod_{i=1}^N \phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_N \quad \text{II. 4}$$

L'Hamiltonien électronique $H_{\acute{e}}$ devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques H_i (éq : II. 5):

$$H_{\acute{e}} = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \quad \text{II. 5}$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, donc la fonction d'onde est symétrique au lieu d'être antisymétrique, ceci a été réglé par Fock [3][4], qui a remplacé le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i , la fonction d'onde électronique $\varphi_{\acute{e}}$ devient alors :

$$\varphi_{\acute{e}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \dots & \phi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad \text{II. 6}$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Chapitre II

Grace à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{noyaux} + V_H + V_x \quad \text{II.7}$$

Où : le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme (V_{noyaux}) représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) est le potentiel d'échange.

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

Au début des années 1920, Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [5] [6] ont proposé d'utiliser la densité électronique notée $\rho(\mathbf{r})$ qui ne dépend que de 3 variables à la place de la fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables pour déterminer les propriétés d'un système de N électrons. Pour les systèmes magnétiques, lorsque les deux orientations de spin (up et down) sont prises en compte, la densité électronique ne dépend que de 6 variables tandis que la fonction d'onde dépend de $6N$ variables.

Au début des années 1960, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham [7] [8] publient deux articles qui donnent lieu à la naissance d'une nouvelle théorie nommée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Fonctionnel Theory), basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham. Dans cette partie, nous allons décrire les fondements essentiels de cette théorie.

II. 4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn énoncent deux théorèmes s'appliquant à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe.

Chapitre II

a. Premier Théorème

Pour un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel externe (V_{ext}), l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho] \quad \text{II.8}$$

Notons ici que, pour un système polarisé en spin, E devient une fonctionnelle des deux orientations de spin :

$$E[\rho] = E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad \text{II.9}$$

b. Deuxième théorème

La densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamentale. Donc, l'énergie totale fonctionnelle de $\rho_0(\mathbf{r})$, notée $E[\rho_0(\mathbf{r})]$, est l'énergie totale minimale de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{II.10}$$

Où $F_{\text{HK}}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle contient l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron $E_{\text{éé}}$:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{éé}}[\rho] \quad \text{II.11}$$

Il ne reste que la connaissance des expressions des deux termes de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

II. 4. 2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham remplacent le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système fictif d'électrons non-interagissant baignons dans un potentiel effectif, dont les deux systèmes ont la même densité $\rho(\mathbf{r})$.

La fonctionnelle $E(\rho)$ a la forme :

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad II.12$$

Avec :

$T_S(\rho)$: L'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant.

$E_H(\rho)$: Terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique.

$E_{xc}(\rho)$: L'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [E_{\text{éé}}(\rho) - E_H(\rho)] \quad II.13$$

A ce stade, Kohn et Sham fournissent trois équations :

- La première est l'équation effective d'une particule :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad II.14$$

- La seconde équation représente le potentiel effectif :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad II.15$$

Chapitre II

Avec :

$V_{xc}(\mathbf{r})$: Potentiel d'échange-corrélation.

➤ La troisième équation représente la densité électronique :

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

Maintenant, il ne reste que la connaissance de l'énergie $E_{xc}[\rho]$ et le potentiel $V_{xc}[\rho]$ d'échange et de corrélation car si ces deux termes sont connus, la résolution des équations de Kohn et Sham (II. 15, II. 16 et II. 17) devient possible, elle se fait d'une manière itérative, commençant par une densité électronique initiale notée (ρ_i^{in}), nous pouvons obtenir le potentiel ($V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$), On résout l'équation de Kohn-Sham II. 16, puis on calcule une nouvelle densité notée (ρ_i^{out}), si cette dernière se diffère de (ρ_i^{in}) les deux densités (ρ_i^{in} et ρ_i^{out}) sont mixer et une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in}) est obtenue comme suit :

$$\rho_{i+1}^{\text{in}} = \alpha \rho_i^{\text{out}} + (1 - \alpha) \rho_i^{\text{in}} \quad \text{II.17}$$

Dont, (i) représente l' (i^{ème}) itération, tandis que (α) est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à la convergence, comme il est représenté sur la Figure-II 1.

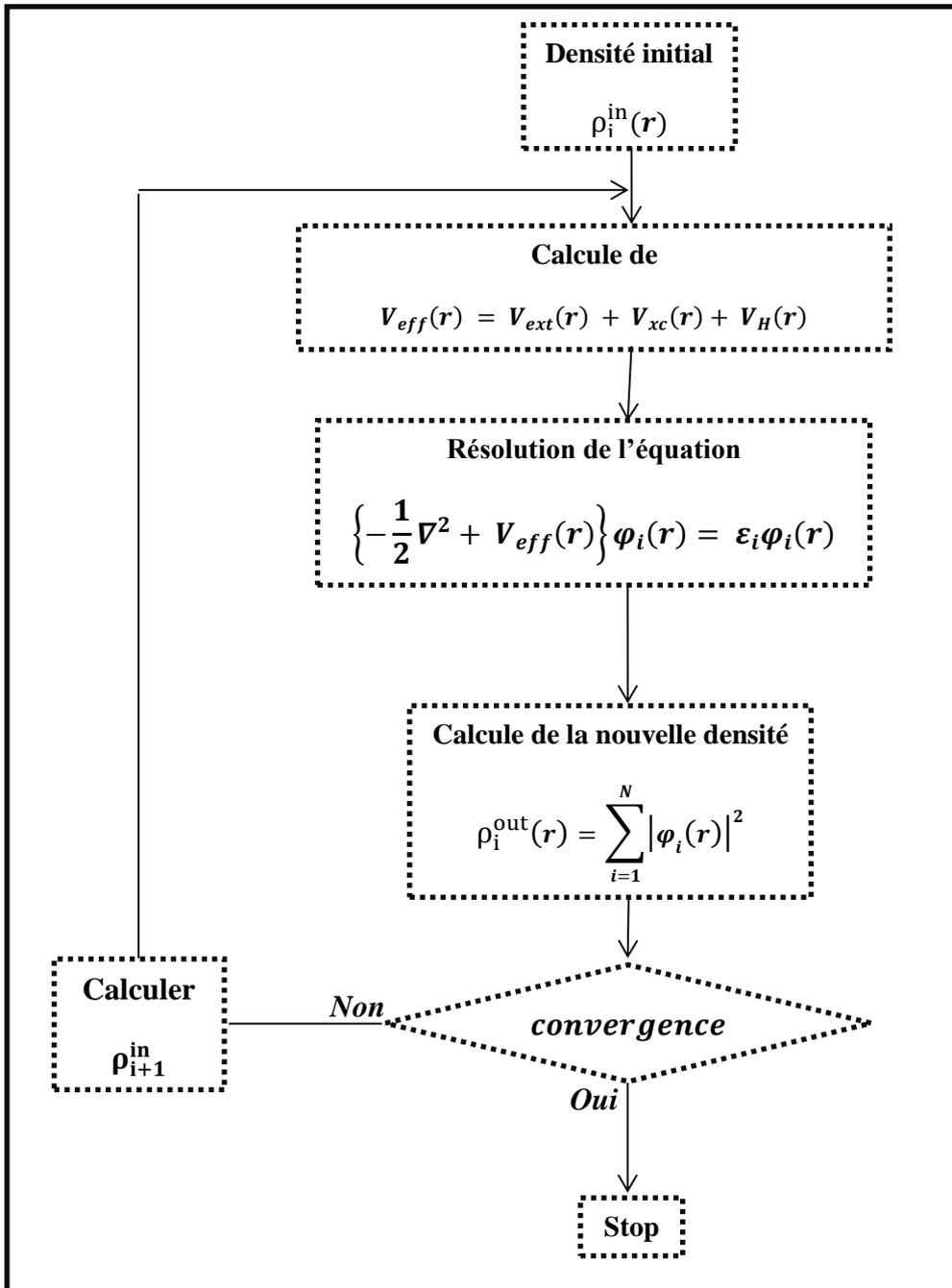


Figure-II 1: Organigramme du cycle auto-cohérent.

II. 4. 3. Terme d'échange-corrélation

La multiplication des approximations pour le terme d'échange-corrélation est toujours active et d'actualité. Actuellement, beaucoup d'approximations sont disponibles et chacune est qui sont plus ou moins appropriée pour une étude particulière, leur efficacité est jugée à travers les résultats obtenus qui sont dans la plus part des cas comparés aux résultats expérimentaux. La sélection d'une approximation dépend fortement de type du matériau à étudier.

II. 4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Kohn et Sham [9] considèrent, que le système électronique inhomogène est localement homogène, et la densité est localement uniforme, ce qui facilite le calcul de l'énergie d'échange-corrélation notée ($E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$) (éq II. 19). C'est pour cette raison que l'approximation est nommée 'approximation de la densité locale (LDA)', (Local Density Approximation).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad II. 18$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$, elle est la somme de deux énergies : l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [10].

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad II. 19$$

Nous pouvons conclure qu'avec cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale et que la qualité des résultats de calculs dépend de son uniformité.

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad II.20$$

II. 4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est établie; elle est nommée 'approximation du gradient généralisé' (Generalized Gradient Approximations GGA); elle diffère de la LDA par la façon dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) est approximée. La GGA fait intervenir en fonction de la densité électronique ($\rho(\mathbf{r})$) et son gradient ($\nabla\rho(\mathbf{r})$) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad II.21$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Plusieurs paramétrisations sont faites pour la GGA [11] [12] [13] [14].

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad II.22$$

II. 4. 3. 3. Approche mBJ

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semiconducteurs; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux détenus 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 [15] ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA,

Chapitre II

donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJLDA. En 2007 Tran et Blaha [16] ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée 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 (Figure-II 2) [17].

Le potentiel mBJLDA est de la forme [18]:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = c V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad II.23$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [19] 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, nous avons le paramètre c (II. 26):

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right)^{1/2} \quad II.24$$

α et β sont des paramètres réglables (par défaut, leur valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$), tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

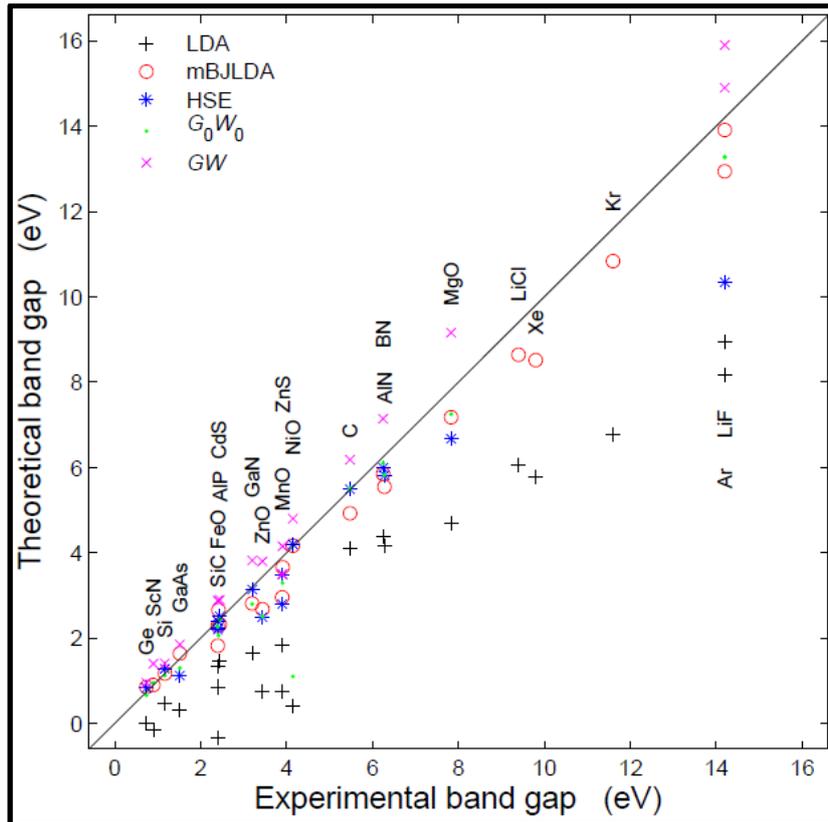


Figure-II 2: Résultats des tests obtenus par la méthode de Tran et Blaha [17].

II. 5. Méthode des ondes planes augmentées APW

La méthode des ondes planes augmentées, notée *APW* (*Augmented Plane Wave*), a été établie en 1937 par Slater [20] 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 3.

Région 1 : 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 est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Chapitre II

Région 2 : 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.

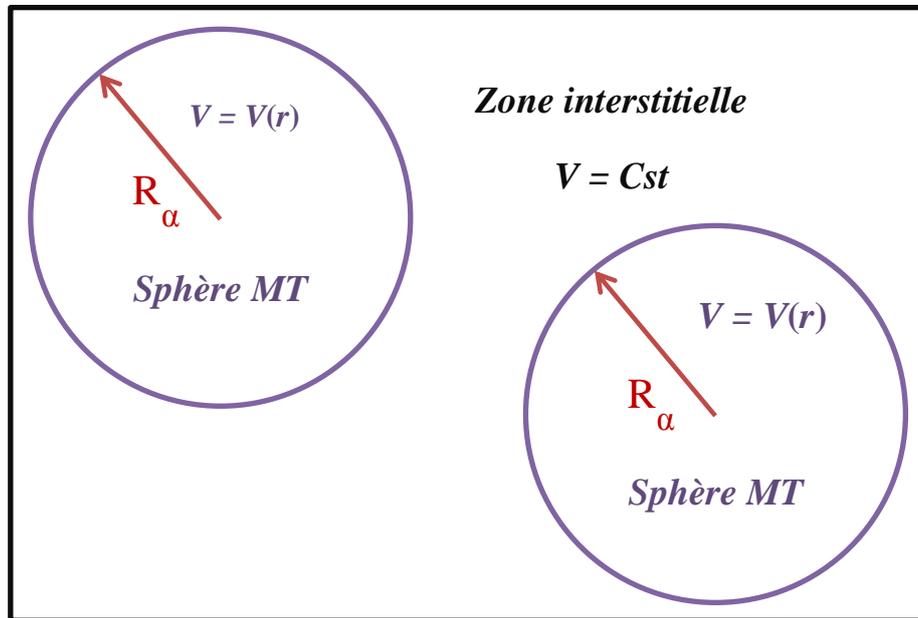


Figure-II 3: Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.

Le potentiel est défini comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ \text{Constant} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.25}$$

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

Les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.26}$$

Chapitre II

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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \quad \text{II.27}$$

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 correspondant aux régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{1 \pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.28}$$

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.

II. 6. Inconvénients de la méthode APW

La méthode APW 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 et il représente l'inconvénient majeur de la méthode APW.

II. 7. Méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (Linearized augmented plane wave) [21], 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:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad II.29$$

$$U_l' = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \quad II.30$$

On a donc:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad II.31$$

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 A_{lm} .

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l^*(E, r) + \mathcal{O}((E - E_l)^2) \quad \text{II.32}$$

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 à l'autre type d'électrons ce sont des électrons de valence, existant en dehors de la sphère MT et se lient à d'autres atomes. Cependant, pour de nombreux éléments, les électrons ne peuvent pas être clairement distingués comme ça. 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 de semi-cœur, ils ont le même nombre quantique angulaire l que les états de valence mais leur un 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. 8. Méthode LAPW+LO

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, notée (LAPW+LO), est introduite par Singh [22] dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœur.

Chapitre II

Les orbitales locales (LO) sont 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 :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{l,1}) + B_{lm} U_l'(\mathbf{r}, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{l,2})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.33}$$

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. 9. Méthode APW + lo

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes a été faite par Sjösted, Nordström et Singh [23], donnent lieu à la naissance de la méthode « APW + lo », qui utilise une base indépendante de l'énergie, comme la méthode LAPW+LO, avec la même taille que la base utilisé dans la méthode APW.

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_{l,1}) + B_{lm} U_l'(\mathbf{r}, E_{l,1})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.34}$$

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} U_l'(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.35}$$

II. 10. Code Wien2k

Le code WIEN2k [18] est basé sur la méthode FP- (L) APW, il peut seulement être appliqué aux systèmes périodiques et est donc principalement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins. WIEN2k comporte deux parties principales comme le montre la Figure-II 4. La première partie est l'initialisation (partie gauche de la Figure-II 4), 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-SHELL 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 du 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.

KGEM : 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-II 4). Il calcule le potentiel utilisé dans 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

Chapitre II

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 résumés comme suit :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul 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 : l'optimisation de la géométrie, propriétés électroniques (la densité d'états, structure de bande), magnétiques (moments magnétique totaux et partiels), élastiques (constante élastique), optiques....

Deux types de modes de parallélisations 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 nous allons à de grands systèmes avec 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.

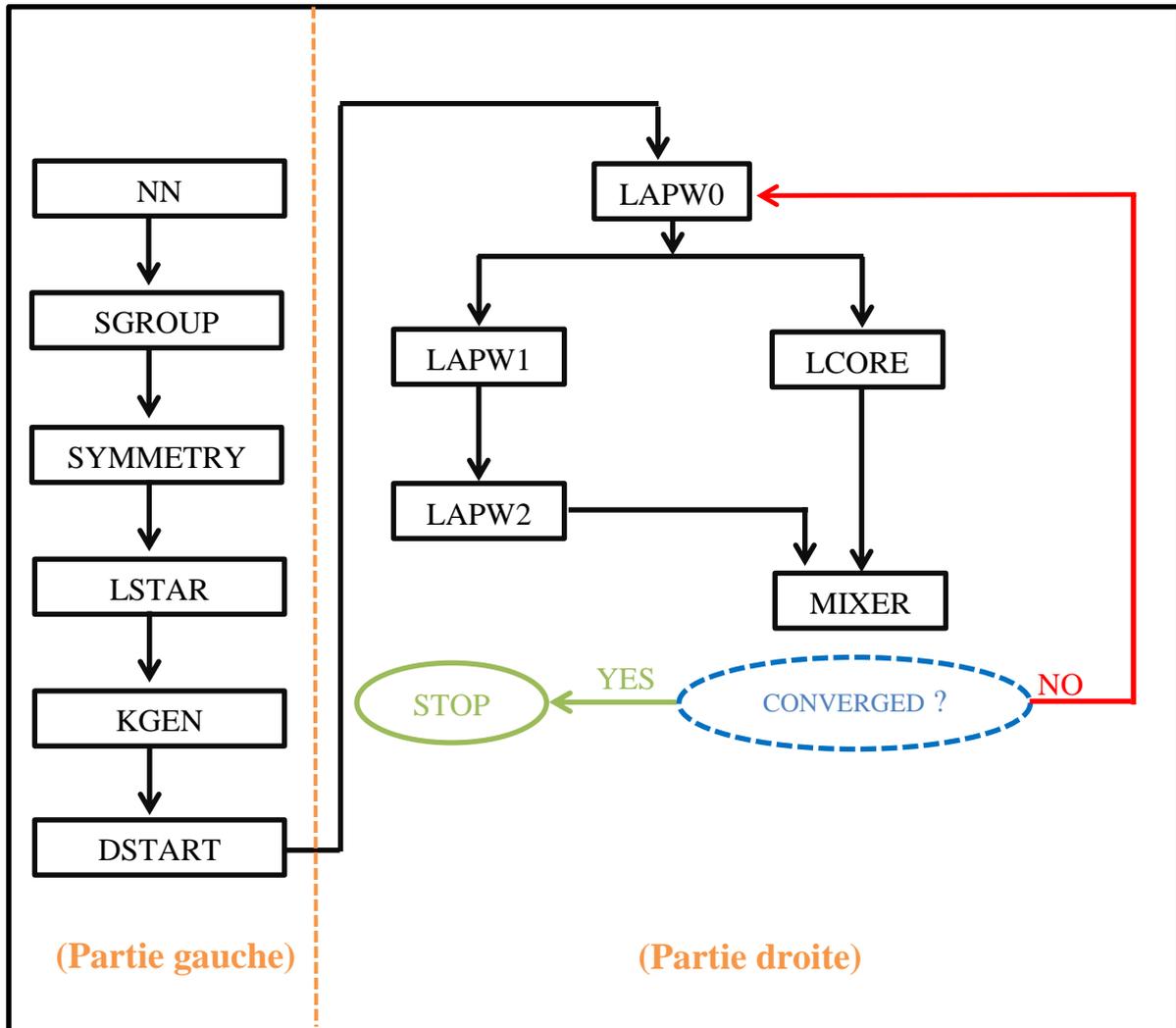


Figure-II 4: Organigramme des programmes du code Wien2k.

Chapitre II

Références du chapitre II

- 1 - Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- 2 - Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press.
- 3 - Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkör per problems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1), 126-148.
- 4 - Fock, V. (1930). „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 62(11), 795-805.
- 5 - Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press.
- 6 - Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79.
- 7 - Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- 8 - Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- 9 - Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.]
- 10 - Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- 11 - Langreth, D. C., & Mehl, M. J. (1983). Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4), 1809.
- 12 - Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- 13 - Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- 14 - Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

Chapitre II

- 15 - Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange.
- 16 - Tran, F., Blaha, P., & Schwarz, K. (2007). Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19), 196208.
- 17 - Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange–correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- 18 - Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User’s Guide, WIEN2k 14.2.
- 19 - Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- 20 - Ziman, J. M. (1972). *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge university press.
- 21 - Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- 22 - Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- 23 - Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20.
- 24 - Hamann, D. R. (1979). Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662.

Chapitre III

*Propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)*

Introduction

Dans ce chapitre sont étudiées les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Dans un premier temps, la phase la plus stable parmi les phases ferromagnétique et non-magnétique est investiguée, suivie par l'étude des changements des propriétés structurales, électroniques et magnétiques causés par l'augmentation de la concentration du dopant Cr.

III. 1. Méthode de calcul adoptée pour les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1)

On a utilisé le code WIEN2K [1] pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Une super-cellule cubique à huit atomes ($1 \times 1 \times 1$) est construite, en remplaçant un, deux, trois et quatre atomes de Mg par des atomes de Cr comme indiqué sur la Figure-III 1, on obtient des composés avec les concentrations 0.25, 0.50, 0.75 et 1. Pour $x = 0,25$ et $0,75$, on obtient un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial P-43m (N^0 215) et pour $x = 0.50$ la structure est tétragonale de groupe spatial P-4m2 (N^0 115). Pour $x = 0$ et 1 , on obtient respectivement les composés binaires MgS et CrS qui ont la structure zinc blende dont le groupe spatial est F-43m (N^0 116).

Le paramètre $R_{MT} K_{max}$ est pris égal à 8 et les valeurs des R_{MT} sont choisies pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères ne chevauchent pas et l'intégration de la zone de Brillouin est effectuée avec $10 \times 10 \times 10$ K points.

Pour l'étude des propriétés structurales, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé développée par Perdew Burk Ernzerhof (PBE-GGA) tandis que pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques, c'est l'approximation TB-mBJLDA qui est utilisée.

Enfin, le critère de convergence pour l'énergie totale est choisi égal à 10^{-4} Ry.

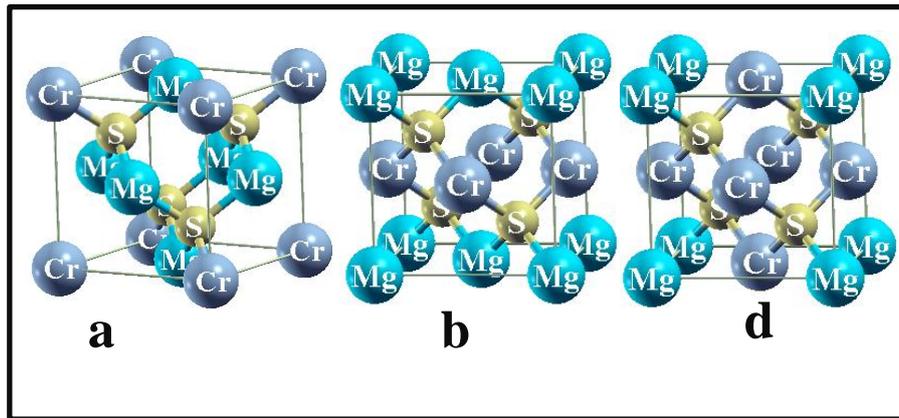


Figure-III 1: Structures cristallines des composés : (a) $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, (b) $Mg_{0.5}Cr_{0.5}S$ et (c) $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$.

III. 2. Propriétés structurales

Sur les Figures-III 3, III. 4, III. 5 sont représentées les courbes donnant l'énergie en fonction du volume, calculées par l'approximation PBE-GGA dans les deux phases ferromagnétique et non magnétique pour les composés ternaires $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Mg_{0.5}Cr_{0.5}S$ et $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$ et dans la phase non magnétique pour le composé MgS pure.

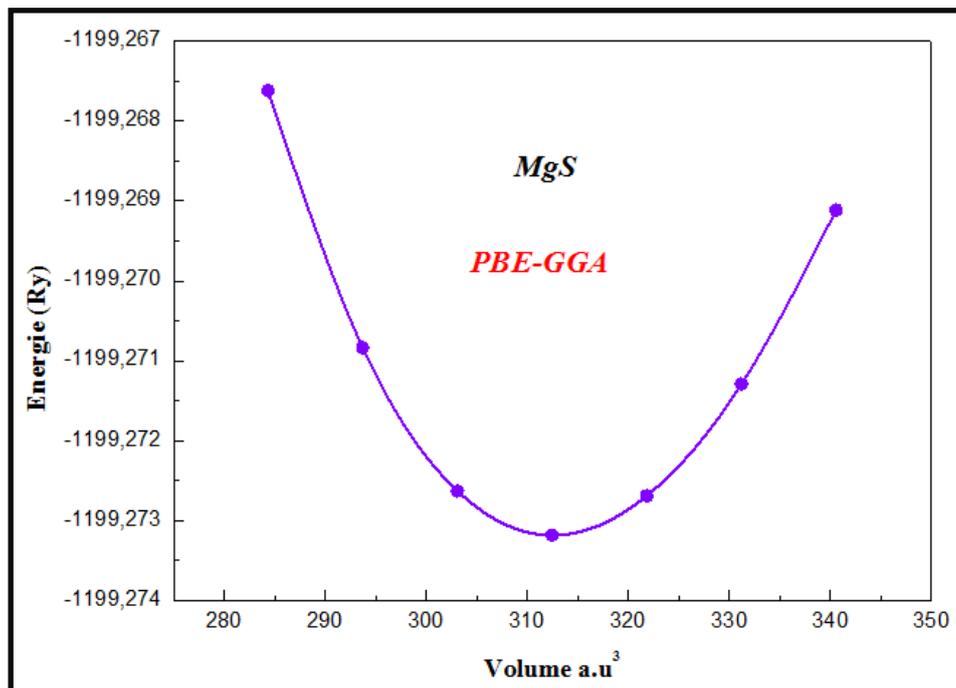


Figure-III 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé binaire MgS .

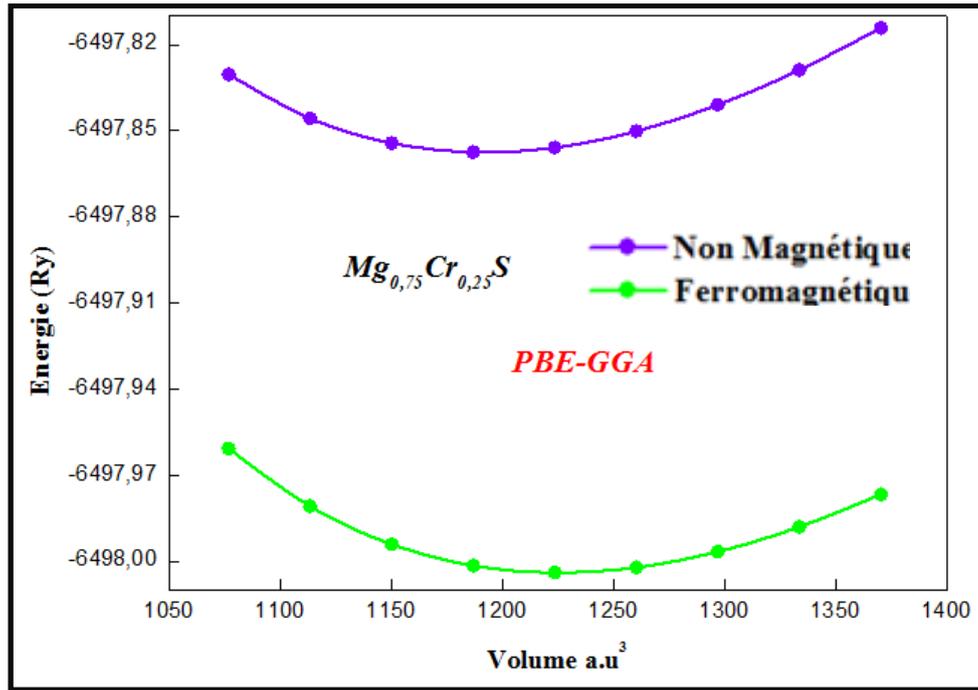


Figure-III 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ternaire $Mg_{0,75}Cr_{0,25}S$.

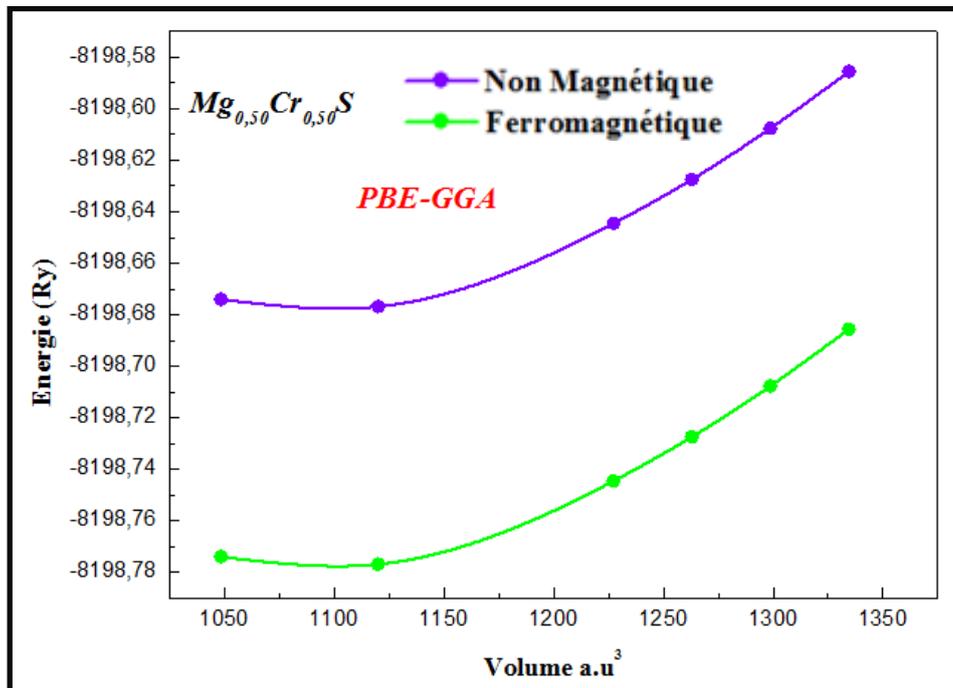


Figure-III 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ternaire $Mg_{0,50}Cr_{0,50}S$

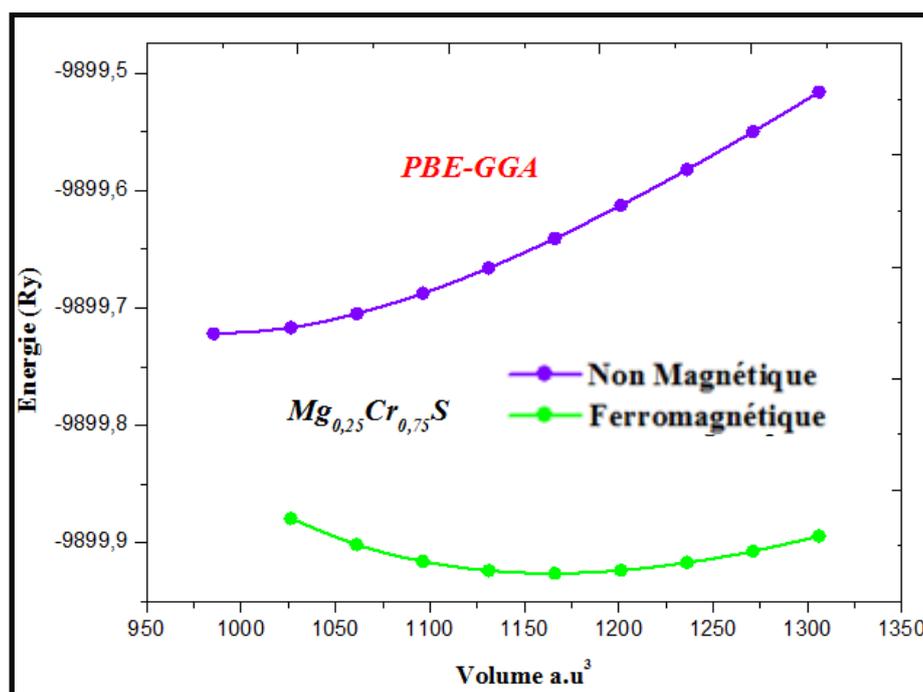


Figure-III 5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ternaire $Mg_{0,25}Cr_{0,75}S$.

L'analyse des courbes relatives aux Figures-III 3, III. 4, III. 5 montre que l'énergie de la phase ferromagnétique est relativement faible, comparée à celle de la phase non-magnétique, ce qui veut dire que ces composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique.

On a étudié les propriétés structurales de l'état fondamental des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) en calculant le paramètre de réseau (a) et le module de compressibilité (B) dans la phase ferromagnétique. Pour rappel, quand ($x = 0$), on a le composé binaire MgS qui n'est pas magnétique.

Le tableau III. 1 contient nos résultats ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux relevés de la littérature. Dans notre cas, le paramètre de réseau (a) de MgS est surestimé de 0,7% par rapport à la valeur expérimentale [2], mais il est plus proche aux valeurs théoriques [3] [4] [5]. Le paramètre de réseau (a) prédit du binaire CrS est en bon accord avec les résultats théoriques [6].

Chapitre III

Tableau III 1: Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0), calculées avec l'approximation PBE-GGA, comparées aux résultats de la littérature.

Composé	Paramètre de réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)
MgS	5.70	55.63
	5.72 ^[3] ; 5.70 ^[4]	60.00 ^[3, 5]
	5.64 ^[5] ; 5.60 ^[4]	55.90 ^[4]
	5.62 ^[7] ; 5.66 ^[2]	
Mg _{0.75} Cr _{0.25} S	5.66	59.73
Mg _{0.5} Cr _{0.5} S	5.61	64.84
Mg _{0.25} Cr _{0.75} S	5.57	68.55
CrS	5.53	73.02
	5.54 ^[6] ; 5.53 ^[8]	

La Figure-III 6 montre les valeurs du paramètre de réseau (a) (Figure-III 1. a) et du module de compressibilité (B) (Figure-III 6. b) en fonction de la concentration x de Cr, comparées aux valeurs fournies par la loi de Vegard [9].

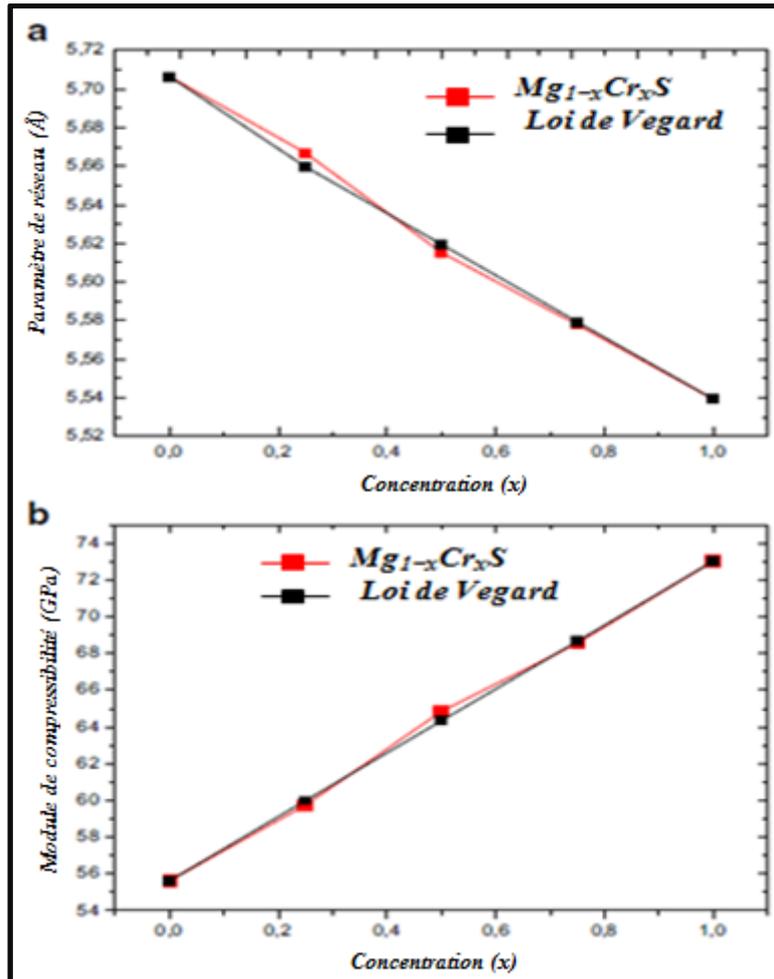


Figure-III 6: Valeurs du : (a) paramètre de réseau et (b) du module de compressibilité, en fonction de la concentration x de Cr, comparées avec la loi de Vegard.

Il est clair qu'on a une variation linéaire de 'a' et de 'B' avec l'augmentation de la concentration de Cr, en accord avec la loi de Vegard.

On remarque également que l'augmentation de x entraîne une diminution du paramètre de réseau (a) et une augmentation du module de compressibilité (B), ce qui témoigne d'une tendance du composé à devenir dur.

III. 3. Propriétés électroniques

III. 3. 1. Structures de bandes électroniques

Les propriétés électroniques de MgS sont disponibles dans la littérature, mais l'influence de Cr sur les propriétés électroniques de ce semiconducteur à large gap n'a pas été étudiée.

Concernant le MgS pure, c'est-à-dire pour la concentration $x = 0$, c'est un semiconducteur avec un grand gap direct. Ce gap direct, au point Γ de haute symétrie, a pour valeur 4.60 eV; il est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale mesurée à 5 K [12] il est égale à 5.4 eV et il est proche des valeurs théoriques qu'on trouve dans la littérature telle que la valeur 4.48 eV [10].

Dans cette partie, on présente et on discute les propriétés électroniques des composés $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ et CrS dans la phase ferromagnétique en utilisant les valeurs prédites du paramètre du réseau.

Dans les Figures-III III. 7, III. 8 et III. 9 sont présentées les structures de bande d'énergie des composés ternaires $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$), calculées en utilisant l'approximation mBJLDA selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

En examinant ces figures, il est clair de noter que la structure de la bande pour la direction spin up a un comportement métallique, contrairement à la structure de la bande pour la direction spin-down qui présente un gap autour du niveau de Fermi. Ceci est le résultat de l'interaction d'échange p-d négative entre les états 3d de Cr et 3p de S qui conduit à une valeur négative spin splitting du maximum de la bande de valence. On conclut que les composés, $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$ présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi.

Chapitre III

On peut donc dire que pour l'orientation up des spins, les trois composés sont des conducteurs; ils sont semiconducteurs pour l'orientation down et présentent un gap direct E_g au point Γ de haute symétrie. Ce gap représente la distance, en énergie, qui sépare le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction.

Les valeurs obtenues du gap (E_g) pour les spin-down et du gap demi-métallique (G_{HM}) sont listées dans le tableau III. 2.

Tableau III 2: Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin down et du gap demi-métallique (G_{HM}) des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0).

Composé	E_g (eV)	G_{HM} (eV)
$Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$	4.81	2.14
$Mg_{0.5}Cr_{0.5}S$	4.61	1.55
$Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$	4.87	1.30
CrS	4.96	1.03

Selon les valeurs importantes de G_{HM} , il est fort probable que ce matériau présente une haute température de Curie [13]. Cette caractéristique importante fait des composés ternaires $Mg_{1-x}Cr_xS$ de bons candidats pour les dispositifs spintroniques.

On constate que lorsque x augmente, la valeur du gap G_{HM} diminue continuellement tandis que celle du gap E_g , elle diminue quand on passe de $x = 0.25$ à $x = 0.50$ puis elle rebondit pour atteindre la valeur maximale à $x=1$.

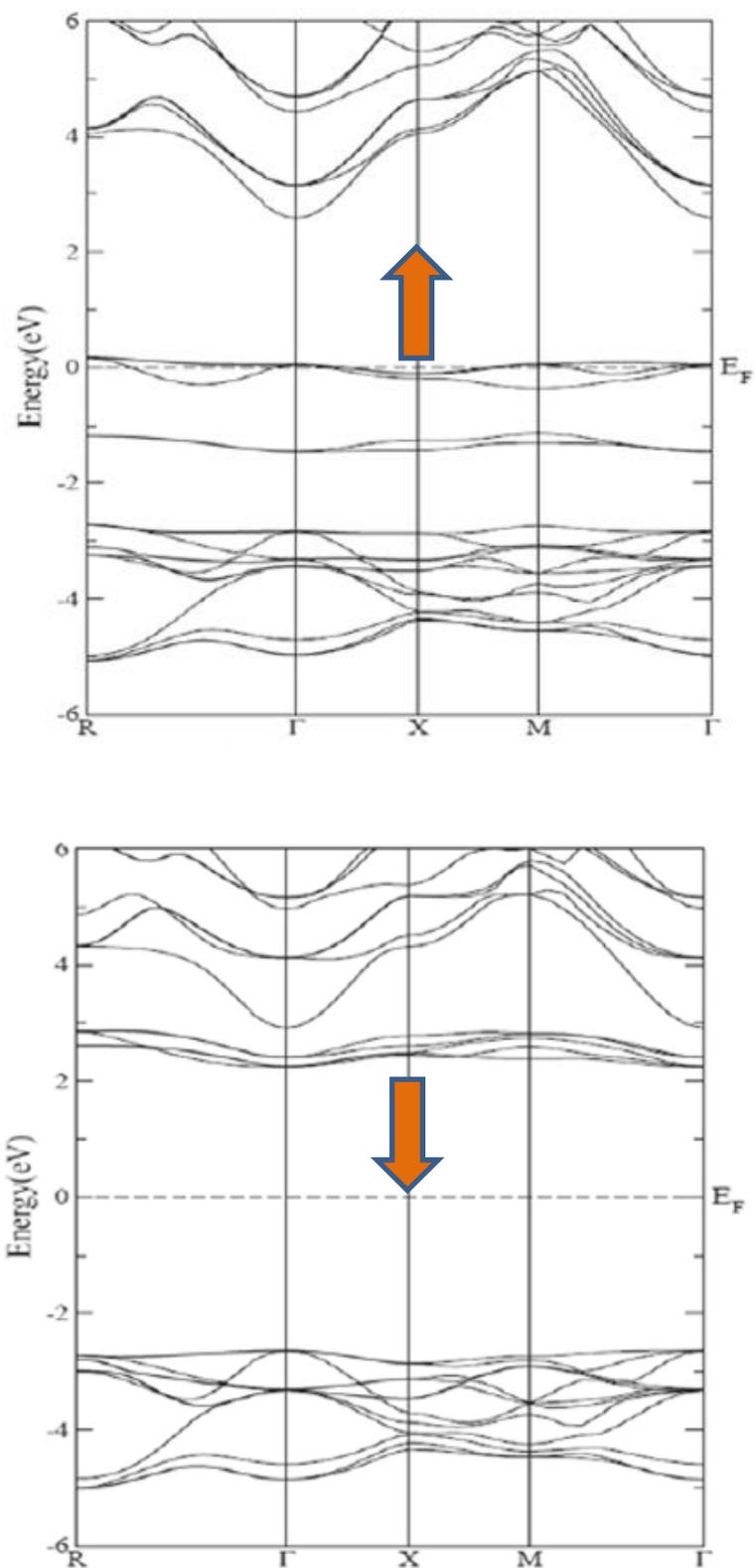


Figure-III 7: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$.

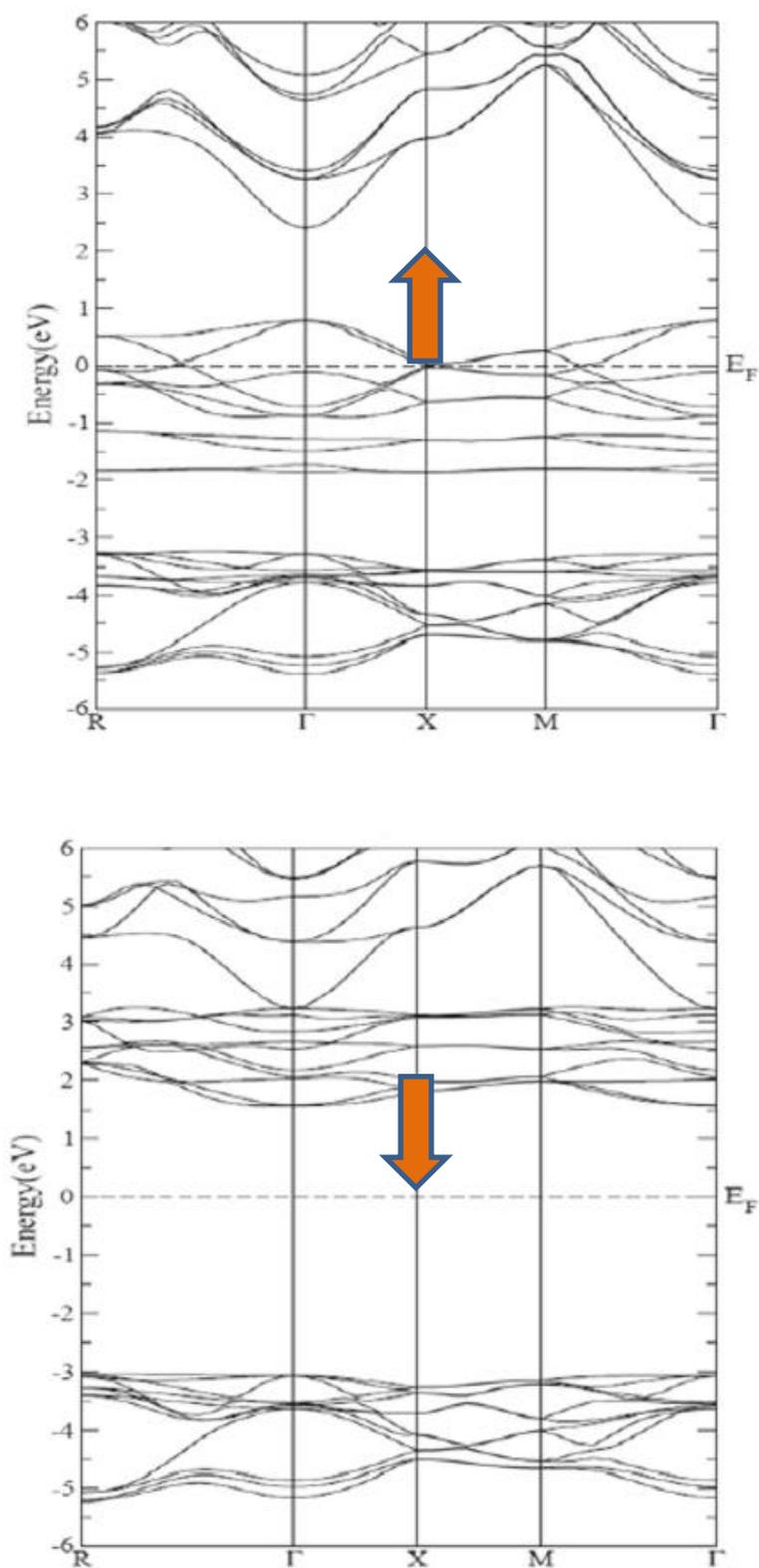


Figure-III 8: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $Mg_{0.5}Cr_{0.5}S$.

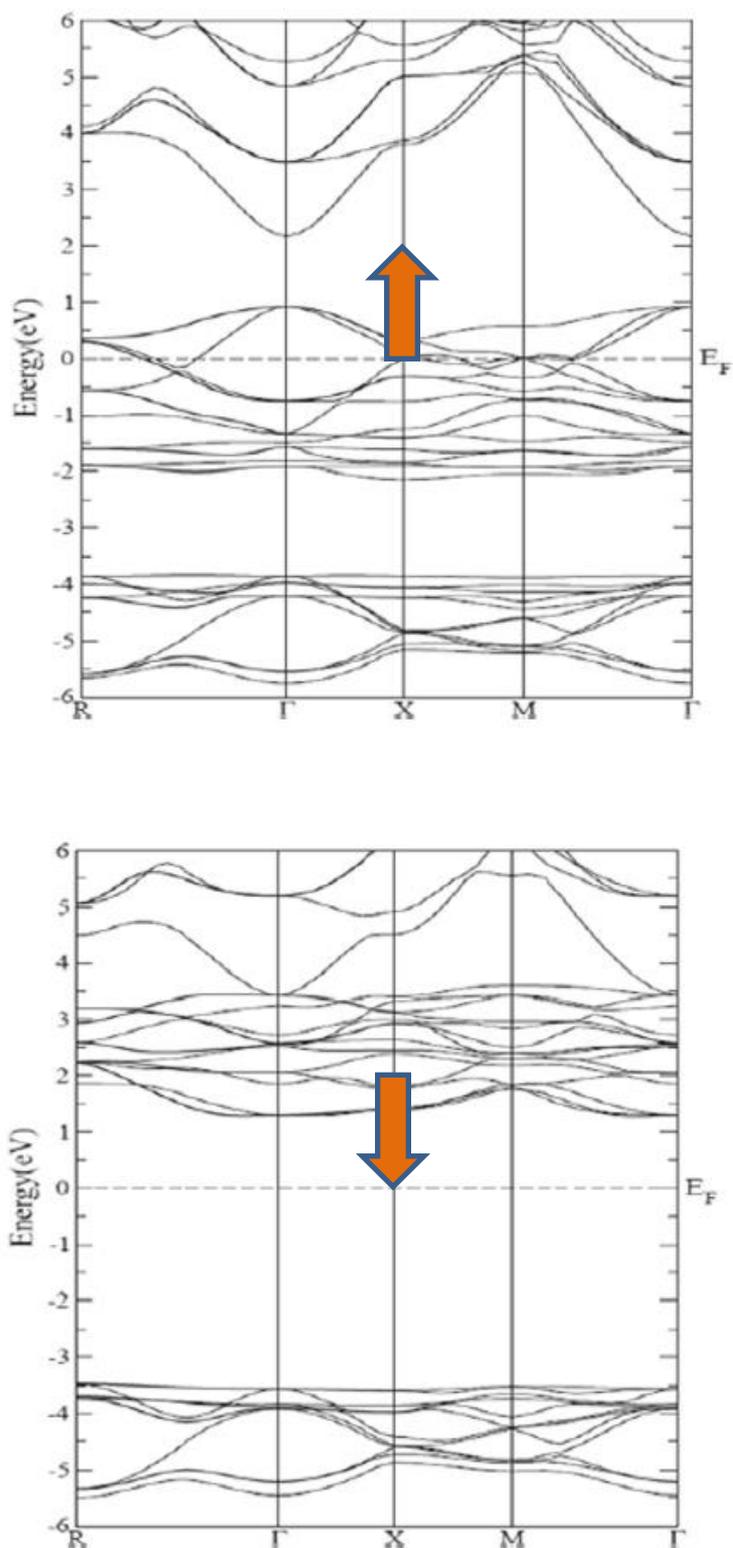


Figure-III 9: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$.

III. 3. 2. Densités des états électroniques

Après avoir étudié la structure de bande électronique des composés, on va dans ce qui suit étudier leurs densités d'états totales TDOS et partielles PDOS, en spin polarisé, afin d'obtenir une connaissance plus approfondie sur la contribution de chaque atome et de chaque orbital aux différentes bandes.

À partir des courbes TDOS des Figures-III 10, III. 12 et III. 14, on peut apercevoir qu'il existe une polarisation entre les densités d'états des électrons pour les orientations up et down du spin. La densité d'états pour chaque concentration est antisymétrique, contrairement à la densité d'états de MgS qui est symétrique, ceci est logiquement dû à l'effet du dopage avec le Cr.

En second lieu, en raison de l'interaction d'échange p-d négative (3p-S et 3d-Cr) qu'on discutera plus loin, certains états traversent le niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaires donnant lieu à la présence du caractère métallique dans ce canal de spin, mais pour les spins minoritaires, il n'y a pas d'états qui traversent E_F et on observe un gap dans ce canal de spin, qui confirme que les composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) sont ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation en spin égale à 100% à E_F .

Selon les courbes PDOS des Figures-III 11, III. 13 et III. 15 et pour toutes les concentrations de Cr, les parties les plus hautes et les plus basses des bandes de valence et de conduction respectivement sont construites par les états 3d-Cr qui traversent E_F dans le canal spin up avec une faible contribution des états 3p-S. Les états 3p-S sont centrés dans la bande de valence dans la gamme entre -5.06 eV et -2.56 eV pour $Mg_{0.75}Cr_{0.25}S$, -5.4 eV et -2.93 eV pour $Mg_{0.5}Cr_{0.5}S$ et -5.73 eV et -3.36 eV pour $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$.

Concernant la partie la plus haute de la bande de conduction jusqu'à 3.13 eV, 3.66 eV et 3.77 eV pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 respectivement, elle est construite par les états 3p-S et 3s-Mg avec une faible contribution des états 3d-Cr pour les deux cas; enfin, les états 3s-S occupent le bas de la bande de valence. On note l'émergence (l'apparition) des états triplement dégénérés de plus haute énergie t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et doublement dégénérés de plus basse énergie e_g ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$); ces derniers résultent du splitting des états 3d-Cr en raison du

Chapitre III

champ cristallin de symétrie tétraédrique formé par les anions S. Les états triplement dégénérés t_{2g} et doublement dégénérés e_g sont séparés puisqu'il y a une forte interaction d'échange p-d entre les orbitales d-Cr et p-S.

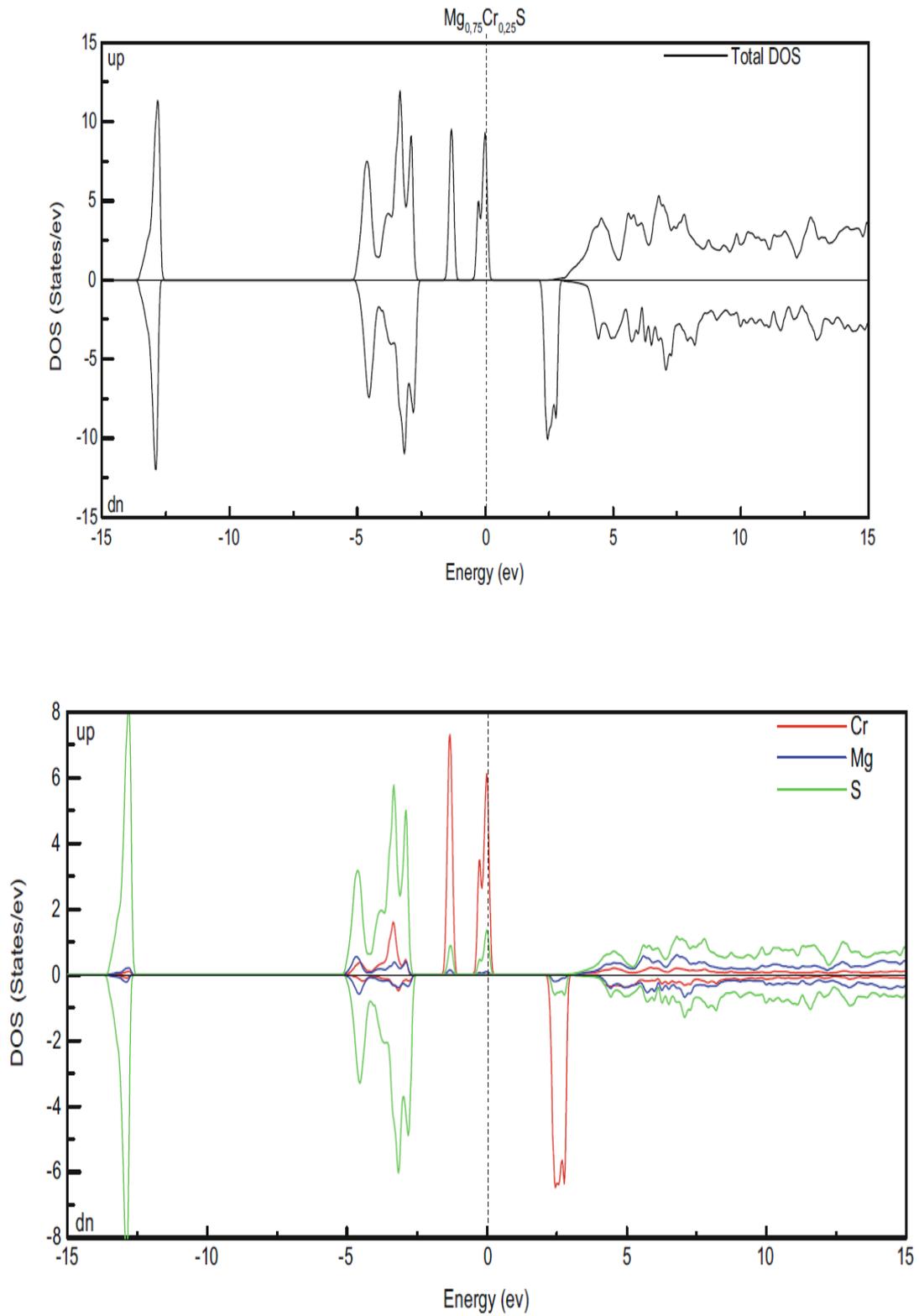


Figure-III 10: Densités d'états totales du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ et des éléments Mg, Cr et S.

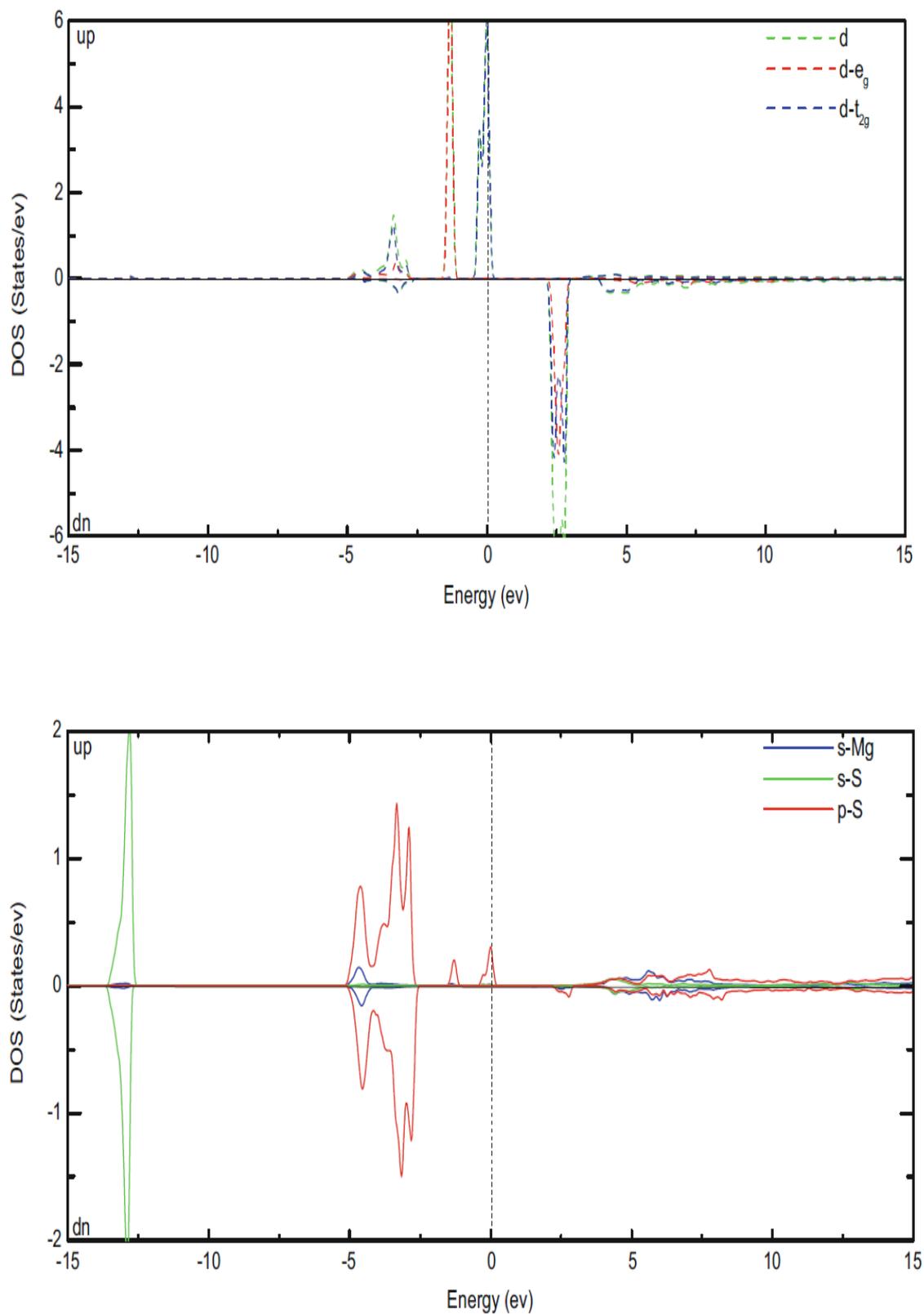


Figure-III 11: Densités d'états partielles du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$.

Chapitre III

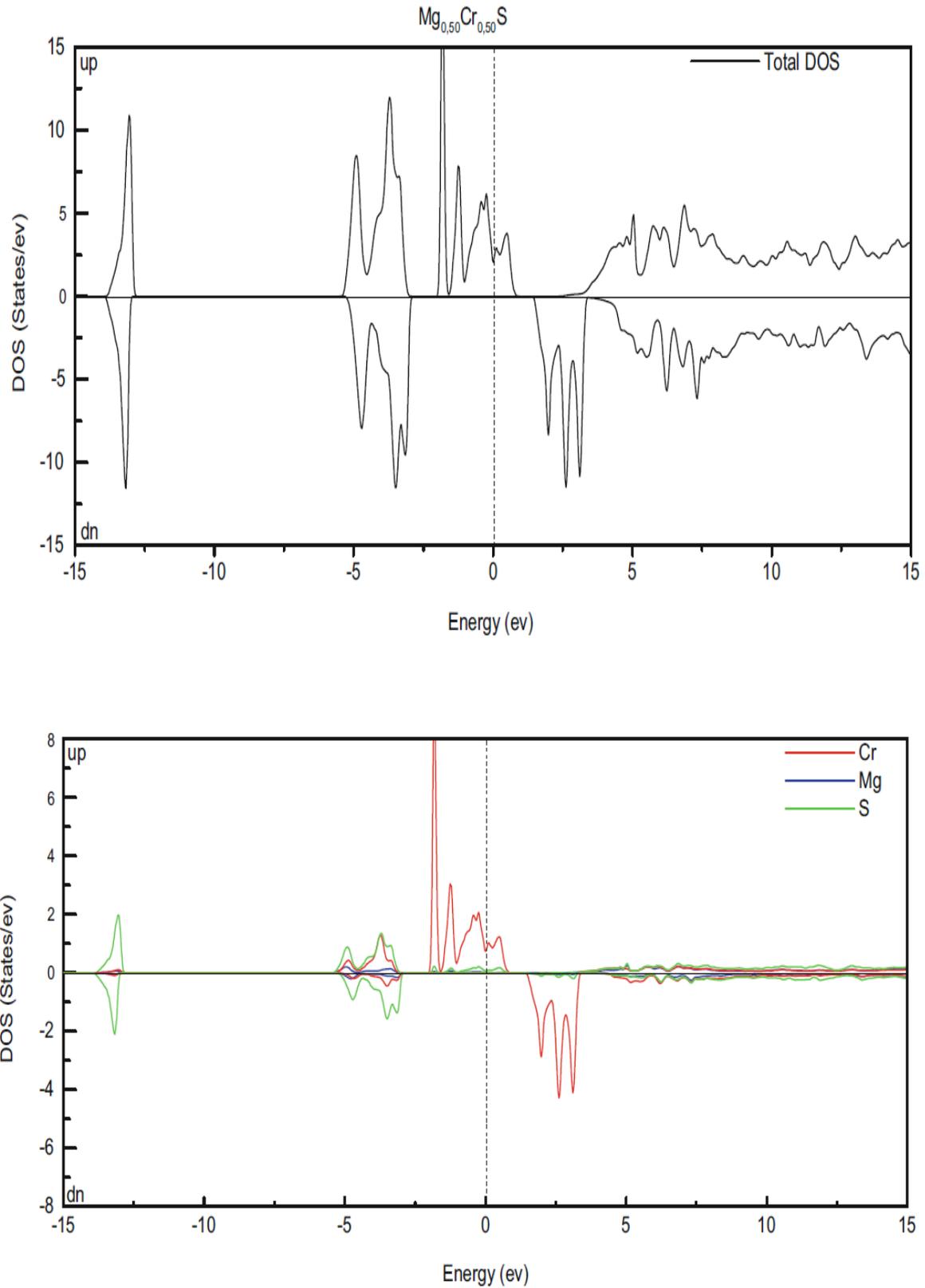


Figure-III 12: Densités d'états totales du composé $Mg_{0.50}Cr_{0.50}S$ et des éléments Mg, Cr et S.

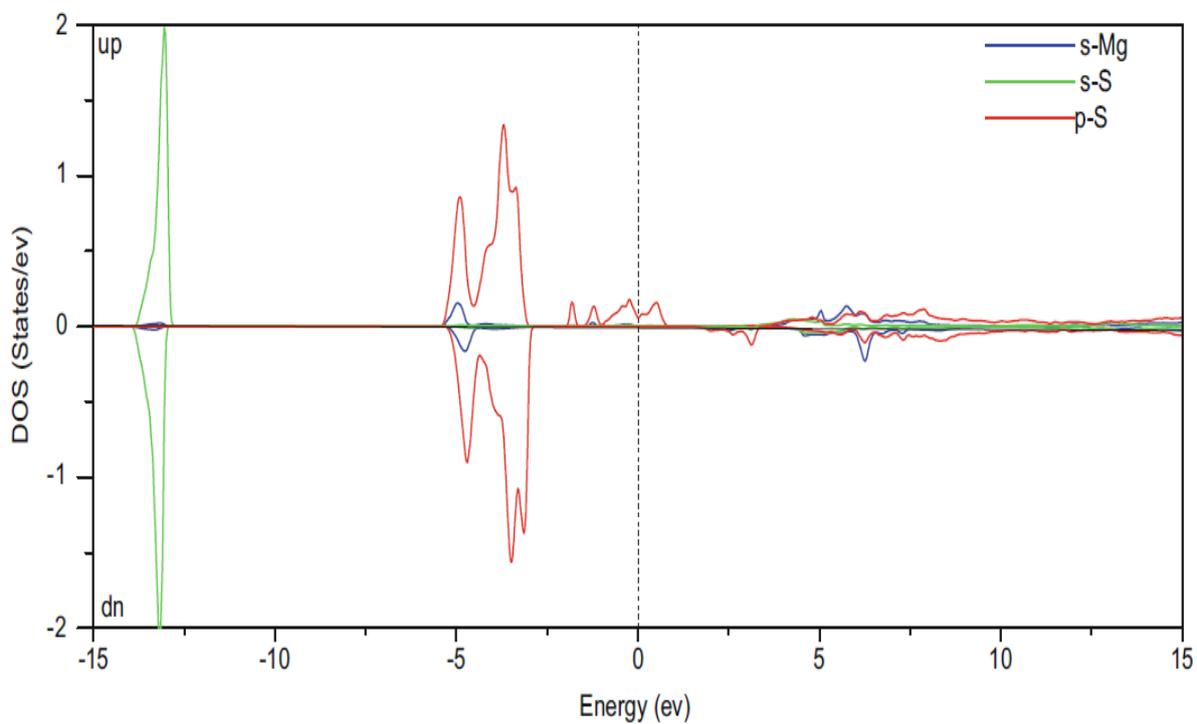
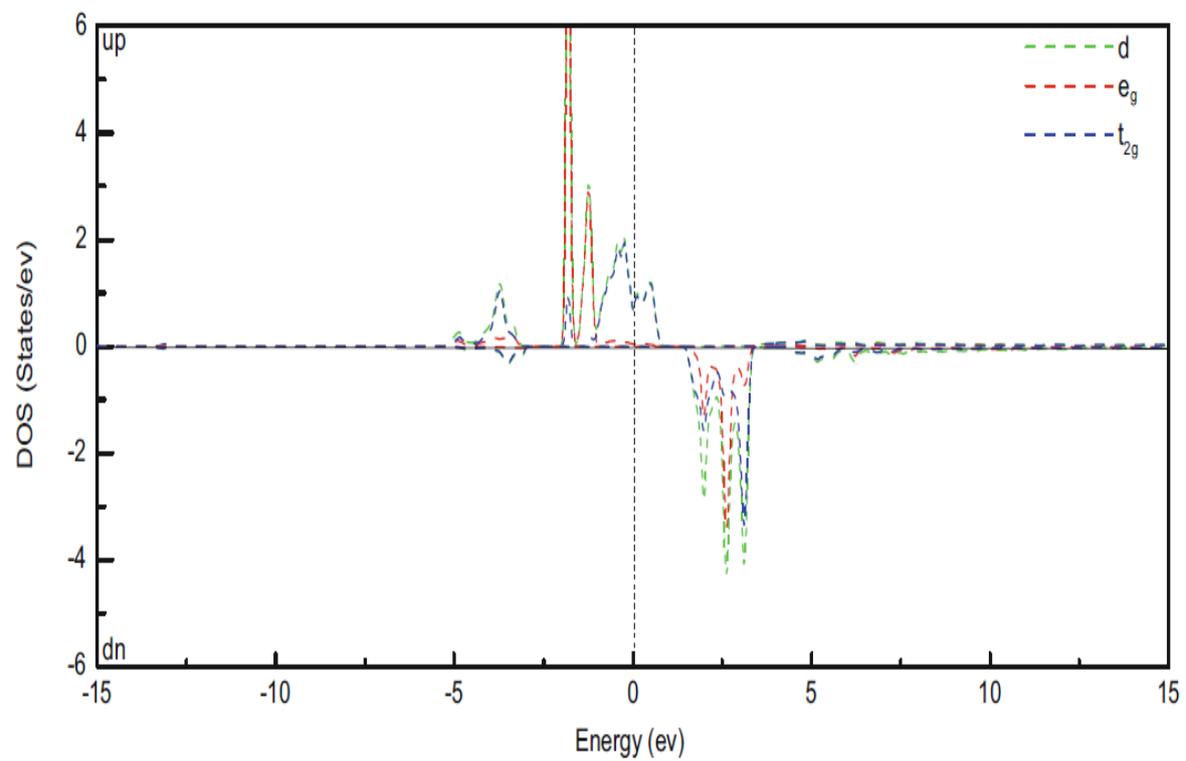


Figure-III 13: Densités d'états partielles du composé $\text{Mg}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{S}$.

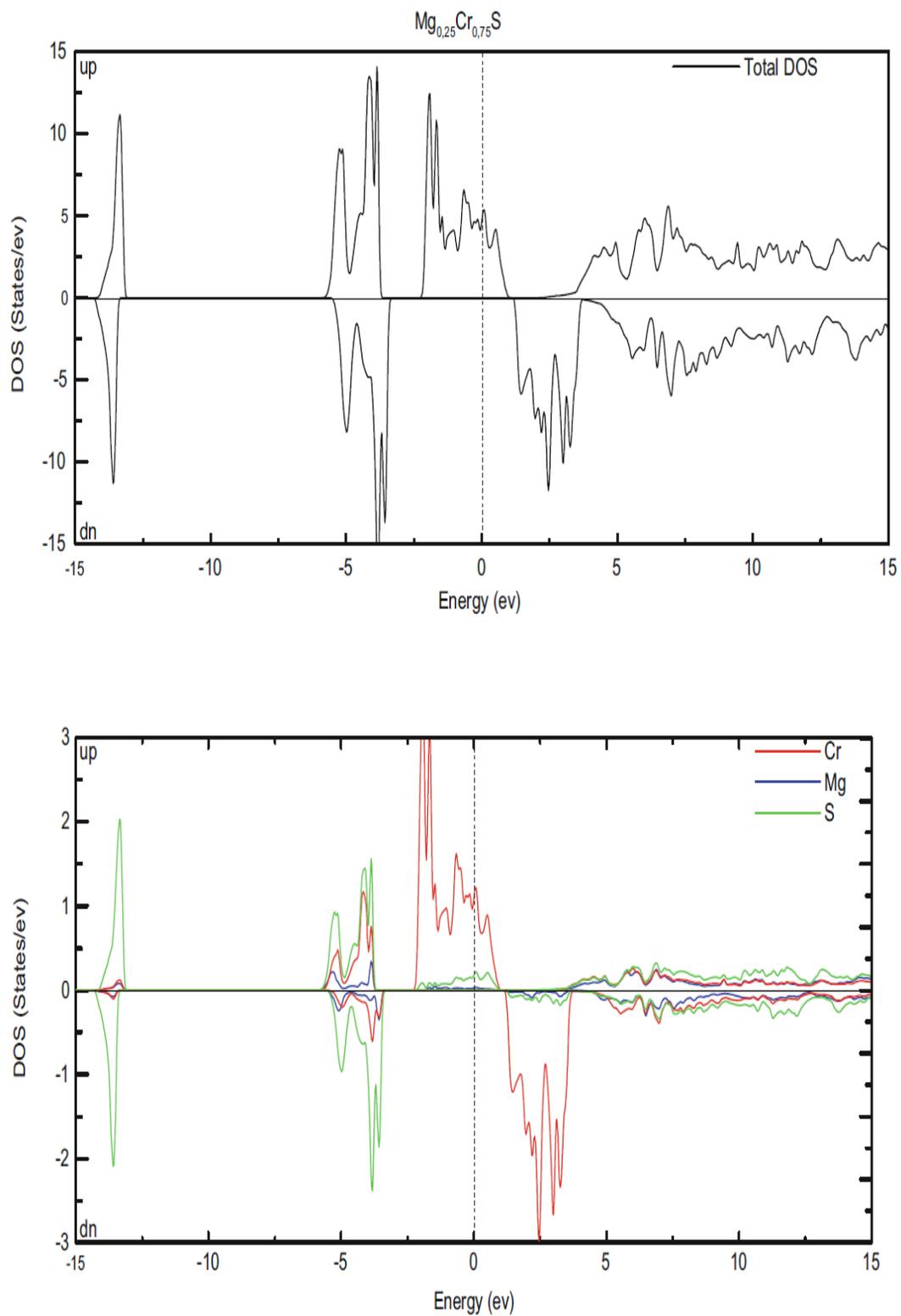


Figure-III 14: Densités d'états totales du composé $Mg_{0.25}Cr_{0.75}S$ et des éléments Mg, Cr et S.

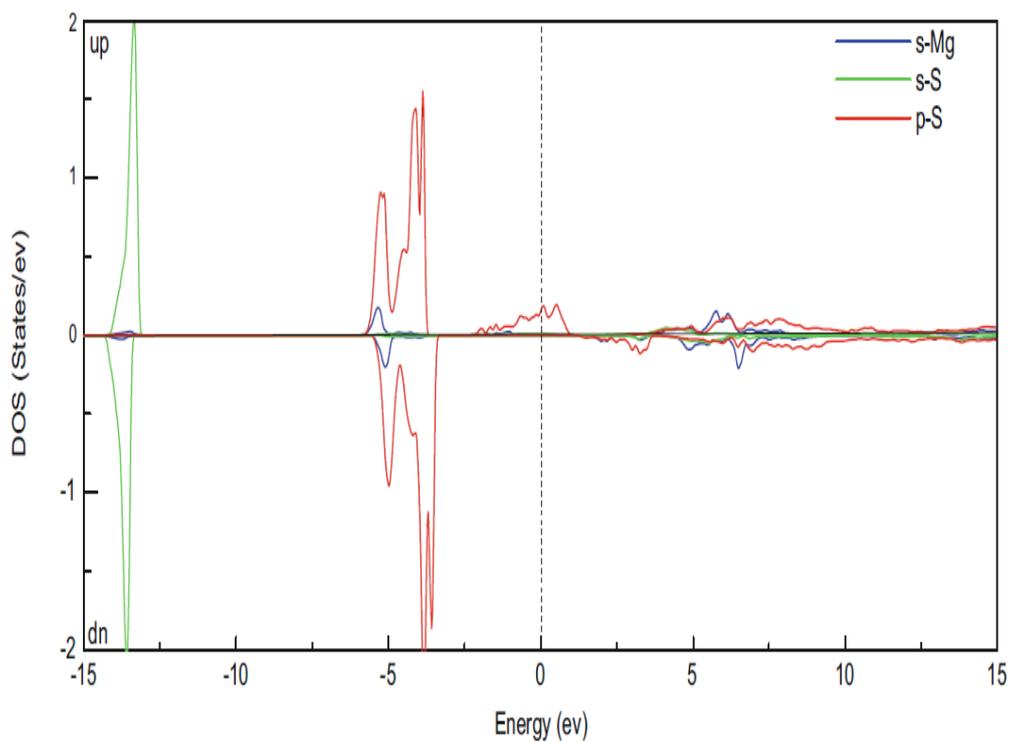
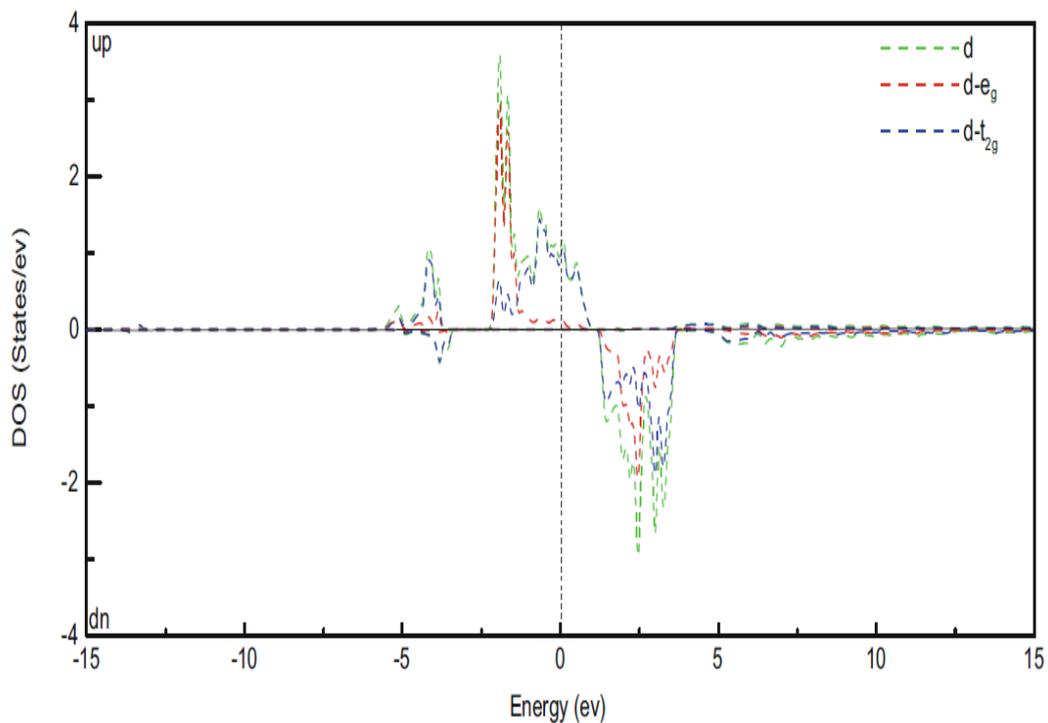


Figure-III 15: Densités d'états partielles du composé $\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$.

III. 4. Propriétés magnétiques

Dans cette partie, on présente et on discute les propriétés magnétiques. Pour se faire, les moments magnétiques totaux et locaux ainsi que les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ (s-d) et $N_{0\beta}$ (p-d) des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$, ont été calculés avec l'approximation mBJLDA.

III. 4. 1. Moments magnétiques totaux et locaux

Le Cr^{2+} se substitue au cation Mg^{2+} ; il se trouve dans un environnement tétraédrique, entouré par quatre anions S^{2-} , comme le montre la Figure-III 16.

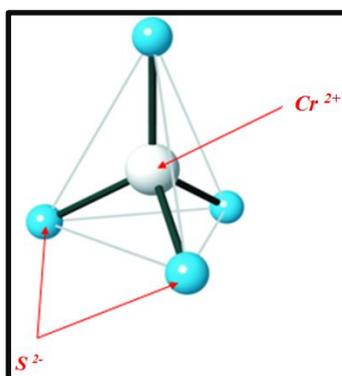


Figure-III 16: Ion de métal de transition (Cr^{2+}) dans un environnement tétraédrique.

La configuration électronique de Cr^{2+} dans MgS est $[Ar] 3d^4 4s^2$. Cet ion contribue avec deux électrons à la liaison pendante de l'anion (S^{2-}). Selon la théorie du champ cristallin [14], les états $3d^4$ de Cr^{2+} se divisent en états e_g de plus basse énergie et t_{2g} de plus haute énergie, (Figure-III 17), c'est-à-dire que Cr^{2+} subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques $3d$, parce qu'il est dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique. Les quatre électrons occupent partiellement les états de spin majoritaire permettant aux autres états de spin minoritaires d'être totalement vides, ce qui induit un moment magnétique localisé.

L'ion Cr^{2+} rend le nombre d'états de spin up inégal au nombre d'états de spin down dans la bande de valence de MgS et il ajoute 4 états de spin up à la bande de valence de MgS . Les états spin up des anions deviennent plus occupés que leurs états spin down, et, par

conséquent, les moments magnétiques induits des anions deviennent parallèles à ceux des ions Cr^{2+} .

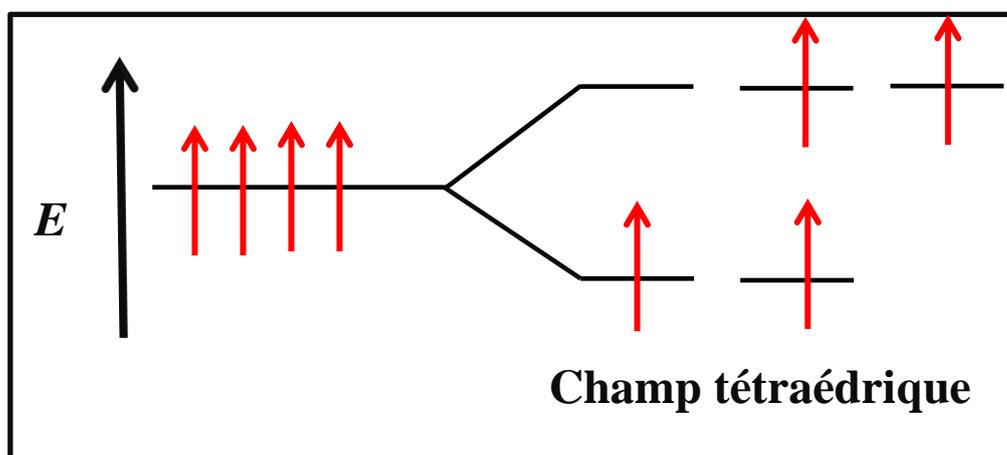


Figure-III 17: Ion (Cr^{2+}) libre et dans une symétrie tétraédrique.

D'après le signe négatif (positif) du moment magnétique local de S^{2-} (Mg^{2+}), on peut noter qu'il existe un alignement antiparallèle (parallèle) des moments magnétiques du Cr^{2+} . Il y a une interaction ferromagnétique/antiferromagnétique entre Cr^{2+} et $\text{Mg}^{2+}/\text{S}^{2-}$.

III. 4. 2. Constantes d'échange

Afin de comprendre comment les bandes de valence et de conduction sont affectées par le processus d'échange et de splitting, on étudie les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ relatives aux hybridations respectives s-d et p-d. Ces constantes d'échange peuvent être déterminées avec les expressions mathématiques données par les équations III. 1 et III. 2 [15] [16]:

D'après le tableau III. 3, les valeurs de ces constantes ont des signes opposés; en effet, la constante d'échange $N_0\alpha$ est positive tandis que la constante d'échange $N_0\beta$ est négative. On peut donc dire qu'entre la bande de conduction de MgS et les états 3d de Cr , le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de MgS et les états 3d de Cr , le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Chapitre III

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad \text{III.1}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad \text{III.2}$$

ΔE_c et ΔE_v sont les splittings de la bande de conduction et de la bande de valence, respectivement, x est la concentration du Cr et $\langle s \rangle$ est la demi-magnétisation de Cr.

Tableau III 3: Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux et des constantes d'échange des composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1.0).

Composé	Moment magnétique (μ_B)				Constantes d'échange	
	Total	Mg	Cr	S	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Mg}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$	4.00	0.010	3.506	-0.015	1.35	-6.544
$\text{Mg}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{S}$	4.00	0.021	3.518	-0.040	1.242	-4.319
$\text{Mg}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{S}$	4.00	0.029	3.561	-0.080	0.823	-3.273
CrS	4.00	-	3.588	-0.117	0.595	-1.383

Chapitre III

Références du chapitre III

- 1 - Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.]
- 2 - 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.
- 3 - Rached, D., Benkhattou, N., Soudini, B., Abbar, B., Sekkal, N., & Driz, M. (2003). Electronic structure calculations of magnesium chalcogenides MgS and MgSe. *physica status solidi (B)*, 240(3), 565-573.
- 4 - 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.
- 5 - 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.
- 6 - Huang, Y., Jie, W., & Zha, G. (2013). Band gap, electronic and optical properties of Zn 1-xCr_xS: An ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 555, 117-122.
- 7 - Okuyama, H., Nakano, K., Miyajima, T., & Akimoto, K. (1992). Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. *Journal of crystal growth*, 117(1), 139-143.
- 8 - Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., & Zhu, L. (2005). Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid state communications*, 133(5), 301-304.
- 9 - Vegard, L. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1), 17-26.
- 10 - Teo, K. L., Feng, Y. P., Li, M. F., Chong, T. C., & Xia, J. B. (1994). Band structure of Mg_{1-x}Zn_xSySe_{1-y}. *Semiconductor science and technology*, 9(4), 349.
- 11 - Camargo-Martinez, J. A., & Baquero, R. (2012). Detailed Analysis of the Performance of the Modified Becke-Johnson Potential. *Physical Review B*, 86.

Chapitre III

- 12 - Wolverson, D., Bird, D. M., Bradford, C., Prior, K. A., & Cavenett, B. C. (2001). Lattice dynamics and elastic properties of zinc-blende MgS. *Physical Review B*, 64(11), 113203.
- 13 - Kübler, J. (2003). Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets. *Physical Review B*, 67(22), 220403.
- 14 - Van Vleck, J. H. (1932). Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41(2), 208.
- 15 - Sanvito, S., Ordejón, P., & Hill, N. A. (2001). First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xAs. *Physical Review B*, 63(16), 165206.]
- 16 - Raebiger, H., Ayuela, A., & Nieminen, R. M. (2004). Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(41), L457.

Chapitre IV

*Propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques
des composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni)*

Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'influence du changement du dopant sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du composé binaire MgS. Pour se faire, on a fixé la concentration du dopant à 25% et on a choisi les dopants suivants : Mn, Fe, Co et Ni. Dans un premier temps, on cherche la phase la plus stable parmi les phases ferromagnétique et non-magnétique, on vérifie ensuite la stabilité mécanique de nos matériaux et enfin, on étudie les propriétés électroniques et magnétiques pour voir le comportement des différents composés.

IV. 1. Méthode de calcul adoptée pour les composés $\text{Mg}_{0.25}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni)

Les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés $\text{Mg}_{0.25}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni) sont calculées en utilisant le code WIEN2K [1]. Une super-cellule à huit atomes ($1 \times 1 \times 1$) est construite, en substituant un atome de Mg par un atome de Mn, Fe, Co et Ni pour obtenir les composés $\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ ou $\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ respectivement (Figure-IV 1). Chacun des composés est un cristal de structure cubique appartenant au groupe spatial P-43m (N^0 215).

Dans la présente étude, les états $4s^2 3d^5$ de Mn, $4s^2 3d^6$ de Fe, $4s^2 3d^7$ de Co et les états $3s^2 3d^8$ de Ni sont traités comme des états de valence. Le paramètre $R_{\text{MT}} K_{\text{max}}$ est pris égal à 8. Les valeurs des R_{MT} sont choisies pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères MT ne chevauchent pas. Quant à, l'intégration de la zone de Brillouin, elle est effectuée avec $12 \times 12 \times 12$ K points.

Pour le calcul des propriétés structurales et élastiques, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) tandis que pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques, c'est l'approximation TB-mBJLDA qui est utilisée. Dans le code WIEN2K, avec l'approximation TB-mBJLDA, les 3 paramètres A, B et e qui déterminent le paramètre c sont par défaut fixés à 0.0012, 1.023 et $0.5 \text{ Bohr}^{1/2}$, respectivement. Quant au critère de convergence pour l'énergie totale, il est choisi égal à 10^{-4} Ry .

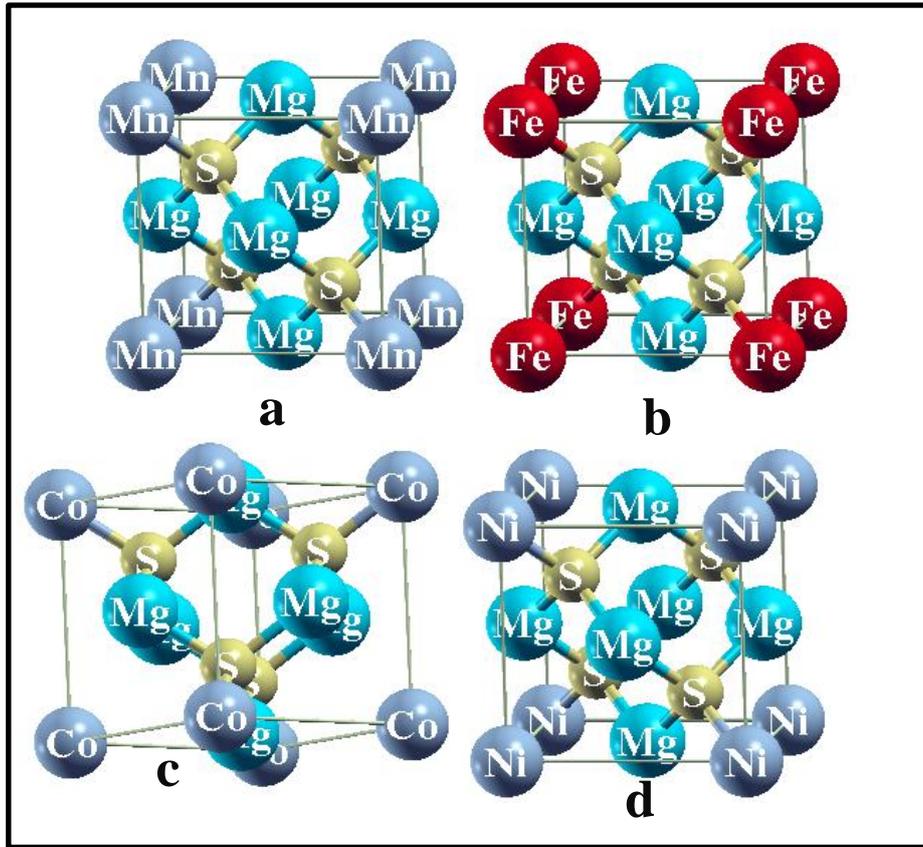


Figure-IV 1: Structures cristallines des composés: (a) $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, (b) $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, (c) $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et (d) $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$.

IV. 2. Propriétés structurales

Pour les propriétés structurales, on a calculé la variation de l'énergie totale par rapport au volume du binaire MgS pur et des ternaires $Mg_{1-x}MT_xS$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni) dans les phases ferromagnétique et non-magnétique avec l'approximation WC-GGA. D'après les Figures-IV 2, IV. 3, IV. 4 et IV. 5 relatives aux composés respectifs $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$, c'est la phase ferromagnétique qui est la plus stable car son énergie totale est plus basse par rapport à celle de la phase non-magnétique.

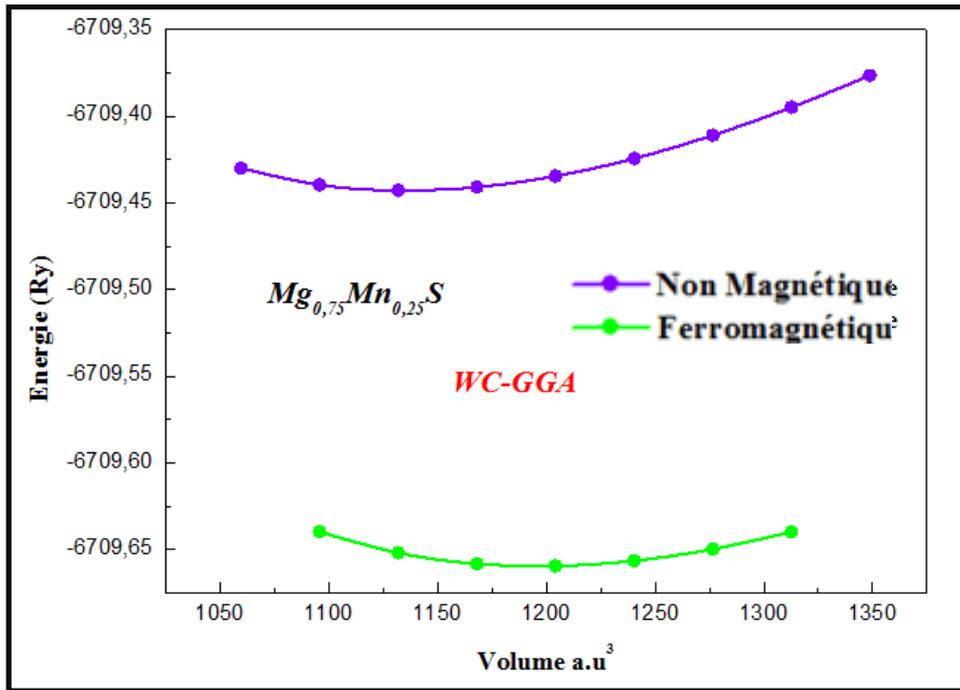


Figure-IV 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Mg_{0.75}Mn_{0.25}S.

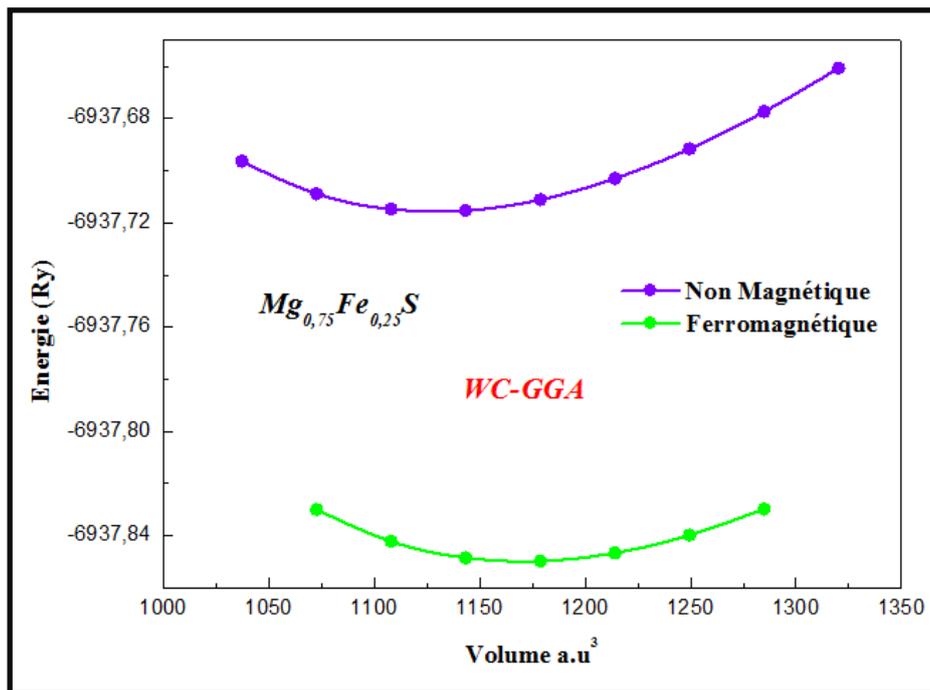


Figure-IV 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Mg_{0.75}Fe_{0.25}S.

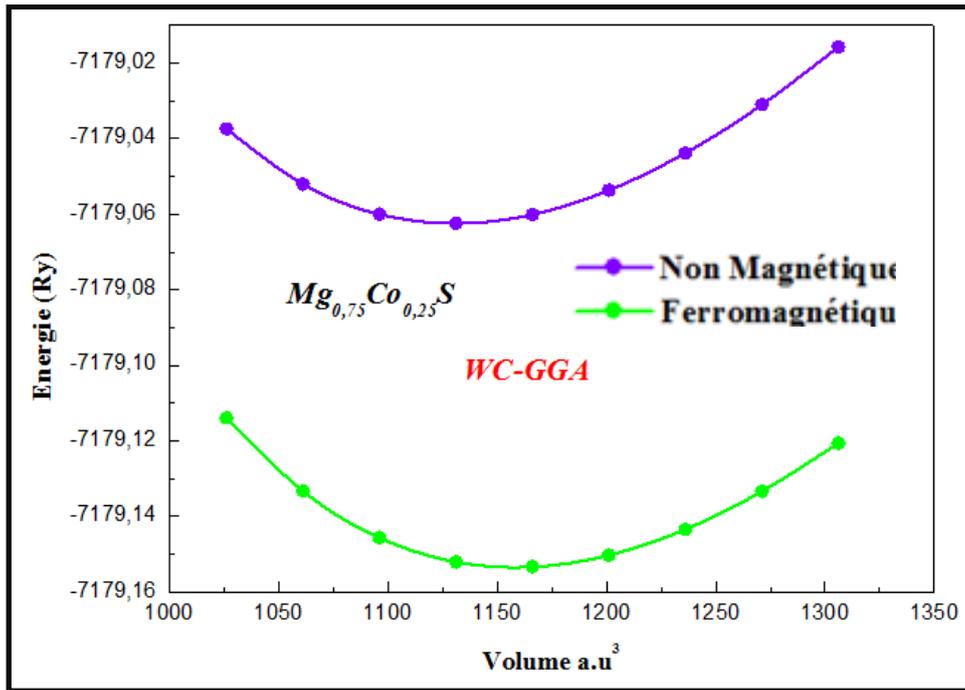


Figure-IV 4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$.

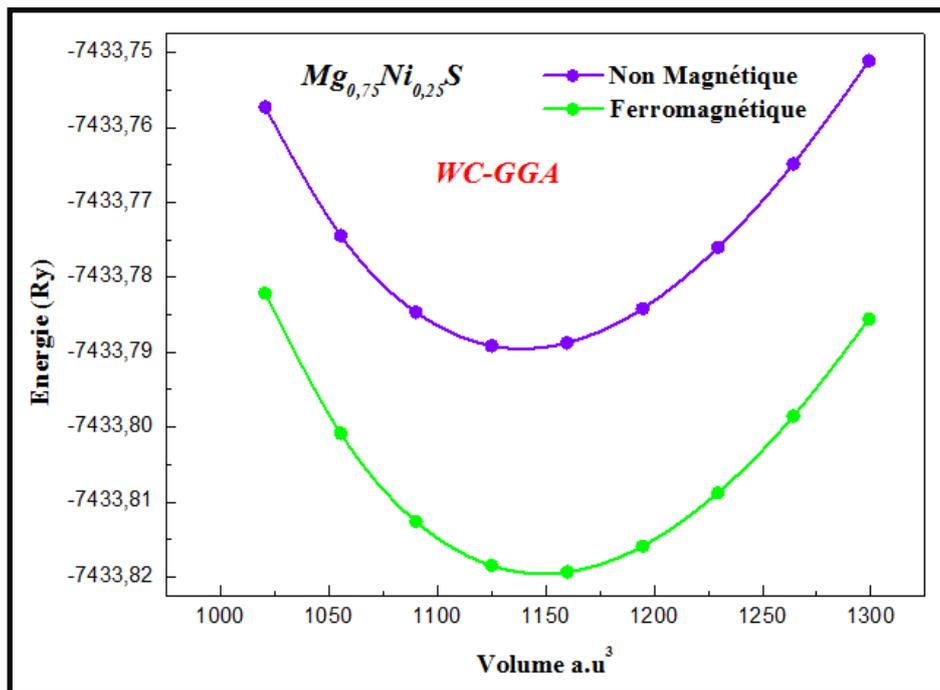


Figure-IV 5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$.

Chapitre IV

Dans le tableau IV. 1, on présente les valeurs du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des différents composés MgS et $Mg_{1-x}MT_xS$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni).

Tableau IV 1: Valeurs calculées du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) des composés MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni), comparées aux valeurs relevées de la littérature.

Composé	Paramètre de réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)
MgS	5.67	57.59
	5.70 ^[7] ; 5.64 ^[8]	55.90 ^[7] ; 60.00 ^[8]
	5.62 ^[3] ; 5.66 ^[2]	
$Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$	5.63	61.04
$Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$	5.59	63.26
	5.58 ^[5]	62.28 ^[5]
$Mg_{0.75}Co_{0.25}S$	5.57	64.32
	5.56 ^[5]	63.36 ^[5]
$Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$	5.56	64.20
	5.54 ^[5]	63.21 ^[5]

Dans notre cas, la valeur du paramètre de réseau (a) de MgS pur est en bon accord avec une des deux valeurs expérimentales [2] et elle est surestimée par rapport à l'autre [3]. Quand on compare nos valeurs du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (B) avec celles de la littérature, on trouve un bon accord avec certains résultats et un désaccord avec d'autres; les écarts observés ont une relation directe avec l'approximation adoptée dans les calculs.

La Figure-IV 6, montre l'évolution du paramètre du réseau en allant du composé MgS pur aux composés $Mg_{1-x}TM_xS$ (x = Mn, Fe, Co et Ni). On remarque que la valeur de ce paramètre diminue quand on va respectivement du MgS aux composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et enfin $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$. L'explication possible de la diminution de la valeur de (a) peut être due à l'augmentation de l'interaction électrostatique entre les électrons de valence et le noyau [5] [6]. L'augmentation de l'interaction électrostatique et la

Chapitre IV

diminution de la valeur de (a) conduisent à l'augmentation du module de compressibilité (B), comme le montre les valeurs du tableau IV. 1.

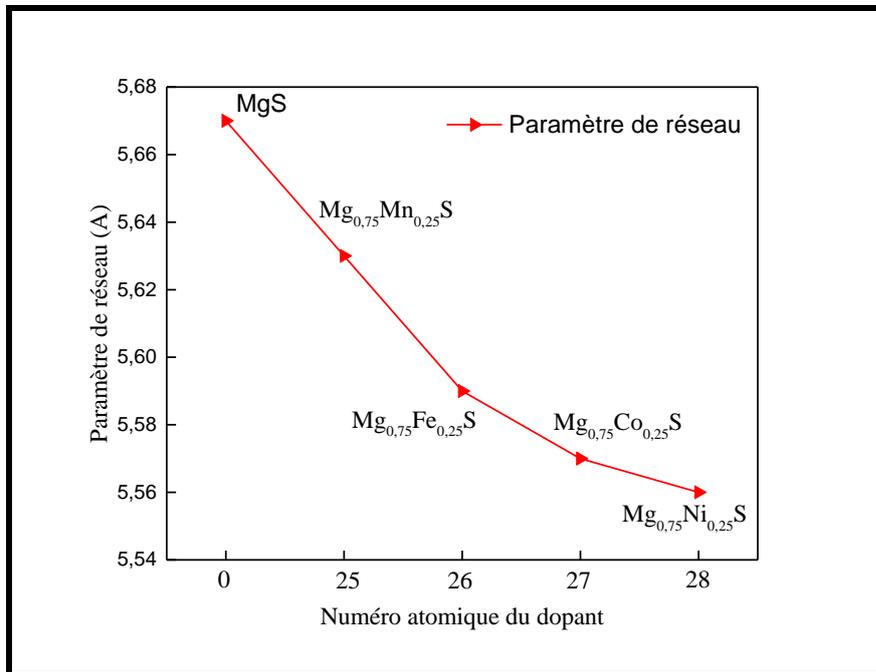


Figure-IV 6: Variation du paramètre de réseau 'a' en fonction du numéro atomique du dopant dans les composés MgS et Mg_{0.75}TM_{0.25}S (x = Mn, Fe, Co et Ni).

Pour les composés Mg_{1-x}Fe_xS, Mg_{1-x}Co_xS et Mg_{1-x}Ni_xS, nos résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par W. Tanveer et ses collaborateurs [5]. Ce groupe a étudié aussi la phase antiferromagnétique dans les composés Mg_{1-x}Fe_xS, Mg_{1-x}Co_xS et Mg_{1-x}Ni_xS; ils ont trouvé que la phase ferromagnétique est plus stable que la phase antiferromagnétique. On peut donc, d'après les résultats de leurs travaux et nos résultats, conclure que la phase ferromagnétique est plus stable que les phases antiferromagnétique et non-magnétique.

IV. 3. Propriétés électroniques

Avec l'approximation mBJLDA, on a étudié les propriétés électroniques des composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni) dans la phase ferromagnétique en utilisant nos paramètres de réseau calculés.

IV. 3. 1. Structures de bandes électroniques

L'analyse des profils des courbes de structures de bande électroniques polarisées en spin, représentées sur les Figures-IV 7, IV.8, IV. 9 et IV. 10, montre une similitude entre elles. A l'exception du composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$, tous les composés étudiés ont un gap direct quel que soit l'orientation du spin (up ou down), car dans chaque composé le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même point Γ de la zone de Brillouin. En examinant les Figures-IV 7, IV.8, IV. 9 et IV. 10, on peut relever les remarques suivantes :

Les composés $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ ont un comportement demi-métallique où, en effet, on note un comportement métallique pour le canal spin up et un comportement demi-métallique pour le canal spin down. Le composé $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, contrairement aux composés à base de Fe et Ni, montre un comportement métallique dans le canal spin down et un comportement semiconducteur dans le canal spin up; par contre, le composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ a un comportement métallique pour les deux canaux de spin (up et down).

Selon les structures de bandes électroniques polarisées en spin, on définit le gap (E_g) comme étant la différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Ainsi, on peut calculer la valeur de E_g dans la direction spin up pour les composés $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ et dans la direction spin down pour le composé $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$. Le gap demi-métallique (Half-Metallic gap) G_{HM} est situé entre :

- Le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi (E_F) dans le canal spin-down pour le composé $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$ et le maximum de la bande de valence et le niveau de Fermi dans le canal spin up pour les deux composés $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$.

Chapitre IV

Les valeurs du gap demi-métallique G_{HM} des différents composés sont rapportées dans le tableau IV. 2. On note une augmentation de la valeur de G_{HM} de $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ à $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$. Cependant, la valeur du G_{HM} du composé du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ n'a été rapportée dans le tableau du fait que ce dernier n'a pas présenté un comportement demi-métallique dans aucune des orientations du spin (up ou down). La grande valeur de G_{HM} du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ peut témoigner d'une valeur importante de la température de Curie [9].

Tableau IV 2: Valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin up (spin down) et du gap demi-métallique (G_{HM}) pour les composés $\text{Mg}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni), comparées aux résultats de la littérature.

Composé	E_g (eV)	G_{HM} (eV)
$\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$	4.50	1.32
$\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$	4.40	1.54
	4.31 [5]	
$\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$	-	-
	4.55 [5]	
$\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$	4.67	1.60
	4.58 [5]	

En se référant aux valeurs de G_{HM} listées dans le tableau IV 3, on note une bonne concordance entre celles des composés $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$ et celles obtenues par W. Tanveer et ses collaborateurs [5] dont les calculs ont été fait par l'approximation mBJGGA; par contre, concernant le composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, ces auteurs ont trouvé que sa bande de valence ne traverse pas le niveau de fermi E_F , pour cette raison ils l'ont classé comme un semiconducteur magnétique.

Si on compare nos résultats avec les résultats obtenus sur des matrices hôtes, telles que les binaires MgSe, BeSe, ou BeTe, de la famille des chalcogénures alcalinoterreux, dopées avec des métaux de transition caractérisés par une couche 3d partiellement remplie [10] [11] [12], on trouve une grande similarité.

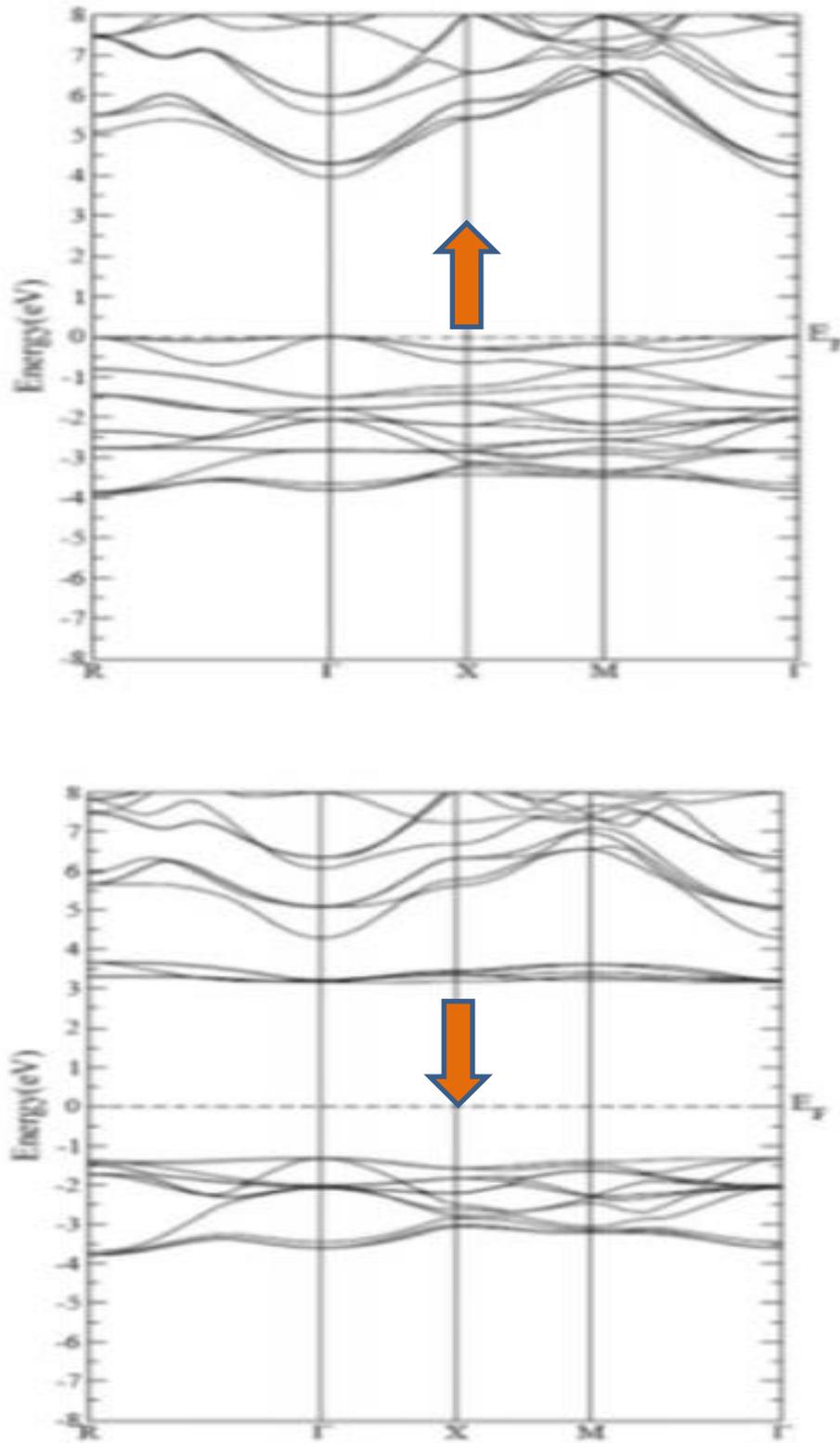


Figure-IV 7: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$.

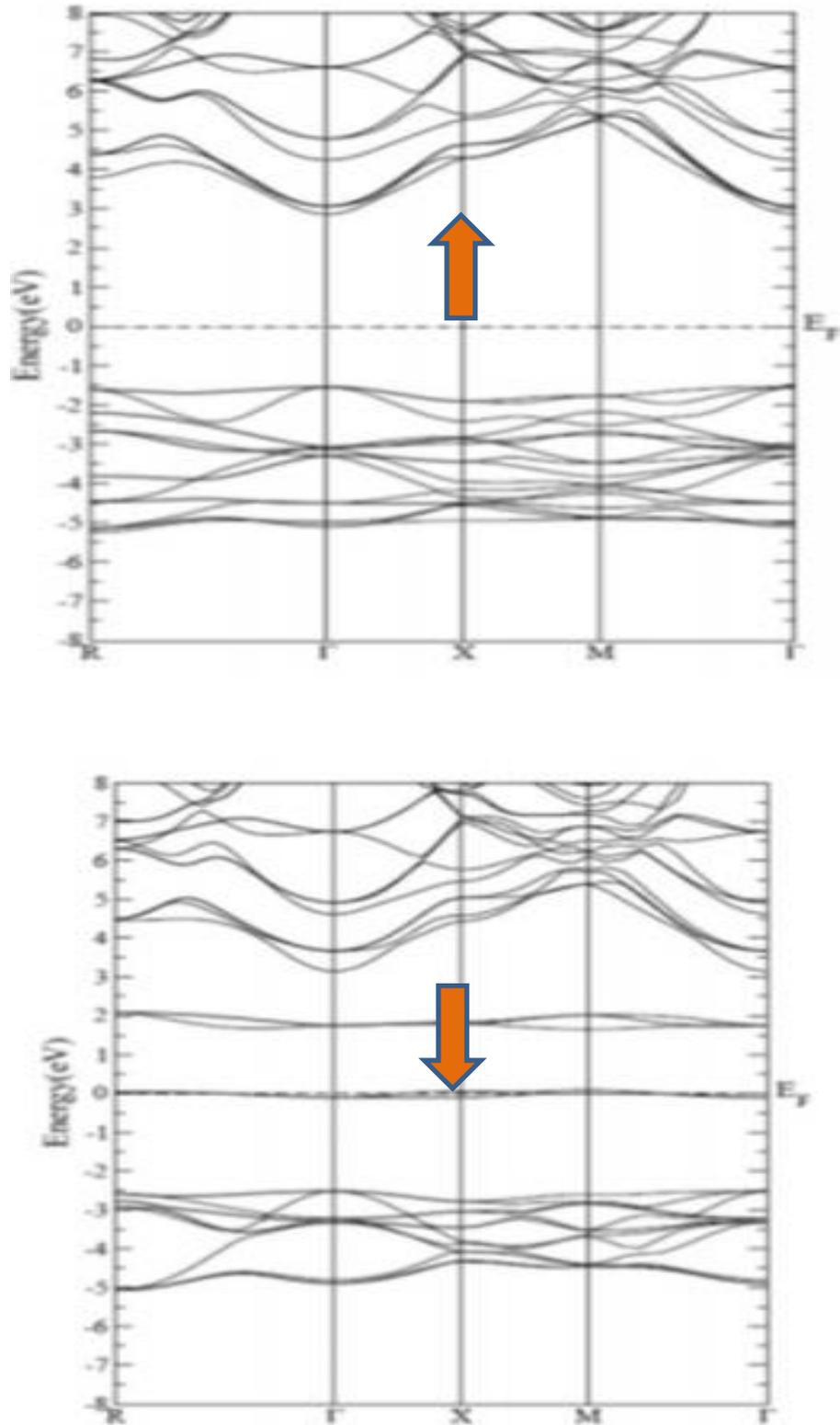


Figure-IV 8: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$.

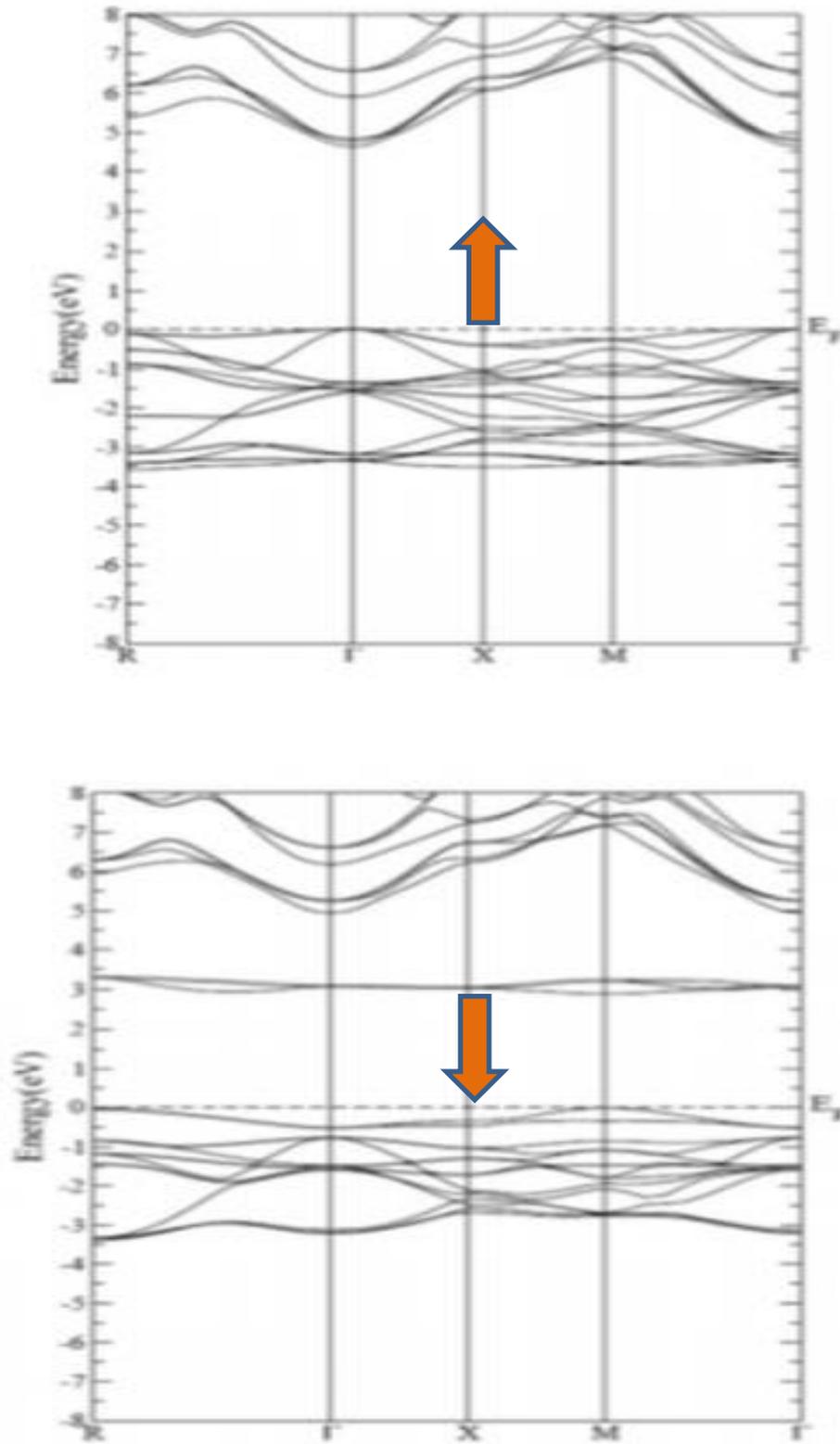


Figure-IV 9: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$.

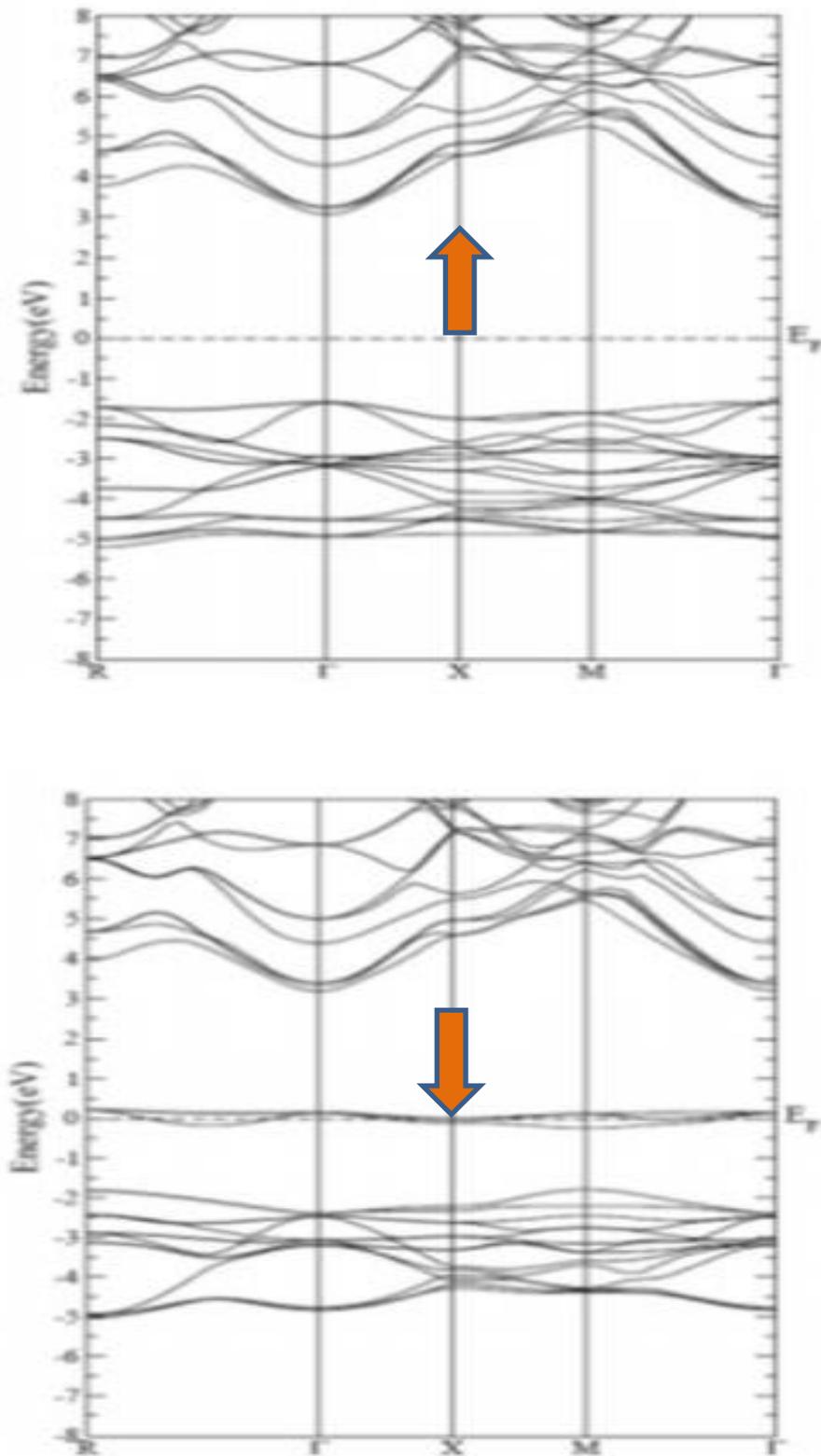


Figure-IV 10: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$.

IV. 3. 2. Densités des états électroniques

Les courbes de densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) en spin polarisé ont été calculées en utilisant l'approximation mBJLDA pour les composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni) dans la phase ferromagnétique; elles sont représentées par les Figures-IV 11, IV. 12, IV. 13 et IV. 14.

La remarque qu'on peut faire sur ces courbes concerne leurs formes où, en effet, on observe une antisymétrie entre les deux orientations du spin, contrairement au binaire MgS dont les formes des courbes sont parfaitement symétriques.

En examinant les courbes de densités d'états des quatre composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni), on peut remarquer ce qui suit :

- Pour le composé $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle dans le canal spins down ($N^{\downarrow}(E_F) = 0$).
- Pour $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$, les densités d'états au niveau de Fermi sont nulles dans le canal des spins up ($N^{\uparrow}(E_F) = 0$).
- Pour $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$, les densités d'états au niveau de Fermi, pour les deux orientations du spin (up et down), sont positives ($N^{\downarrow}(E_F) > 0$) et ($N^{\uparrow}(E_F) > 0$).

Ainsi, $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ présentent un caractère demi-métallique (HM) avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.

Des courbes PDOS, on observe l'apparition des états triplement dégénérés de plus haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et doublement dégénérés de plus basse énergie e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$); ces derniers résultent du splitting des états 3d-Cr en raison du champ cristallin de symétrie tétraédrique formé par les anions environnants. Les états triplement dégénérés t_{2g} et doublement dégénérés e_g sont séparés puisqu'il y a une forte interaction d'échange p-d entre les orbitales d-Cr et p-S.

Chapitre IV

On peut voir également que les états $3d-t_{2g}$ traversent le niveau de Fermi dans le canal spin up pour les composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$, comme c'est le cas dans le canal spin down pour le composé $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$. Concernant les états $3d-e_g$, ils traversent le niveau Fermi dans le canal spin down pour le cas des composés $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$.

Les états $3d$ des atomes Mn, Fe, Co et Ni (non représentés sur les courbe PDOS) sont localisés dans le canal spin up dans les intervalles (3,83 eV et 0,16 eV), (5,19 eV et 1,4 eV), (3,69 eV et 0,11 eV) et (5,08 eV et 1,57 eV) pour $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ respectivement, alors que pour le canal spin down, ces états sont localisés dans les intervalles (3,04 eV et 3,8 eV), (0,021 eV et 2,23 eV), (3,09 eV et 0,11 eV) et (4,7 eV et 0,32 eV) pour $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ respectivement.

On constate aussi que les états $s-p$ contribuent principalement à la bande de valence dans les canaux spin up et spin down. Pour les composés $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$, les états $s-p$ sont présents dans la même gamme d'énergie dans les deux cas d'orientation du spin; il en est de même pour les états $Mg-p$.

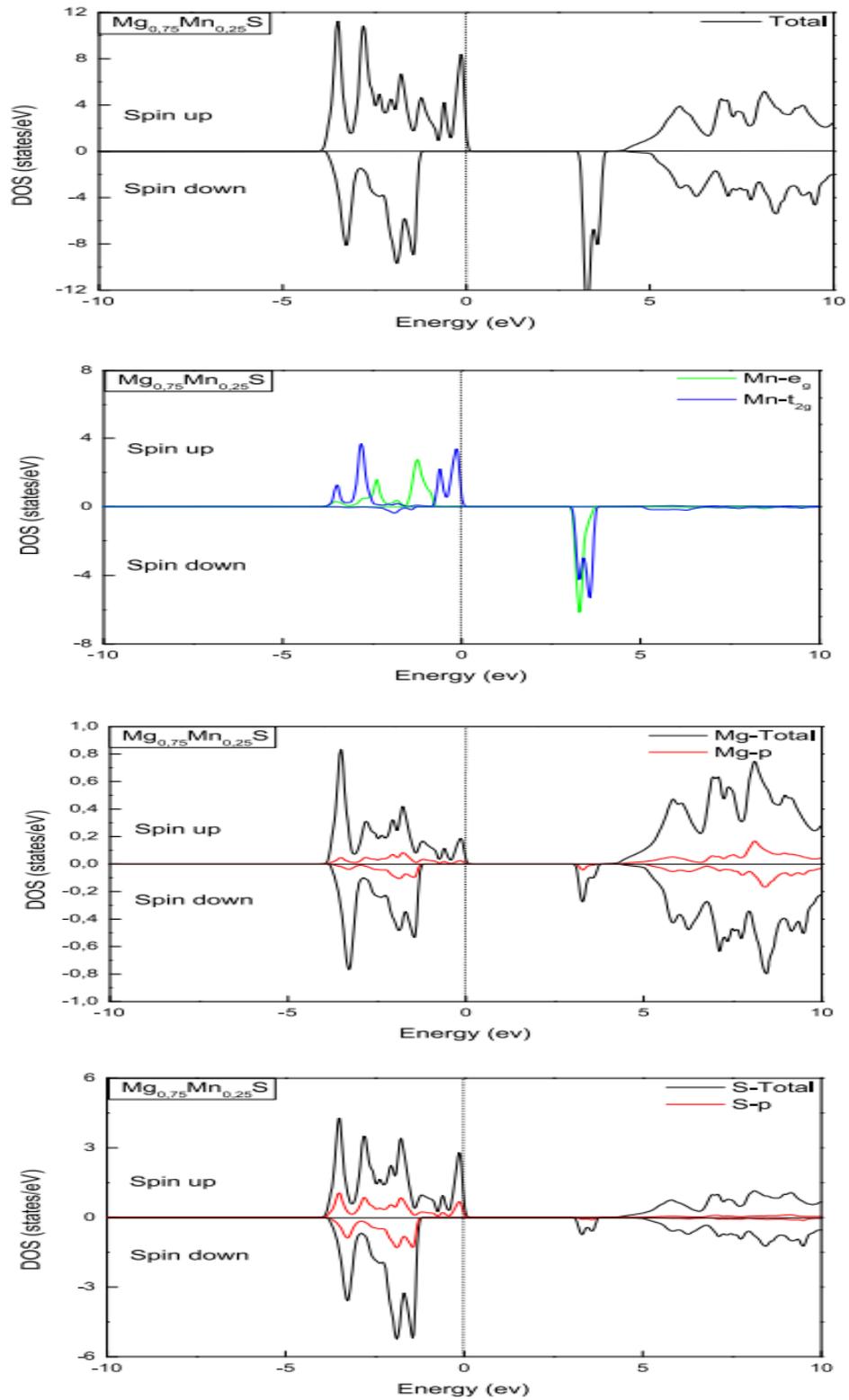


Figure-IV 11: Densités d'états totale et partielle du composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$.

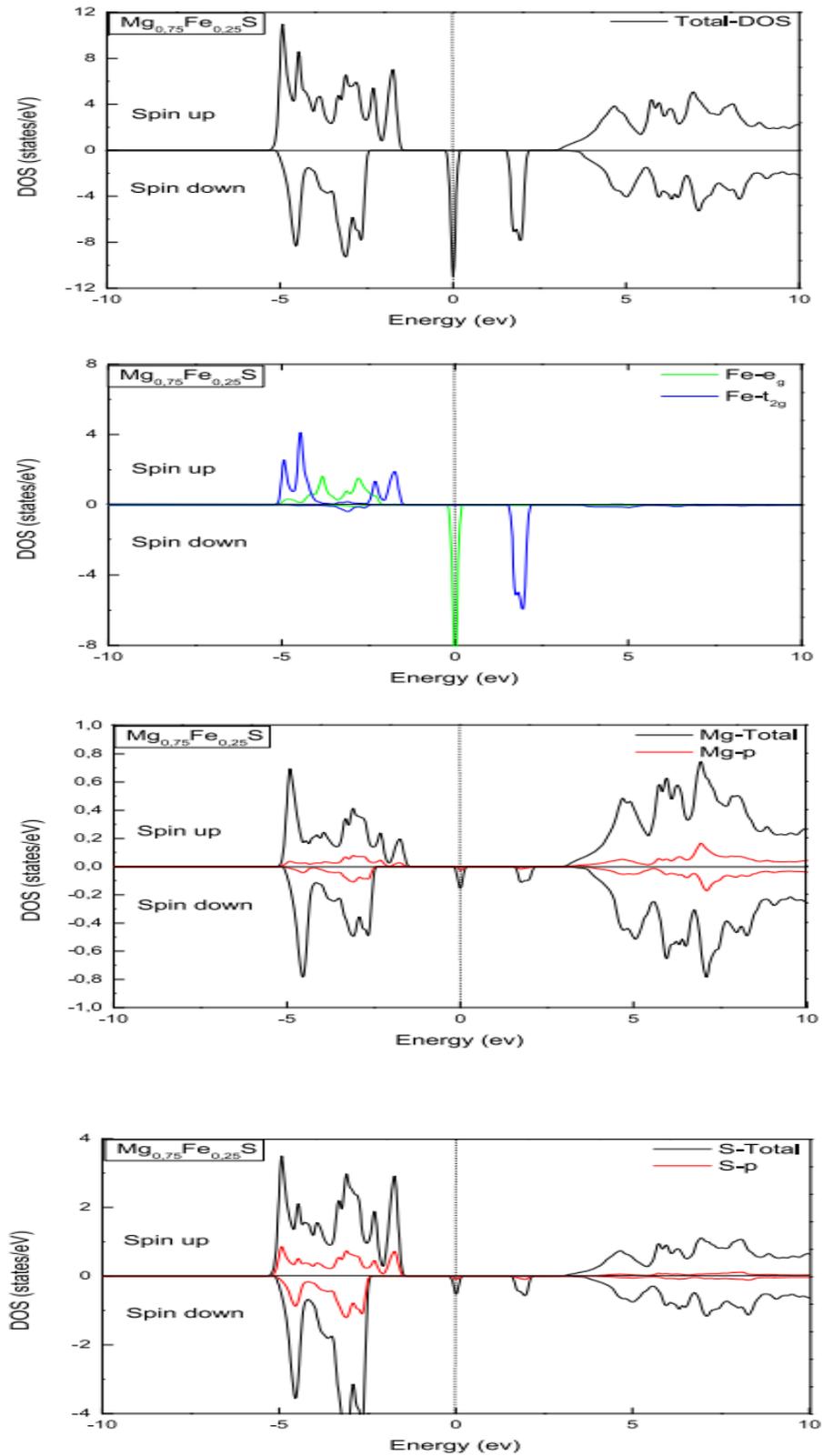


Figure-IV 12: Densités d'états totale et partielle du composé $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$.

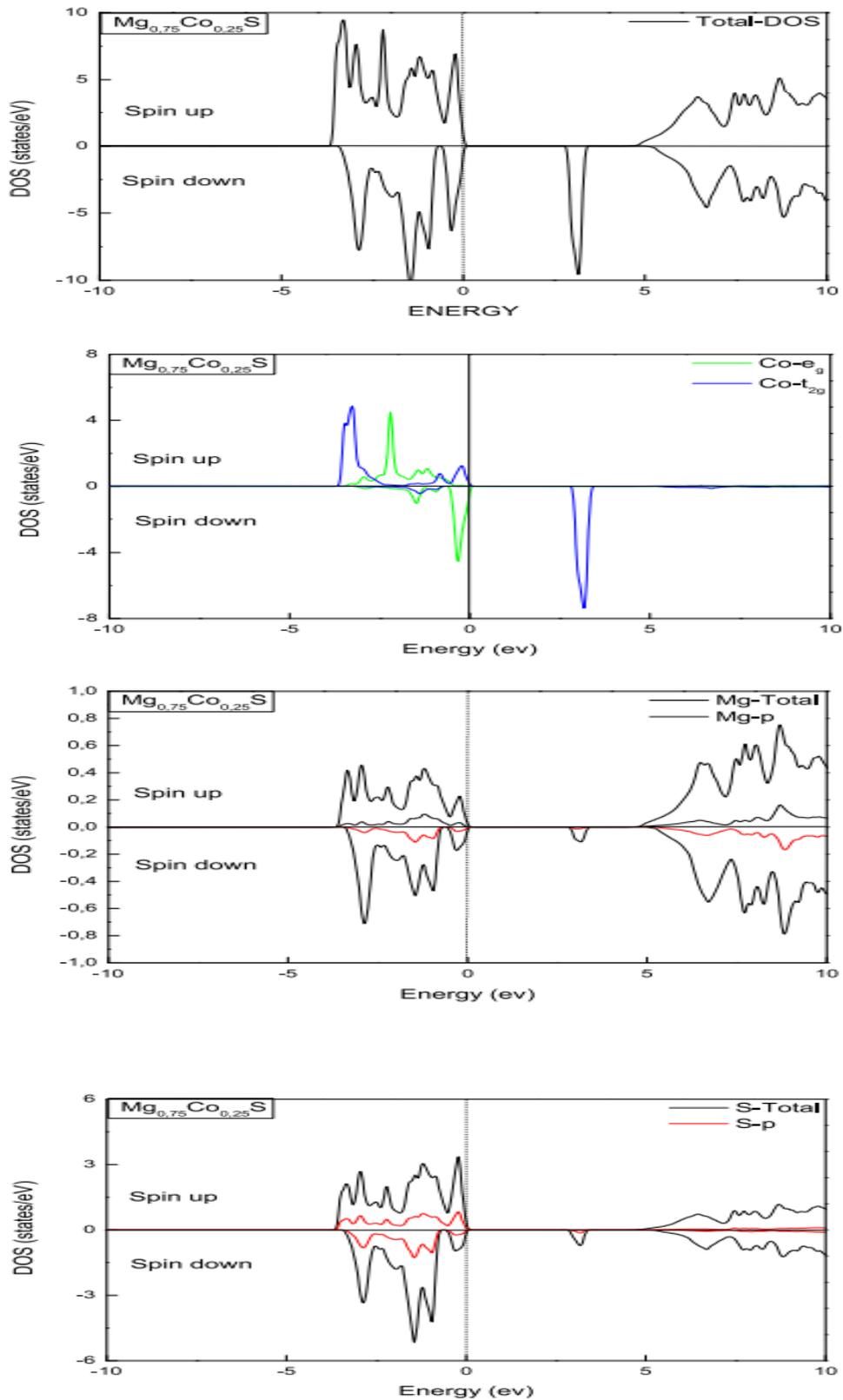


Figure-IV 13: Densités d'états totale et partielle du composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$.

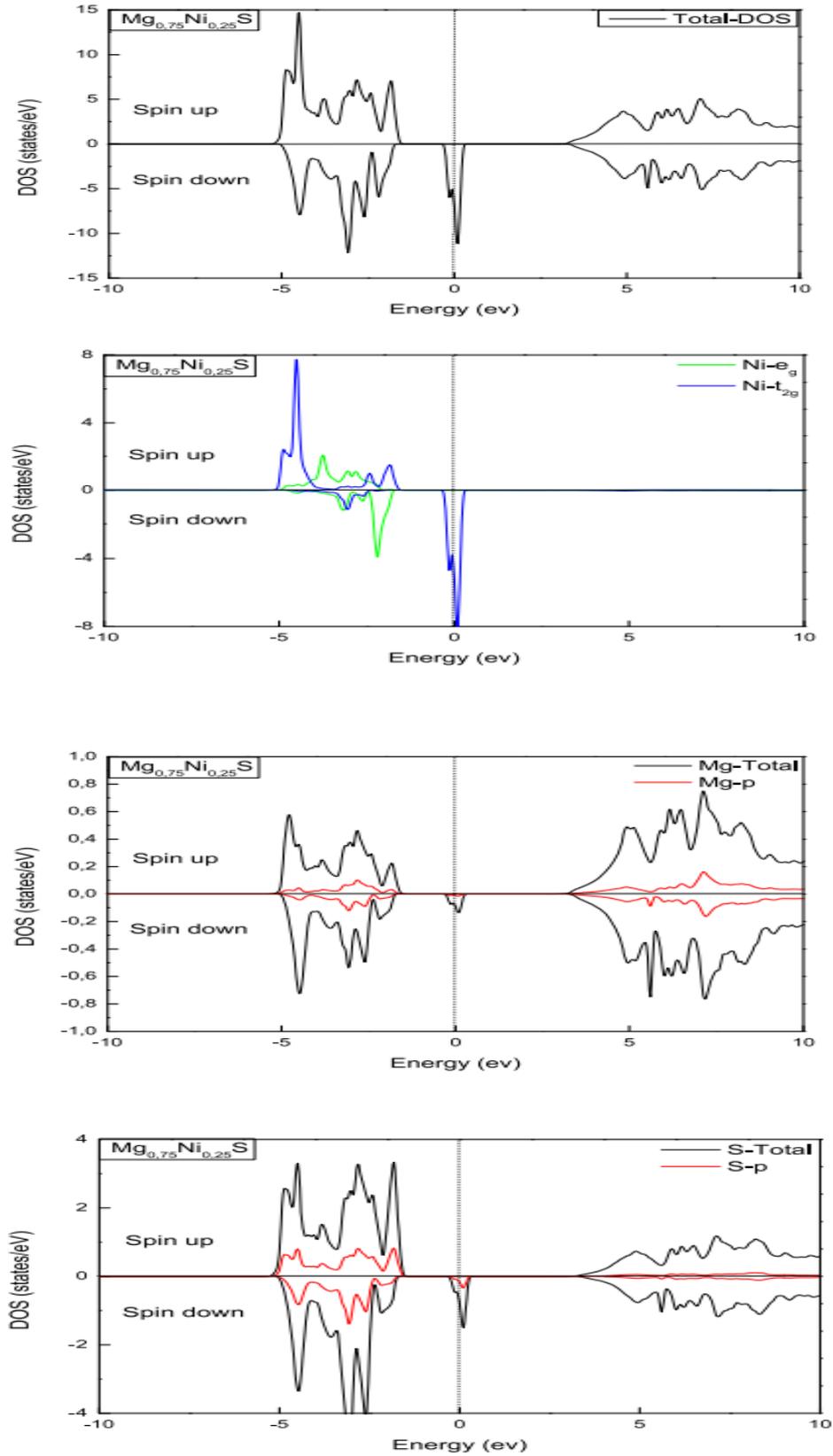


Figure-IV 14: Densités d'états totale et partielle du composé $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$.

IV. 4. Propriétés magnétiques

Dans les composés $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, chaque atome Mn, Fe, Co et Ni occupe un site tétraédrique (Figure-IV 15) et contribue avec deux électrons à la liaison pendante de l'anion (S^{2-}). Selon la théorie du champ cristallin [13] [14], les états d de l'élément MT se divisent en deux états e_g et t_{2g} dans lesquels les électrons se répartissent comme suit : Mn^{2+} ($d^5-e_g^2t_{2g}^3$), Fe^{2+} ($d^6-e_g^3t_{2g}^3$), Co^{2+} ($d^7-e_g^4t_{2g}^3$), Ni^{2+} ($d^8-e_g^4t_{2g}^4$), comme indiqué sur la Figure-IV 16. Un moment magnétique localisé est induit puisque les états de spin up de Mn, Fe, Co et Ni sont remplis et les états de spin-down sont vides pour Mn mais partiellement remplis pour Fe, Co et Ni. La règle de Hund dit que les métaux de transition portent un moment magnétique de spin égal au nombre d'électrons non appariés dans leurs états de valence. Les dopants Mn, Fe, Co et Ni modifient le nombre d'états de spin up et de spin down dans la bande de valence du composé MgS, ils ajoutent 5 états de spin up à la bande de valence, mais 0, 1, 2 et 3 états de spin down sont ajoutés à la bande de valence par Mn, Fe, Co et Ni respectivement, ce qui fait que, les états spin up des anions deviennent plus occupés que les états spin down, et les moments magnétiques induits des anions sont parallèles à ceux des dopants.

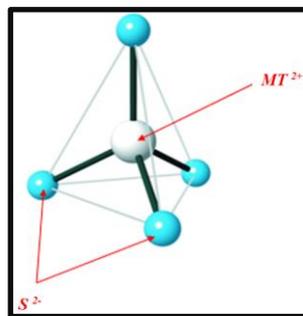


Figure-IV 15: Ion de métal de transition (MT^{2+}) dans un site tétraédrique ($\text{MT}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+}).

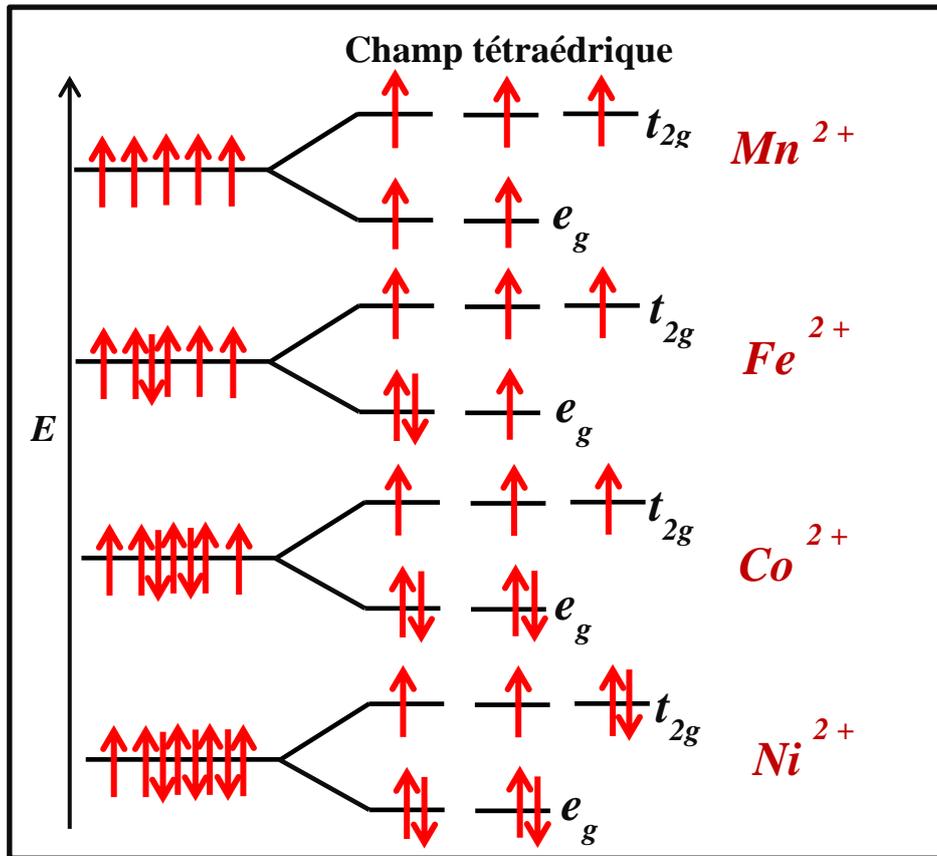


Figure-IV 16: Ions Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} libres et dans un champ tétraédrique.

Pour les composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$, les moments magnétiques totaux par atome de métal de transition en magnéton de Bohr (μ_B) calculés avec l'approximation mBJLDA sont des nombres entiers. La valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique demi-métallique.

Les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux sont regroupées dans le tableau IV. 3. En raison de l'hybridation entre les états p-S et les états d-MT (dite hybridation p-d), on remarque la réduction des moments magnétiques des atomes MT et l'apparition de petits moments magnétiques sur le cation (Mg^{2+}) et sur l'anion (S^{2-}) qui sont non-magnétiques.

A partir des signes des moments magnétiques locaux localisés sur Mg et sur S, on peut dire que les éléments Mn, Fe, Co et Ni provoquent des interactions ferromagnétiques entre

Chapitre IV

Mg et S. Donc, dans les composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$, les moments magnétiques locaux de Mg, MT et S sont parallèles.

Lorsqu'on compare nos valeurs des moments magnétiques totaux et locaux avec celles publiées par W. Tanveer et ses collaborateurs [5], on note un désaccord pour certains composés et un bon accord avec certains autres, mais concernant les moments magnétiques totaux, toutes les valeurs sont identiques.

Tableau IV 3: Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux des composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = V, Mn, Fe et Ni), comparées aux valeurs de la littérature

Matériau	Moment Magnétique (μ_B)			
	Total	Mg	MT	S
$Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$	5.00	0.011	4.422	0.035
$Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$	4.00	0.006	3.565	0.044
	4.00 [5]	0.025 [5]	3.420 [5]	0.255 [5]
$Mg_{0.75}Co_{0.25}S$	3.00	0.003	2.643	0.039
	3.00 [5]	0.029 [5]	2.457 [5]	0.253 [5]
$Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$	2.00	0.00	1.584	0.076
	2.00 [5]	0.025 [5]	1.457 [5]	0.025 [5]

IV. 5. Propriétés élastiques

A notre connaissance, il n'existe pas de résultats expérimentaux sur les propriétés élastiques des composés qui ont fait objet de notre étude, mais des résultats théoriques existent dans la littérature et concernent les composés MgS , $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$. Par contre, il n'existe pas de résultats théoriques ou expérimentaux disponibles à ce jour dans la littérature pour le composé $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$.

IV. 5. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin

IV. 5. 1. a. Constantes élastiques (C_{ij})

On a calculé les constantes élastiques à pression nulle ($P=0$) du composé MgS et des composés $\text{Mg}_{0.75}\text{MT}_{0.25}\text{S}$ ($\text{MT} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni) dans la phase ferromagnétique en utilisant la méthode donnée par Charpin, intégrée dans le code WIEN2K [1]. Tous les composés étudiés ont une symétrie cubique; ainsi, trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) peuvent décrire complètement les propriétés mécaniques de ces composés. Trois équations sont nécessaires pour le calcul des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} :

La première, est celle du module de compressibilité B :

$$B = \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} \quad (1)$$

La seconde est celle du tenseur de contraintes tétraogonales à volume constant pour obtenir $C_{11} - C_{12}$:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Où :

Chapitre IV

δ : est la contrainte appliquée.

Avec cette contrainte, l'énergie totale est donnée comme suit :

$$E(\delta) = E(0) + 3 (C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (3)$$

Où :

$E(0)$: est l'énergie du cristal sans contrainte.

V_0 : est le volume de la maille élémentaire sans contrainte.

La troisième fait appel à un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume constant, pour calculer C_{44} , donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Ce dernier tenseur change l'énergie totale comme suit:

$$E(\delta) = E(0) - \frac{1}{6} (C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{44}) V_0 \delta^2 + O(\delta^3) \quad (5)$$

Les valeurs C_{ij} calculées sont regroupées avec d'autres résultats de la littérature dans le tableau IV. 4. On note :

- MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni) sont mécaniquement stables puisque les critères de stabilité mécanique sont vérifiés.
- La valeur de C_{11} est grande par rapport à celles de C_{12} et C_{44} , $C_{11} > C_{44}$ ce qui signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

Chapitre IV

On a calculé aussi le module de cisaillement C_s , qui décrit la résistance des matériaux à la déformation de cisaillement à travers le plan (110). Les valeurs de C_s pour les composés MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ sont regroupées dans le tableau IV. 5. On remarque que la valeur de C_s est plus grande dans $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ puis elle diminue dans les autres composés en suivant l'ordre suivant : $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$, MgS, $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$ à $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$.

Selon les valeurs du facteur d'anisotropie élastique A du tableau VI 4 et qui sont supérieures à 1 pour tous les composés ($A > 1$), on peut dire qu'ils sont tous très anisotropes et ils sont plus rigides dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [15].

Tableau IV 4: Valeurs calculées des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), du facteur d'anisotropie élastique A et du module de cisaillement C_s des composés MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = V, Mn, Fe et Ni), comparés aux résultats de la littérature.

Composé	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	A	C_s
MgS	71.17	54.76	51.25	6.61	8.20
	72.37 [16]	55.56 [16]	58.41 [16]	4.59 [16]	
$Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$	71.03	54.77	53.77	6.60	8.13
	-	-	-	-	-
$Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$	80.19	52.51	48.40	3.49	13.84
	75.38 [5]	53.05 [5]	52.53 [5]	4.70 [5]	
$Mg_{0.75}Co_{0.25}S$	76.13	56.93	57.11	5.94	9.60
	70.78 [5]	58.15 [5]	50.93 [5]	8.06 [5]	
$Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$	71.37	57.81	53.74	7.92	6.78
	70.04 [5]	63.19 [5]	50.23 [5]	14.6 [5]	

IV. 5. 1. b. Anisotropie du module de Young

L'anisotropie élastique est une propriété physique importante des matériaux et joue un rôle essentiel dans les applications technologiques et industrielles. Les expressions des réciproques du module d'élasticité B et du module de Young E pour les composés sont différentes en raison de leurs diverses structures cristallines, pour les systèmes cubiques on a [17] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (6)$$

$$\frac{1}{B} = S_{11} + 2 S_{12} \quad (7)$$

Où :

S_{ij} : Représentent les compliances élastiques.

l_i : Représentent les cosinus directionnels.

$$(l_1 = \sin \theta \cos \varphi) \quad (8)$$

$$(l_2 = \sin \theta \sin \varphi) \quad (9)$$

$$(l_3 = \cos \theta) \quad (10)$$

La dépendance des trois directions de l'espace (3D), du module de Young pour les différents composés MgS et Mg_{0.75} MT_{0.25}S est illustrée dans les Figures-IV 17, IV. 18, IV. 19, IV. 20 et IV. 21.

Le degré d'anisotropie élastique est reflété par le degré de la déviation de la forme sphérique. D'après ces figures, on note que cette déviation est forte dans les composés

Chapitre IV

$Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ que dans les composés MgS et $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$. Il y a une déviation de la forme sphérique, donc le comportement mécanique des composés MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ dépend de la direction d'application de la contrainte.

Pour les composés MgS et $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$, le module de Young atteint un maximum dans les directions $\langle 111 \rangle$ et un minimum dans les directions $\langle 100 \rangle$. Selon les valeurs positives de $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})$, 0,0511 GPa, 0,0522 GPa, 0,0257 GPa, 0,04333 GPa et 0,0644 GPa pour MgS , $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ respectivement, ces composés sont plus rigides dans les directions $\langle 111 \rangle$.

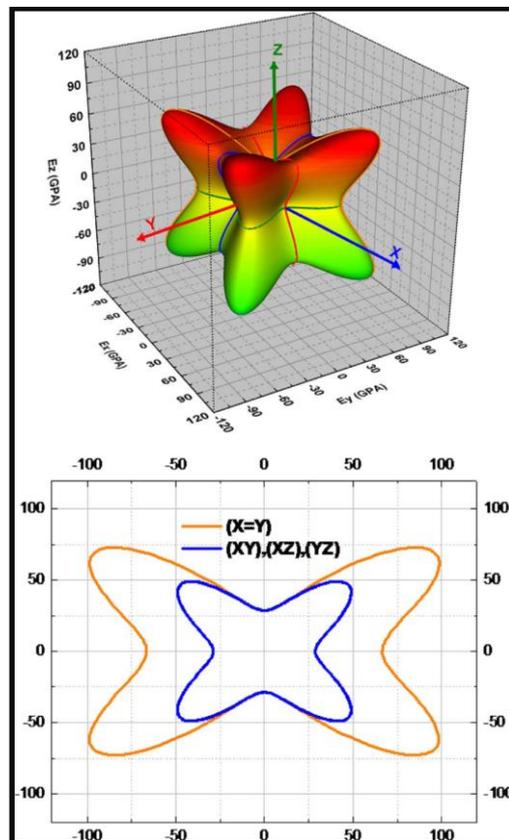


Figure-IV 17: Représentation 3D du module de Young E du composé MgS et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

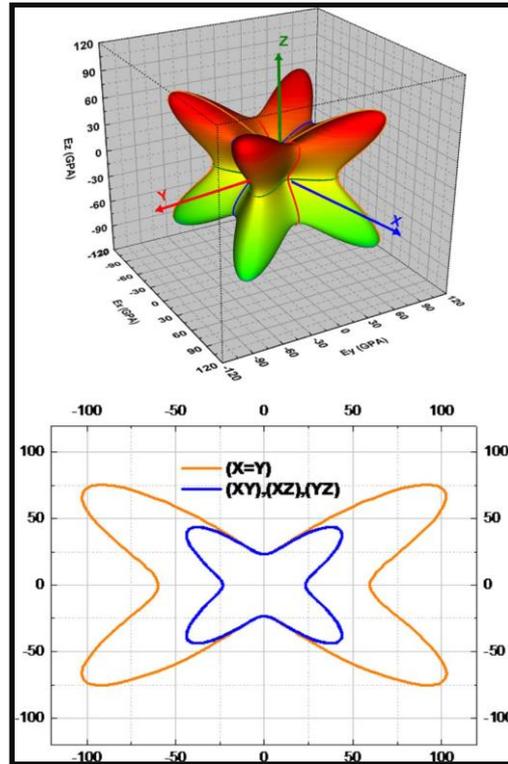


Figure-IV 18: Représentation 3D du module de Young E du composé $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$ et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

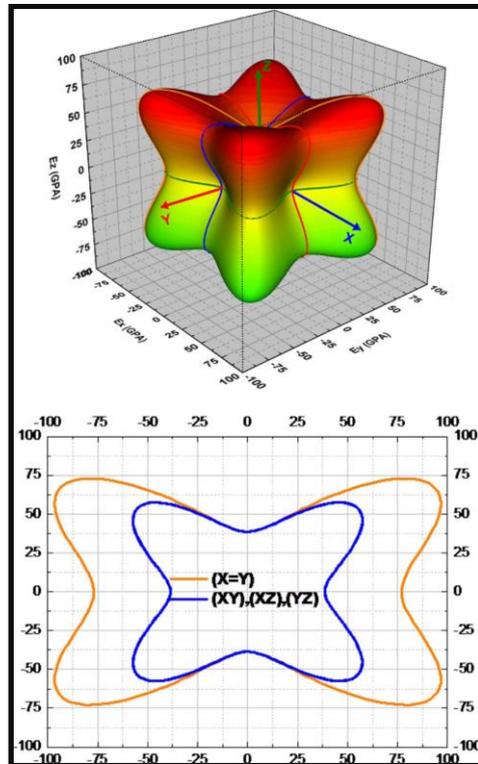


Figure-IV 19: Représentation 3D du module de Young E du composé $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

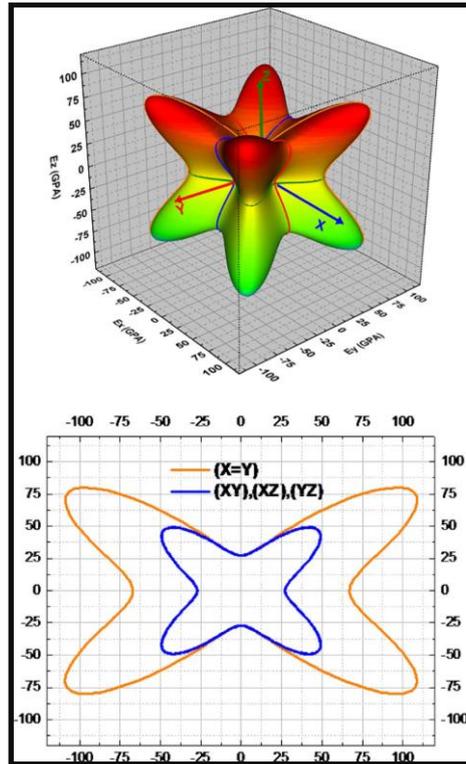


Figure-IV 20: Représentation 3D du module de Young E du composé $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

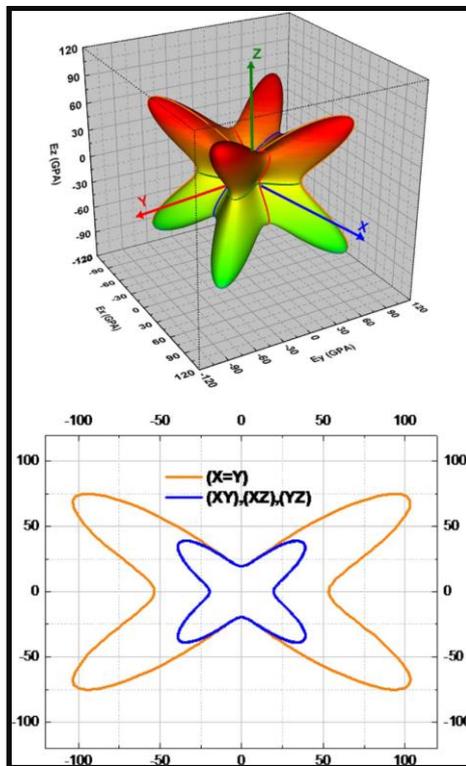


Figure-IV 21: Représentation 3D du module de Young E du composé $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) .

IV. 5. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin

On a calculé le module de cisaillement G_H , le module de Young E , le coefficient de Poisson σ et le rapport de Pugh B/G_H [18] des composés MgS et $Mg_{0.75} MT_{0.25}S$ ($MT = V, Mn, Fe$ et Ni).

En se référant à la valeur du rapport de Pugh B/G_H , on peut classer le composé MgS et les composés $Mg_{0.75} MT_{0.25}S$ ($MT = V, Mn, Fe$ et Ni) parmi les matériaux ductiles puisque leur valeur de B/G_H est supérieure à 1,75.

Les valeurs du coefficient de Poisson σ , affichées dans le tableau IV. 5, sont très proches et varient de 0.29 à 0.33. Frantsevich et ses collaborateurs [19] distinguent la ductilité et la fragilité des matériaux selon la valeur de coefficient de Poisson σ . Ces auteurs considèrent un matériau fragile ou ductile en comparant la valeur du coefficient de Poisson σ avec une valeur critique égale à 0.26. Quand σ est inférieur à 0.26, il est considéré ductile et quand σ est supérieur à 0.26 il est considéré fragile. Pour nos composés, les valeurs de σ sont toutes supérieures à 0.26, ils sont donc tous ductiles. D'après les valeurs de σ et du rapport de Pugh B/G_H , on constate que le composé $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ est le plus ductile.

Les valeurs du module de Young E indiquent que les composés MgS et $Mg_{0.75} MT_{0.25}S$ ($MT = Mn, Fe, Co$ et Ni) sont rigides.

On note également que la valeur de G_H décroît quand on passe de Fe à Co à Ni ; elle est la même dans le binaire et dans le ternaire $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$.

Chapitre IV

Tableau IV 5: Valeurs calculées du module de cisaillement G_H , du module de Young E , du coefficient de Poisson σ , du rapport de Pugh B/G_H et du module de compressibilité B , comparées aux résultats de la littérature.

Composé	G_H	E	σ	B/G_H	B
MgS	26.04	67.88	0.30	2.38	60.23
	35.94 ^[5]	90.59 ^[5]	0.260 ^[5]	1.75 ^[5]	
Mg _{0.75} Mn _{0.25} S	26.04	68.39	0.31	2.31	60.19
Mg _{0.75} Fe _{0.25} S	29.39	76.34	0.29	2.10	61.73
	28.58 ^[5]	74.06 ^[5]	0.295 ^[5]	2.12 ^[5]	
Mg _{0.75} Co _{0.25} S	28.63	74.79	0.30	2.21	63.33
	23.20 ^[5]	61.94 ^[5]	0.335 ^[5]	2.68 ^[5]	
Mg _{0.75} Ni _{0.25} S	24.60	61.29	0.33	2.53	62.33
	19.64 ^[5]	53.06 ^[5]	0.364 ^[5]	3.33 ^[5]	

On a comparé nos valeurs calculées de différentes grandeurs G_H , E , σ , B/G_H avec celles publiées par Tanveer. W et ces collaborateurs [5] obtenues sur les composés MgS, Mg_{0.75}Fe_{0.25}S, Mg_{0.75}Co_{0.25}S et Mg_{0.75}Ni_{0.25}S. On rappelle que le composé Mg_{0.75}Mn_{0.25}S n'a pas du tout été traité par ce groupe.

Si on fait une comparaison de nos valeurs avec celles de Tanveer. W et ces collaborateurs, pour chaque composé, on remarque une concordance pour certaines valeurs et un écart signifiant entre certaines autres.

Pour rappel, le module de compressibilité B est calculé à partir des constantes élastiques (C_{ij}) (voir paragraphe I. 5. 1). Ses valeurs sont en accord avec celles obtenues par l'ajustement avec l'équation de Murnaghan.

Références du chapitre IV

- 1 - Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
- 2 - 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.
- 3 - Okuyama, H., Nakano, K., Miyajima, T., & Akimoto, K. (1992). Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. *Journal of crystal growth*, 117(1), 139-143.
- 4 - Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- 5 - Tanveer, W., Mahmood, Q., Faridi, M. A., Yaseen, M., Ramay, S. M., & Mahmood, A. (2017). Study of Electronic, Mechanical, Magnetic, and Optical Properties of $Mg_{0.75}TM_{0.25}S/Se$ (TM= Fe, Co, Ni): A First Principle Approach. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 1-11.
- 6 - Mahmood, Q., Hassan, M., & Noor, N. A. (2016). Systematic study of room-temperature ferromagnetism and the optical response of $Zn_{1-x}TM_xS/Se$ (TM= Mn, Fe, Co, Ni) ferromagnets: first-principle approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(50), 506001.
- 7 - 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.
- 8 - 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.
- 9 - Kübler, J. (2003). Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets. *Physical Review B*, 67(22), 220403.
- 10 - Alay-e-Abbas, S. M., Wong, K. M., Noor, N. A., Shaukat, A., & Lei, Y. (2012). An ab-initio study of the structural, electronic and magnetic properties of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped BeSe and BeTe. *Solid State Sciences*, 14(10), 1525-1535.

Chapitre IV

- 11 - Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Sohaib, M. U., Abbas, S. G., & Shaukat, A. (2015). Ab initio calculations of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped MgSe and MgTe semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 164-172.
- 12 - Sajjad, M., Zhang, H. X., Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Younas, M., Abid, M., & Shaukat, A. (2014). Theoretical investigation of structural, electronic, and magnetic properties of V-doped MgSe and MgTe semiconductors. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27(10), 2327-2336.
- 13 - Van Vleck, J. H. (1932). Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41(2), 208.
- 14 - Bethe, H. (1929). Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2), 133-208.
- 15 - R.E. Newnham, *Properties of Materials; Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, New York (2005).
- 16 - F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag (2004), First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *J. Catal. Today* 89 343.
- 17 - Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.
- 18 - Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.
- 19 - Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bakuta, S. A. (1982). *Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals (In Russian)*. Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 1982, 288.

Chapitre V

Propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe

Introduction

Plusieurs types de matériaux sont utilisés dans le domaine de la spintronique; parmi eux, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) tels que vus dans les chapitres III et IV. Dans ce chapitre, on s'intéresse à un autre type de matériaux, utilisés aussi dans la spintronique, et qui s'appellent 'alliages demi-Heusler'. On a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de deux alliages demi-Heusler et qui sont CoVTe et RuVTe. Dans la suite de ce chapitre, on présentera les paramètres de calcul, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

V. 1. Méthode de calcul adoptée pour l'étude des alliages CoVTe et RuVTe

Pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages CoVTe et RuVTe, on a utilisé le code WIEN2K [1]. Les structures cristallines de CoVTe et RuVTe sont représentées sur la figure V. 1. On a sélectionné le paramètre R_{MT} $K_{max} = 8$ et les valeurs des R_{MT} sont choisies pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères Muffin-Tin ne chevauchent pas. L'intégration de la zone de Brillouin est effectuée avec $12 \times 12 \times 12$ K points.

Pour les propriétés structurales, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé, PBE-GGA et LDA tandis que pour les propriétés élastiques, on a utilisé uniquement l'approximation WC-GGA. Les propriétés électroniques et magnétiques ont été calculées en s'appuyant sur, l'approximation TB-mBJLDA. Les valeurs des 3 paramètres A, B et e qui donnent le paramètre c sont par défaut fixées à 0.0012, 1.023 et 0.5 Bohr^{1/2} respectivement et le critère de convergence pour l'énergie totale est pris égal à 10^{-4} Ry.

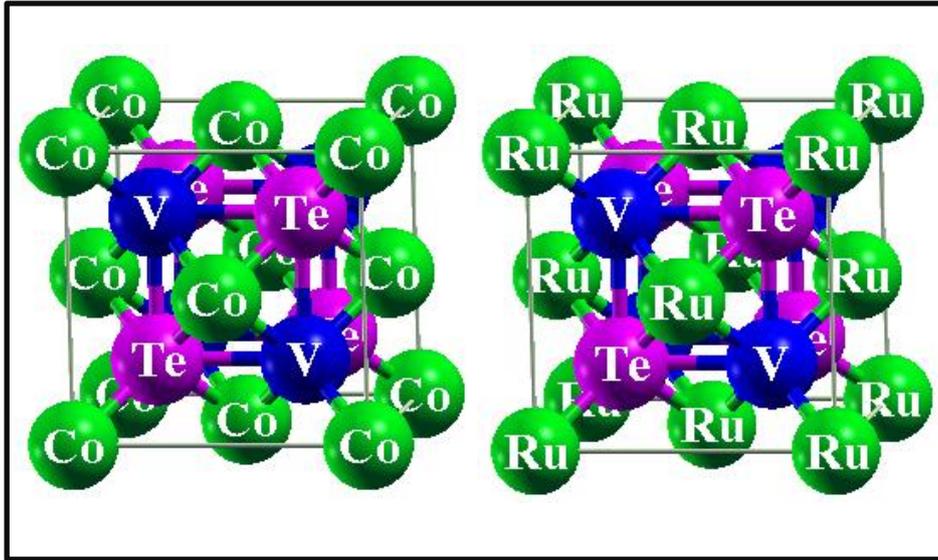


Figure-V 1: Structures cristallines des alliages demi-Heusler : (a) CoVTe et (b) RuVTe.

V. 2. Propriétés structurales

Dans toutes les études ab-initio, on commence par une étape cruciale, à savoir l'optimisation de la structure afin de déterminer les propriétés structurales. En utilisant les approximations WC-GGA, PBE-GGA et LDA, on a calculé la variation de l'énergie totale par rapport au volume de nos alliages dans les deux phases non-magnétiques et ferromagnétiques; ensuite, les valeurs de l'énergie obtenues pour chaque volume sont interpolées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [2].

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de nos alliages demi-Heusler dans les phases ferromagnétique et non magnétique ont été tracées et représentées sur les figures V. 2 et V. 3. De ces figures, il ressort que la phase ferromagnétique est plus stable que la phase non magnétique.

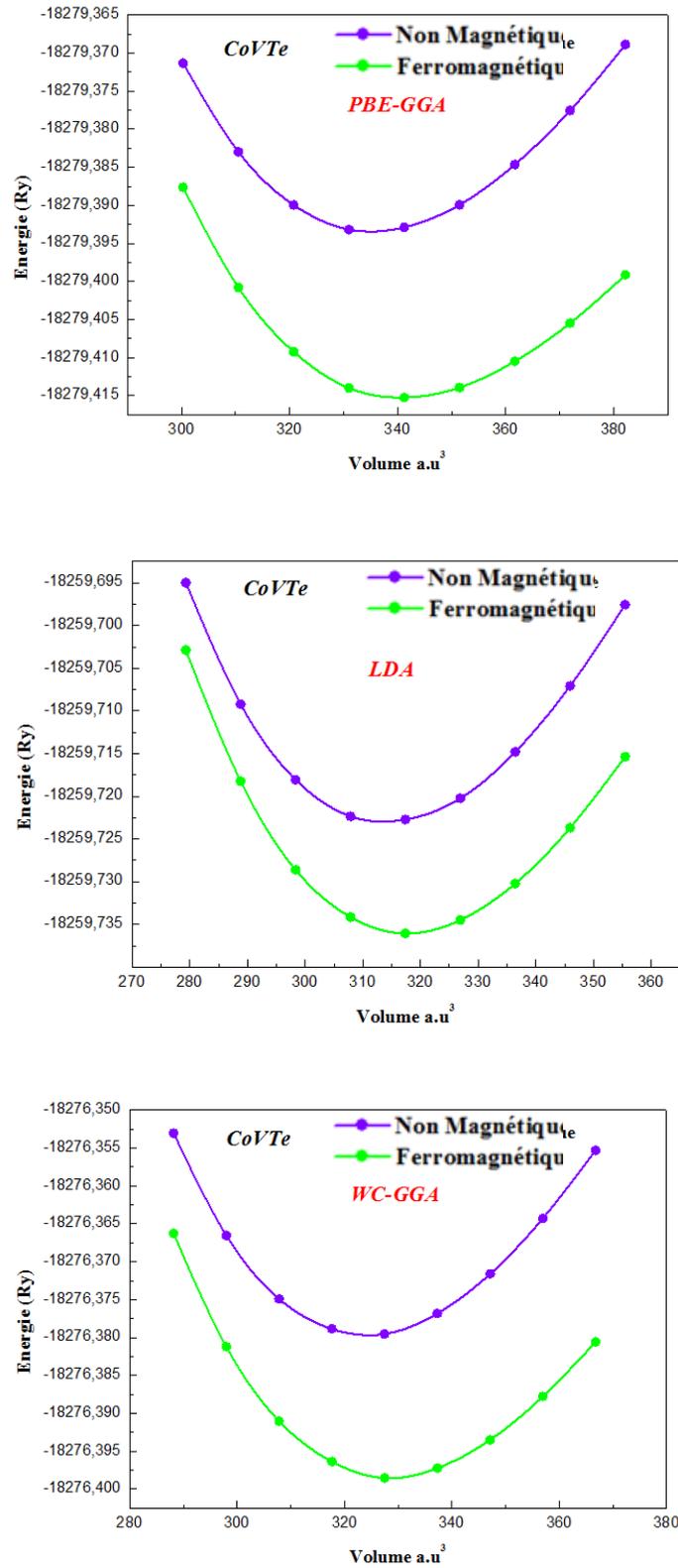


Figure-V 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage demi-Heusler CoVTe dans les phases ferromagnétique et non-magnétique.

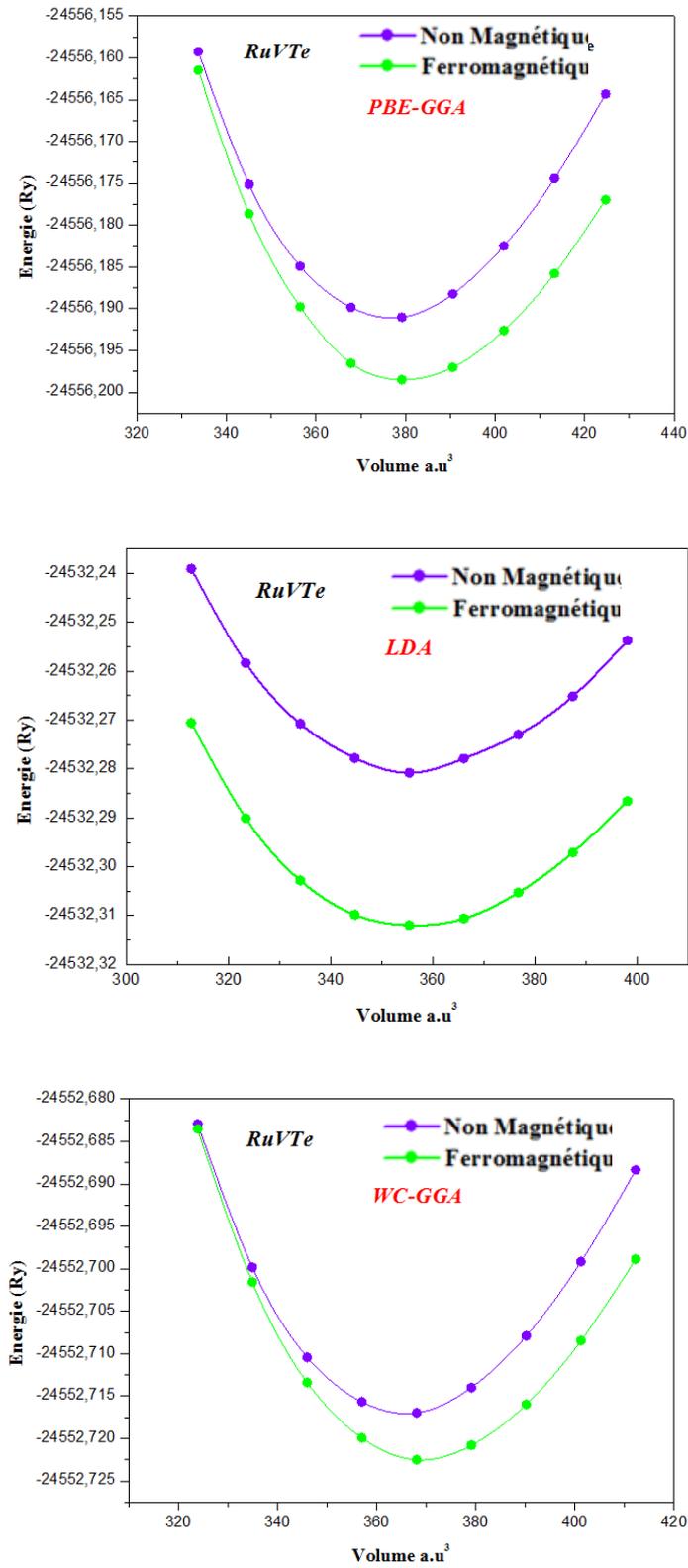


Figure-V 3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage demi-Heusler RuVTe dans les phases ferromagnétique et non-magnétique.

Chapitre V

Dans le tableau V. 1, sont représentées les valeurs du paramètre de réseau (a (Å)) des deux alliages CoVTe et RuVTe, calculées dans la phase ferromagnétique en utilisant les approximations WC-GGA, PBE-GGA et LDA et $((a(\text{LDA}) + a(\text{PBE-GGA})) / 2)$. Ces dernières donnent des valeurs de (a) très proches. Selon ce qu'on lit dans la littérature et selon notre expérience, les approximations LDA et PBE-GGA sous-estime et surestime respectivement le paramètre de réseau; par contre, les valeurs de ce paramètre fournies par l'approximation WC-GGA sont très proches des valeurs expérimentales. Ce résultat nous a motivé à utiliser le paramètre de réseau prédit par l'approximation WC-GGA dans l'étude des autres propriétés. Pour CoVTe, dans la phase ferromagnétique, nos valeurs du paramètre (a) calculées à l'aide de l'approximation PBE-GGA sont en bon accord avec celles trouvées par Shi-Yuan Lin et al [3].

Tableau V 1: Valeurs calculées du paramètre de réseau (a), comparées aux valeurs de la littérature

Paramètre de réseau a (Å)		
Approximation	CoVTe	RuVTe
LDA	5.73	5.95
PBE-GGA	5.87	6.08
WC-GGA	5.79	6.02
$\frac{a^{(\text{LDA})} + a^{(\text{PBE-GGA})}}{2}$	5.80	6.01
Autres travaux	5.88 ^[3]	-

V. 3. Propriétés élastiques

L'absence de résultats des propriétés élastiques des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe nous a motivé à orienter notre recherche dans ce sens. En plus des propriétés élastiques de ces alliages, les propriétés électroniques et magnétiques sont investiguées. Les résultats de nos recherches serviront à orienter des recherches expérimentales futures sur ce type d'alliages.

V. 3. 1. Propriétés élastiques de l'état monocristallin

V. 3. 1. a. Constantes élastiques (C_{ij})

Les alliages CoVTe et RuVTe ont une structure cubique. Pour ce type de symétrie, la connaissance des trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} suffit pour caractériser les alliages. D'après les valeurs du tableau V. 2 et selon les critères de stabilité de Born, on peut dire que les alliages CoVTe et RuVTe sont mécaniquement stables.

On constate que la valeur de C_{11} des deux alliages CoVTe et RuVTe est grande par rapport à celles de C_{12} et C_{44} . L'inégalité $C_{11} > C_{44}$ signifie que ces deux alliages sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement. La valeur du module de cisaillement C_s de l'alliage CoVTe est grande comparée à celle de l'alliage RuVTe, ce qui veut dire que l'alliage CoVTe est plus résistant à la déformation de cisaillement selon le plan (110) que l'alliage RuVTe.

La valeur du facteur d'anisotropie élastique A de l'alliage RuVTe est supérieure à 1. Ce résultat indique que ce dernier est anisotrope et il est plus rigide dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ [4]. Pour l'alliage CoVTe, la valeur de A est égale à 1,09, indiquant sa faible anisotropie par rapport à celle de l'alliage RuVTe hautement anisotrope. Au vu de ces résultats, l'alliage CoVTe peut être considéré presque isotrope.

Tableau V 2: Valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de cisaillement C_s (GPa), du facteur d'anisotropie élastique A et de $[S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44}]$ (GPa) des alliages XVTe ($X = \text{Co}$ et Ru).

Alliage	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_s	A	$[S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44}]$
CoVTe	224.68	113.82	60.75	55.43	1.09	0.00079
RuVTe	222.92	142.21	95.35	40.35	2.36	0.00714

V. 3. 1. b. Anisotropie du module de Young

La dépendance des trois directions de l'espace (3D) du module de Young et de sa projection sur les plans ($x=y$), (xy), (xz) et (yz) des alliages CoVTe et RuVTe est illustrée dans les figures V. 4 et V. 5. La déviation, par rapport à la forme sphérique, est très faible pour l'alliage CoVTe que pour l'alliage RuVTe pour lequel elle s'est montrée forte. Les figures V.4 et V.5 montrent que la valeur du module de Young de l'alliage RuVTe présente un maximum selon les directions $\langle 111 \rangle$ et un minimum selon les directions $\langle 100 \rangle$; par contre, celle de l'alliage CoVTe est presque constante dans toutes les directions, ce qui veut dire qu'on a une anisotropie dans le premier cas et une isotropie presque parfaite dans le deuxième cas.

Par ailleurs, l'alliage RuVTe est plus rigide dans les directions $\langle 111 \rangle$ puisque le signe de $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44})$ est positif.

Afin de mieux voir l'effet directionnel sur le module du Young (E), on procède à une projection de ce dernier sur un plan. Nous avons, pour les deux alliages, projeté (E) sur différents plans ($x=y$, xy , xz et yz) ; les résultats sont illustrés sur la droite des figures V. 4 et V. 5.

Pour l'alliage CoVTe, le résultat de la projection de (E) montre une forme pas tout à fait circulaire ; on a vraisemblablement une ellipse. La projection sur les plans (xy , xz et yz) donne la figure en bleu et la projection sur les plans ($x=y$) donne la figure en orange ; entre les deux figures, l'écart n'est pas trop significatif.

Pour l'alliage RuVTe, la projection de (E) sur les différents plans ($x=y$, xy , xz et yz) donne une figure qui est ni circulaire ni elliptique indiquant une forte anisotropie directionnelle. On obtient pour ce cas deux courbes de mêmes formes mais d'amplitudes présentant des écarts importants. Ces écarts sont observés entre les courbes (bleu) résultant de la projection de (E) sur les plans (xy , xz et yz) et des courbes (orange) résultant de sa projection sur les plans ($x=y$).

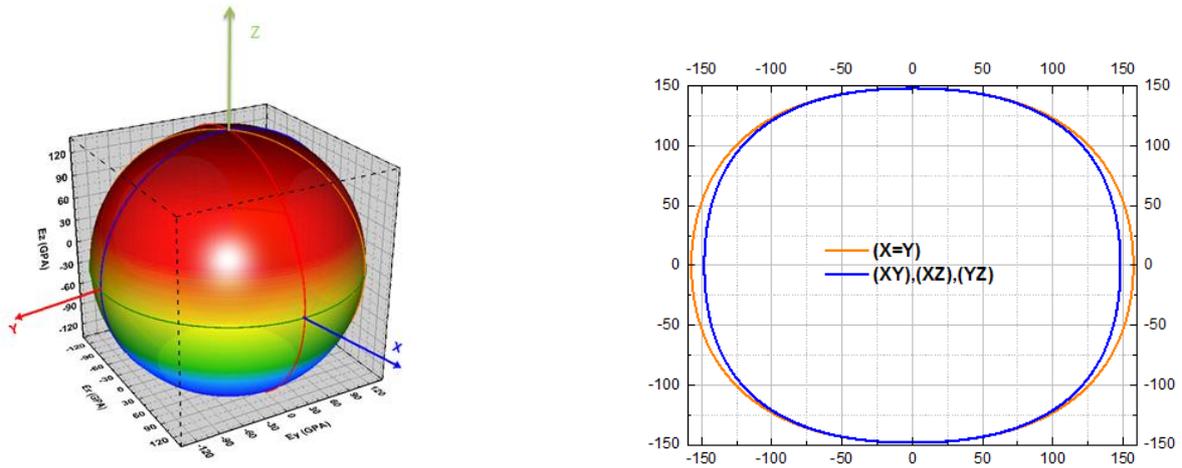


Figure-V 4: Représentation 3D illustrant la dépendance directionnelle du module de Young et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) de l'alliage demi-Heusler CoVTe.

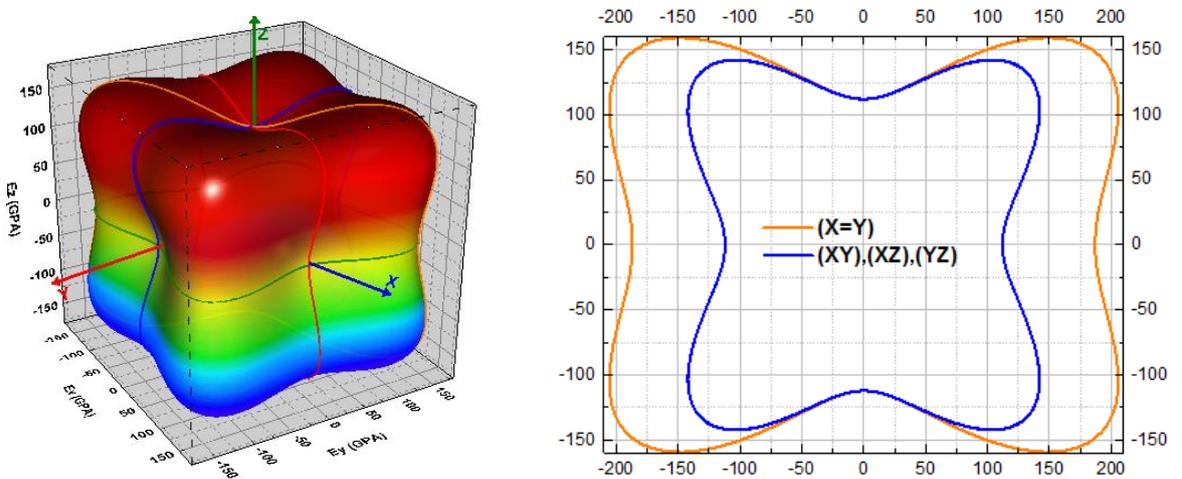


Figure-V 5: Représentation 3D illustrant la dépendance directionnelle du module de Young et de sa projection sur les plans $(x=y)$, (xy) , (xz) et (yz) de l'alliage demi-Heusler RuVTe.

V. 3. 2. Propriétés élastiques de l'état polycristallin

On a calculé le module de cisaillement G_H , le module de Young E , le coefficient de Poisson σ et le rapport de Pugh B/G_H [5] pour les deux alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe. Les valeurs sont rapportées dans le tableau V. 3.

Les valeurs de B/G_H , des deux alliages indiquent que ces derniers sont ductiles ($B/G_H > 1,75$).

Selon la valeur de (σ) , l'alliage est soit ductile, soit fragile. Frantsevich et ses collaborateurs [6], classent les matériaux selon que la valeur de σ est inférieure ou supérieure à 0.26 comme nous l'avons mentionné auparavant. Ces auteurs classent les matériaux comme

Chapitre V

ductiles pour des valeurs de σ inférieures à 0.26 et comme fragiles pour des valeurs de σ supérieures à 0.26 (fragile $> 0.26 >$ ductile). Selon cette règle et compte tenu de nos valeurs de σ et de B/G_H des deux alliages demi-Heusler, on peut conclure que ces derniers sont ductiles.

Du Tableau V 3, on voit que le coefficient de Poisson σ des deux alliages a la même valeur et que les valeurs de B/G_H sont très proches. Pour les autres grandeurs, B , G_H et E , les valeurs sont plus grandes pour l'alliage RuVTe. L'ordre de grandeur du module de Young E , indique que les deux alliages sont rigides.

Tableau V 3: Valeurs calculées du rapport de Pugh B/G_H , du module de compressibilité B (GPa), du module de cisaillement G_H (GPa), du module de Young E (GPa) et du coefficient de Poisson σ des alliages XVTe ($X = \text{Co}$ et Ru).

Composé	B/G_H	B	G_H	E	σ
CoVTe	2.57	150.77	58.56	155.54	0.32
RuVTe	2.50	169.11	67.53	178.79	0.32

V. 4. Propriétés magnétiques

V. 4.1. Moments magnétiques totaux et partiels

Le Tableau V. 4, regroupe les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux calculées en utilisant l'approximation mBJLDA. Les moments magnétiques totaux des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe sont des nombres entiers, ce qui leur confère la caractéristique typique des demi-métaux ferromagnétiques. Ces valeurs sont parfaitement conformes avec la règle de Slater-Pauling (règle de 18), discutée dans le chapitre I et qui stipule que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du nombre des électrons de valence (Z_t).

Chapitre V

Tableau V 4: Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et locaux des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe, comparées aux valeurs de la littérature.

Alliage	Moment Magnétique (μ_B)			
	Total	X	V	Te
CoVTe	2.00	0.145	1.642	- 0.017
	2.00 ^[11]	0.10 ^[11]	1.83 ^[11]	- 0.03 ^[11]
RuVTe	1.00	-0.141	1.021	-0.027

Les valeurs du moment magnétique total listées dans le tableau V 4, calculées dans notre cas avec l'approximation mBJLDA, sont en accord avec les résultats de la littérature [7] concernant l'alliage CoVTe; cependant, un écart est observé entre nos valeurs et celles de la littérature concernant l'alliage RuVTe.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut dire que les approximations mBJLDA et GGA fournissent presque les mêmes résultats concernant le moment magnétique total, et ceci est rencontré dans différents types de matériaux [8], [9] et [10].

Pour rappel, le moment magnétique du vanadium V est plus grand que celui du cobalt (Co) et du ruthénium (Ru), ceci est dû à la forte division d'échange des états d minoritaires de (V), comme on le verra dans la suite.

V. 5. Propriétés électroniques, origine du gap et polarisation en spin

V.5. 1. Structures de bandes électroniques

L'étude des propriétés électroniques est très importante; par exemple, la connaissance de la structure de bande dans les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin aide à situer le type de matériau: métal, isolant, semiconducteur ou demi-métal.

Les structures des bandes des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe sont tracées sur les figures V. 6 et V. 7; elles sont calculées par l'approximation mBJLDA. Les résultats obtenus montrent que, pour les alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe, les structures de bande pour l'orientation down du spin présentent un caractère semiconducteur et les structures de bande pour l'orientation up du spin présentent un caractère métallique. De ces importants résultats, on peut classer les alliages CoVTe et RuVTe comme des demi-métaux.

Chapitre V

Pour ces alliages, le gap demi-métallique (G_{HM}), défini comme étant l'écart entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction, et le gap (E_g) dans le canal spin down, défini comme étant l'écart énergétique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, peuvent être calculés.

Les valeurs calculées de ces deux grandeurs (G_{HM} et E_g) sont regroupées dans le tableau V 5 en présence d'autres valeurs théoriques relevées de la littérature.

Tableau V 5: Valeurs calculées du Gap demi-métallique (G_{HM}) et du gap (E_g) dans la configuration spin down des alliages XVTe ($X = \text{Co}$ et Ru), comparées aux valeurs de la littérature.

Alliage	G_{HM} (eV)	E_g (eV)
CoVTe	0.26	1.13
	0.21 ^[11]	1.05 ^[11]
RuVTe	0.56	1.20

Pour rappel, le gap dans le canal spin down dans les alliages demi-heuslers CoVTe et RuVTe est similaire à celui des alliages demi-heusler dont la structure est C_{1b} ; il est indirect, entre le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X.

La remarque qui mérite d'être évoquée est que l'approximation mBJLDA a donné un gap dans le canal spin down plus important dans l'alliage RuVTe que dans l'alliage CoVTe, ceci peut être expliqué par l'hybridation d-d qui est plus forte entre les états 'd' de Ru et 'd' de V qu'entre les états 'd' de Co et 'd' de V. En effet, une forte hybridation d-d (états d des métaux de transition) conduit à une augmentation du gap demi-métallique G_{HM} dans les alliages demi-Heusler.

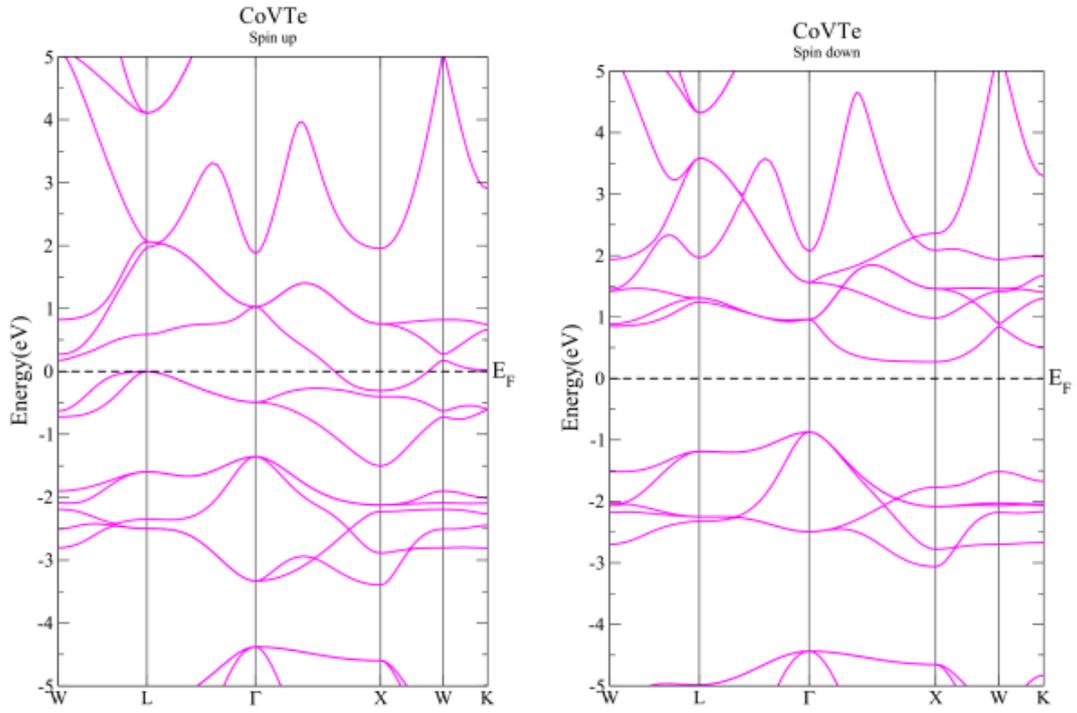


Figure-V 6: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin de l'alliage demi-Heusler CoVTe.

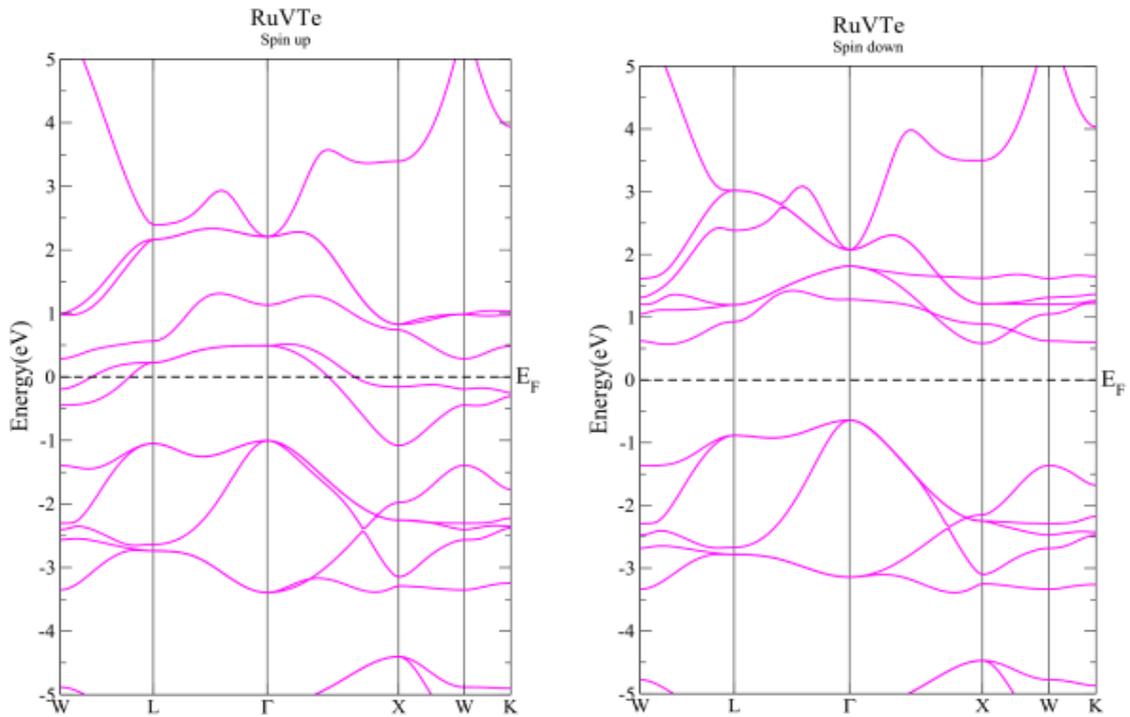


Figure-V 7: Structure de bandes d'énergies polarisées en spin de l'alliage demi-Heusler RuVTe.

V. 5. 2. Densités des états électroniques

Pour décrire la contribution de chaque atome et de chaque orbitale aux structures de bandes électroniques, et pour connaître l'origine du gap, on a besoin de calculer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS.

Les Figures (V. 8, V. 9) et (V. 10, V. 11), montrent les densités des états électroniques des alliages demi-Heusler CoVTe et de RuVTe respectivement; elles sont calculées avec l'approximation mBJLDA. La ligne verticale en rouge indique le niveau de Fermi (E_F).

- Pour l'alliage demi-Heusler CoVTe on remarque ce qui suit :
- Dans le canal spin up, autour du niveau de Fermi $\{\sim -1 \text{ eV} ; \sim 2 \text{ eV}\}$, c'est les états d de V en plus des états d de Co qui dominent cette région; mais la région d'énergie entre $\sim -3 \text{ eV} ; \sim -1 \text{ eV}$, elle est dominée par les états d de Co avec une contribution considérable des états d de V.
 - Dans le canal spin down, le bas de la bande de conduction (B_C) $\{\sim 0,4 \text{ eV} ; \sim 2,33 \text{ eV}\}$ est construit principalement par les états d de V avec une contribution considérable des états d de Co; par contre, le haut de la bande de valence (B_V) est dominé par les états d de Co avec une faible contribution des états d de V.
 - Les états s de Te sont localisés autour de $\{\sim -13 \text{ eV}\}$ pour les deux canaux de spins up et down, mais les états p de Te sont localisés dans l'intervalle d'énergie $\{\sim -8 \text{ eV} ; \sim -4 \text{ eV}\}$, pour les deux canaux de spins up et down.

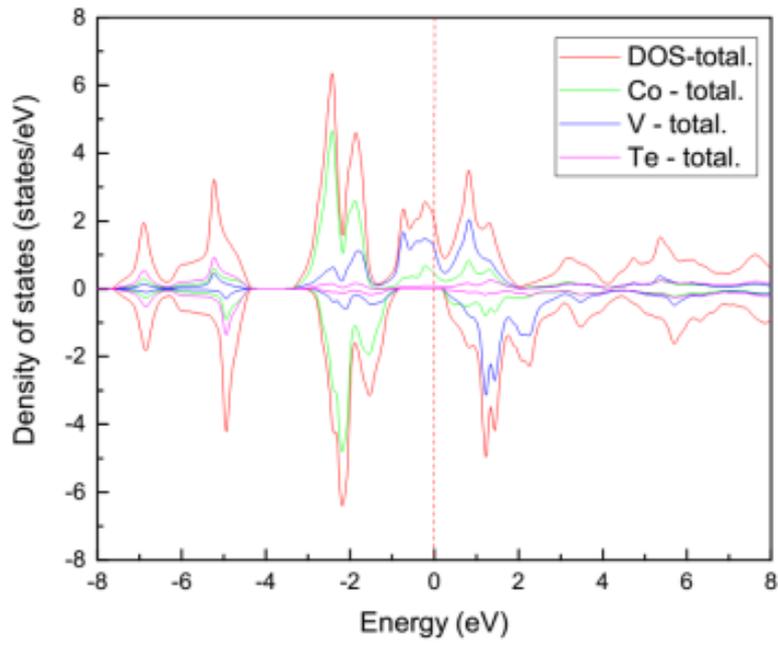


Figure-V 8: Densités d'états totales de l'alliage demi-Heusler CoVTe et des éléments Co, V et Te.

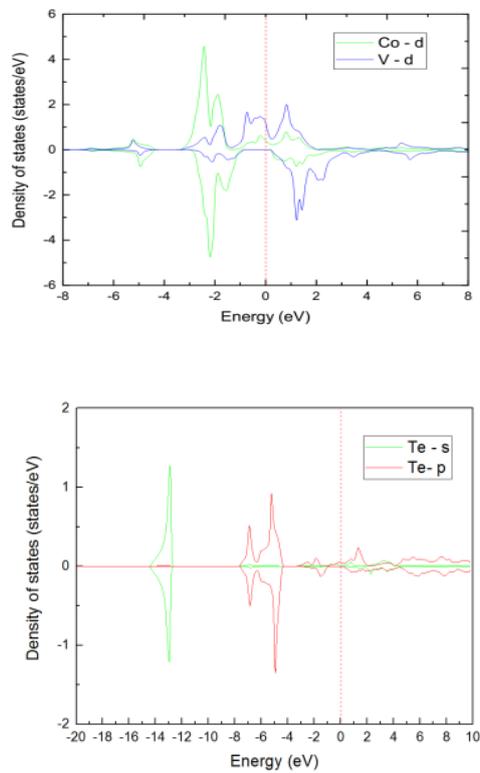


Figure-V 9: Densité d'états partielle de l'alliage demi-Heusler CoVTe.

Chapitre V

- Pour l'alliage demi-Heusler RuVTe, on remarque ce qui suit :
- Dans le canal spin up et autour du niveau de Fermi dans l'intervalle $\{\sim -1 \text{ eV} ; \sim 2.5 \text{ eV}\}$, les états d de V sont dominants avec une forte contribution des états d de Ru. En revanche, dans l'intervalle d'énergie $\{\sim -3.4 \text{ eV} ; \sim -2.2 \text{ eV}\}$ c'est les états d de Ru qui sont dominants avec une faible contribution des états d de V.
 - Dans les deux canaux de spins (up et down), l'intervalle d'énergie $\{\sim -2.2 \text{ eV} ; \sim -1 \text{ eV}\}$ fait apparaître une forte hybridation entre les états d-Ru et d-V.
 - Dans le canal spin down, le bas de la bande de conduction $\{\sim 0.4 \text{ eV} ; \sim 2.33 \text{ eV}\}$ est dominé par les états d-V avec une contribution des états d-Ru.
 - Pour les deux canaux de spin up et down, les états s de Te sont localisés autour de l'énergie $\{\sim -13 \text{ eV}\}$, tandis que les états p de Te, ils sont localisés dans l'intervalle d'énergie $\{\sim -7 \text{ eV} ; \sim -4.1 \text{ eV}\}$.

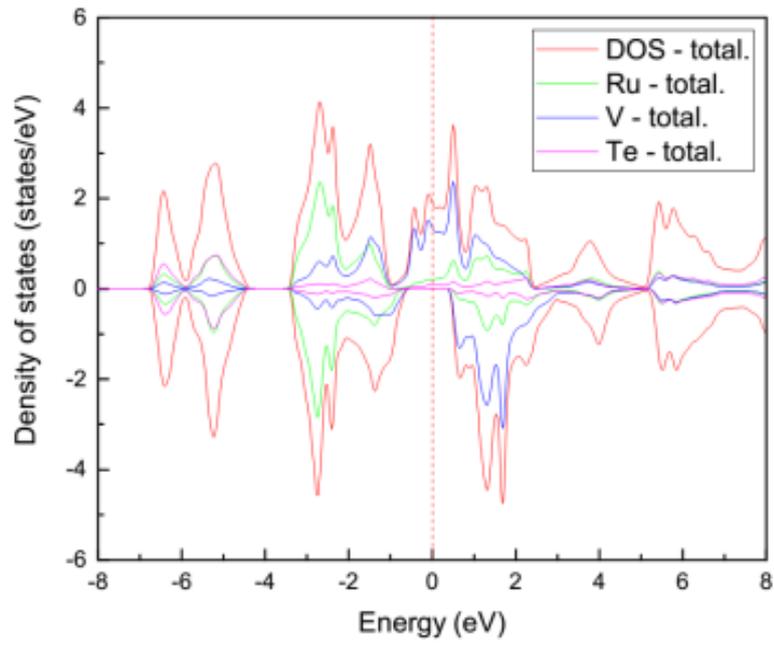


Figure-V 10: Densités d'états totales de l'alliage demi-Heusler RuVTe et des éléments Ru, V et Te.

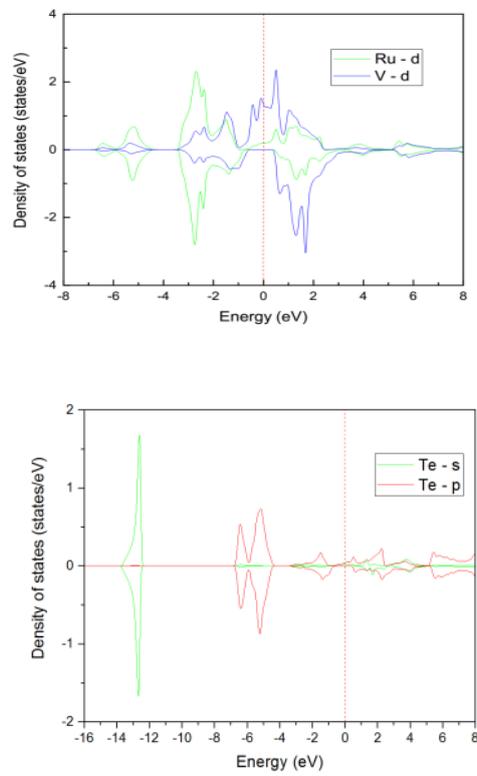


Figure-V 11: Densité d'états partielle de l'alliage demi-Heusler RuVTe.

- Les profils des densités des états des deux alliages demi-heuslers sont très similaires.
- L'hybridation entre les états d de V et d de Ru dans l'alliage demi-Heusler RuVTe est plus forte que celle existant entre les états d de V et d de Co dans le l'alliage demi-Heusler CoVTe.
- Dans les alliages CoVTe et le RuVTe, les densités des états s et p de Te, pour les deux canaux de spin, sont presque symétriques. L'antisymétrie entre les états d de V dans les canaux spin up et de spin down est forte par rapport à celle observée entre les états d de Co et d de Ru dans les alliages CoVTe et RuVTe respectivement.
- D'après les courbes des densités d'états s et p de Te, dans les deux alliages demi-heuslers, on constate que ces états ne sont pas responsables sur l'existence du gap dans le canal spin down; selon la littérature, ils sont très importants pour les propriétés physiques des alliages demi-heuslers et la stabilité de la structure C_{1b} [12].

V. 5. 3. Origine du gap

Dans le canal spin up, les états d majoritaires de V et de Co (Ru) sont énergétiquement proches et forment une bande d commune située dans l'intervalle $\{-3.5 \text{ eV} \sim 2 \text{ eV}\}$ qui traverse le niveau de Fermi E_F et confère à l'alliage le caractère métallique observé dans le canal spin up; par contre, dans le canal spin down, les états d minoritaires de V sont décalés vers les hautes énergies et sont vides, ce qui donne naissance à un gap séparant les états d liants remplis et les états d antiliants vides.

La création de ces états d liants et antiliants est le résultat de la forte hybridation entre les états d des deux métaux de transition. Les états d liants remplis sont localisés sur le site de l'atome de haute valence (Co, Ru) et les états antiliants vides sont localisés sur le site de l'atome de basse valence (V) [13] [14] [15], c'est pour cette raison que le moment magnétique de spin localisé sur le site de V est grand. La Figure V. 12, est une illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down.

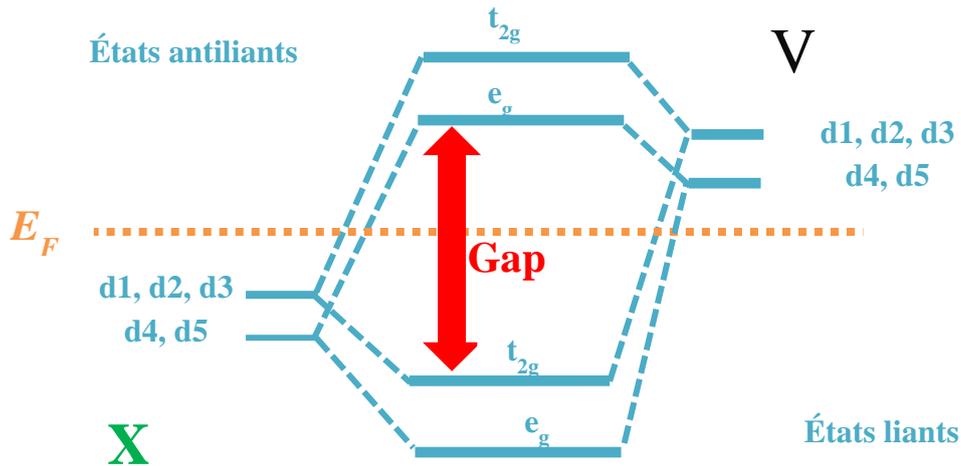


Figure-V 12: Illustration schématique de l'origine du gap dans le canal spin down.

V. 5. 4. Polarisation en spin

Comme il est connu, la polarisation en spin est une propriété très importante et la polarisation en spin élevée est avantageuse pour l'obtention des GMR ou des TMR avec une bonne efficacité.

D'après nos résultats, les alliages demi-heusler CoVTe et RuVTe présentent une polarisation en spin égale à 100% au niveau de Fermi (E_F) puisque, la densité d'état au niveau de Fermi (E_F) est nulle dans le canal spin down ($N^\downarrow(E_F) = 0$) et elle est positive ($N^\uparrow(E_F) > 0$) dans le canal spin up.

Références du chapitre V

- 1 - Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
- 2 - Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244-247.
- 3 - Lin, S. Y., Yang, X. B., & Zhao, Y. J. (2014). First-principle prediction of robust half-metallic Te-based half-Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 119-123.
- 4 - Karki, B. B., Ackland, G. J., & Crain, J. (1997). Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(41), 8579.
- 5 - Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), 823-843.]
- 6 - Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., & Bakuta, S. A. (1982). Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals(In Russian). *Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka*, 1982, 288.
- 7 - Lin, S. Y., Yang, X. B., & Zhao, Y. J. (2014). First-principle prediction of robust half-metallic Te-based half-Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 119-123.
- 8 - Alay-e-Abbas, S. M., Wong, K. M., Noor, N. A., Shaukat, A., & Lei, Y. (2012). An ab-initio study of the structural, electronic and magnetic properties of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped BeSe and BeTe. *Solid State Sciences*, 14(10), 1525-1535.
- 9 - Noor, N. A., Alay-e-Abbas, S. M., Sohaib, M. U., Abbas, S. G., & Shaukat, A. (2015). Ab initio calculations of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped MgSe and MgTe semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 164-172.
- 10 - Khenchoul, S., Guibadj, A., Lagoun, B., Chadli, A., & Maabed, S. (2016). First-Principles Prediction of Structural, Magnetic, Electronic, and Elastic Properties of Full-

Chapitre V

Heusler Compounds Co_2YIn (Y= Ti, V). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(9), 2225-2233.]

11 - Lin, S. Y., Yang, X. B., & Zhao, Y. J. (2014). First-principle prediction of robust half-metallic Te-based half-Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 119-123.

12 - Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(13), 134428.

13 - Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(13), 134428.

14 - Galanakis, I., Dederichs, P. H., & Papanikolaou, N. (2002). Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17), 174429.

15 - Plogmann, S., Schlathölter, T., Braun, J., Neumann, M., Yarmoshenko, Y. M., Yablonskikh, M. V., ... & Ślebarski, A. (1999). Local moments in Mn-based Heusler alloys and their electronic structures. *Physical Review B*, 60(9), 6428.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre recherche consiste à chercher de nouveaux matériaux regroupant à la fois les propriétés ferromagnétiques et les propriétés semiconductrices. Notre contribution à l'investigation de ce type de matériaux, a concerné, les DMS et les alliages demi-Heusler. L'investigation des différentes propriétés de ces matériaux a été faite en utilisant la méthode FP-LAPW+lo, implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Mg_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1). Notre but était de voir l'influence du dopant Cr sur les différentes propriétés du binaire MgS. L'étude des propriétés structurales a montré que ces matériaux étaient plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase non-magnétique et que l'augmentation de la concentration du Chrom (Cr) a conduit à une diminution de paramètre de réseau accompagné par une augmentation de la dureté. Pour toutes les concentrations choisies, les DMS $Mg_{1-x}Cr_xS$ présentent un moment magnétique total égal à $4 \mu_B$ et un caractère demi-métallique ferromagnétique dû à la forte hybridation p-d. D'après les valeurs positive et négative obtenues des constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ respectivement, on a constaté qu'entre la bande de conduction de MgS et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est ferromagnétique; par contre, entre la bande de valence de MgS et les états 3d de Cr le couplage d'échange est antiferromagnétique.

L'étude des propriétés structurales des DMS suscités a été suivie par l'étude des propriétés du binaire MgS dopés aux métaux de transition (Mn, Fe, Co et Ni) où la concentration du dopant a été fixée à 0.25 %. L'étude des propriétés structurales et élastiques des composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$, dans les deux phases ferromagnétique et non-magnétique, a montré que ces composés étaient plus stables dans la phase ferromagnétique. Les valeurs du module de compressibilité (B) augmentent tandis que la valeur du paramètre du réseau diminue quand on passe du binaire MgS aux alliages $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ en respectant cet ordre de présentation. Ceci est interprété par l'augmentation de l'interaction électrostatique entre les électrons dans la même orbitale. Ces résultats ont montré que le MgS et les composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}S$ (MT = Mn, Fe, Co et Ni) sont mécaniquement stables, plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement, très anisotropes et sont

Conclusion générale

plus rigides dans les directions diagonales $\langle 111 \rangle$ et que leurs comportements mécaniques sont différents et dépendent des directions d'application de la contrainte. Ils peuvent être classés parmi les composés ductiles, considérablement rigides. L'étude des propriétés électronique et magnétique des composés $Mg_{0.75}MT_{0.25}$, a montré que les trois composés, $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ présentent un comportement demi-métallique, où $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ sont semiconducteurs dans le canal spin up et métallique dans le canal spin down, contrairement à $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, qui est métallique dans le canal spin up et semiconducteur dans le canal spin down. Quant au composé, $Mg_{0.75}Co_{0.25}S$ il est métallique dans les deux canaux de spin up et down. Les moments magnétiques totaux par atome de métal de transition en magnéton de Bohr (μ_B) sont des nombres entiers, égaux respectivement à 5, 4 et 3 pour les trois composés $Mg_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Mg_{0.75}Fe_{0.25}S$ et $Mg_{0.75}Ni_{0.25}S$ qui sont des demi-métaux ferromagnétiques avec une polarisation en spin égale à 100%. En fin, les moments magnétiques locaux des éléments Mg, MT (MT = Mn, Fe, Co, Ni) et de S sont parallèles dans ces composés.

Concernant les demi-Heusler CoVTe et RuVTe, les valeurs du paramètre de réseau (a), calculées avec l'approximation WC-GGA, sont approximativement égales aux valeurs fournies par l'approximation $(a(LDA) + a(PBE-GGA) / 2)$. Ce résultat permet de considérer qu'ils peuvent être très proches des valeurs expérimentales, pour cette raison, ils ont été utilisés dans l'étude des autres propriétés. Les résultats de l'étude structurale des alliages demi-Heusler CoVTe et RuVTe ont montré que ces derniers sont plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase non-magnétique. L'étude des propriétés élastiques a montré que tous les alliages demi-Heusler sont mécaniquement stables, ductiles, rigides et plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement; elle a montré également que l'alliage CoVTe est plus résistant à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) que RuVTe. Selon la valeur du facteur d'anisotropie élastique A, l'alliage RuVTe est hautement anisotrope contrairement à CoVTe qui est presque isotrope. Le module de Young de CoVTe est presque isotrope, contrairement à celui de RuVTe qui est anisotrope; ce dernier est le plus rigide dans la direction $\langle 111 \rangle$ et moins rigide dans la direction $\langle 100 \rangle$. Les résultats des propriétés électroniques ont révélé que, CoVTe et RuVTe sont des demi-métaux ferromagnétiques et que leurs moments magnétiques totaux sont égaux à $2 \mu_B$ et $1 \mu_B$, respectivement; ces valeurs sont en excellent accord avec la règle de Slater-Pauling. Le gap pour les spins minoritaires est dû à l'hybridation entre les états d des atomes Co (Ru) et V dans chaque alliage demi-Heusler.

Conclusion générale

Enfin, les composés $\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1), $\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{S}$, $\text{Mg}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}$, CoVTe et RuVTe et à cause de leur demi-métallicité peuvent être considérés comme de bons candidats pour des applications dans les dispositifs spintroniques.

Perspectives

En perspectives, on compte calculer la température de curie de nos semiconducteurs magnétiques dilués et alliages demi-Heusler, comme on compte reprendre les calculs, sur ces matériaux sous forme de couches mince pour voir si la demi-métallicité reste préservée.