

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de physique

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

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

Présentée par

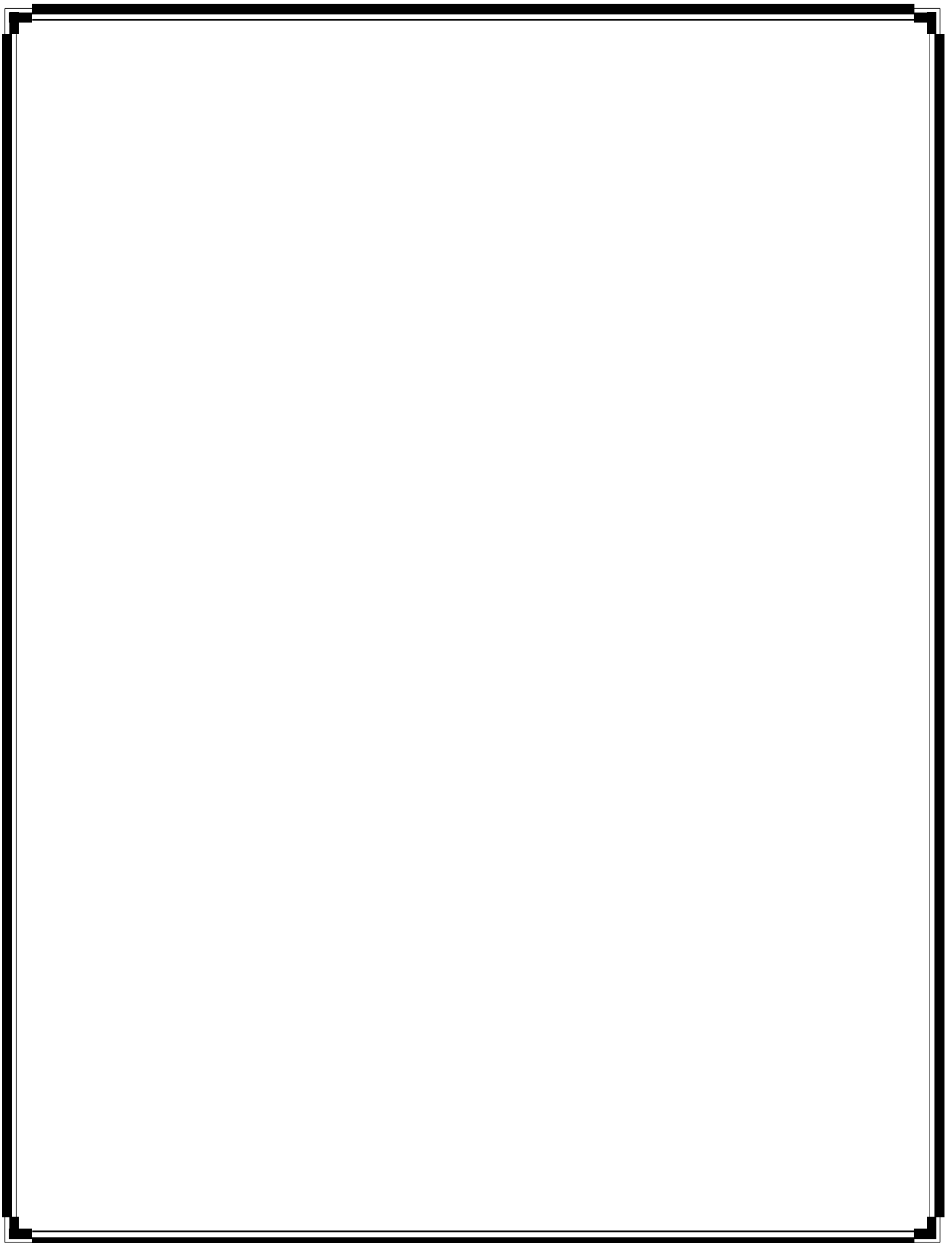
Nesrine HAMIDANE

Intitulée

*Etude des propriétés physiques de quelques semi-conducteurs
magnétiques dilués*

Soutenue le : 25/03/2021 Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Bouhdjer Lazhar	MCA	Uni. de Bouira	Président
Baddari Kamel	Professeur	Uni. de M'sila	Rapporteur
Baaziz Hakim	Professeur	Uni. de M'sila	Co-Rapporteur
Djaballah Yassine	Professeur	Uni. de Batna 1	Examineur
Madi Djamel	Professeur	Uni. de Bouira	Examineur
Charifi Zoulikha	Professeur	Uni. de M'sila	Invité



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Du profond de mon cœur, Je dédie cette thèse en signe de reconnaissance à tous celui qui a sacrifié pour que ce travail soit possible :

À ma mère pour tout son sacrifice et tout ce qu'elle m'a donné

À mes frères et mes sœurs

*À toute la famille **HAMIDANE** sans exception.*

À toutes mes amies et spécialement mon amie la plus chère

À tous ceux que j'aime.

HAMIDANE NESRINE



Remerciements

Un grand merci au bon Dieu qui est toujours présent avec nous de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Je voudrais exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à mon cher encadreur monsieur **Kamel Baddari** professeur à l'université de M'sila, pour la confiance qu'il m'a accordée et ses encouragements et multiples conseils qui m'ont donné envie de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. J'ai été largement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce période.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à mon co-encadreur **Baaziz Hakim**, professeur à l'université de M'sila. J'aimerais remercier Pr. Baaziz pour sa patience, son soutien constant et son aide, sa confiance en moi et à mon travail, son esprit ouvert et son intérêt pour les idées nouvelles. De plus, je voudrais le remercier pour sa générosité en partageant ses idées (aussi pour les futurs projets) et pour tout le temps qu'il a toujours donné pour discuter de mon travail et de mes progrès. Je me considère chanceux à voir eue l'opportunité de travailler avec vous tout ce temps. J'ai été sincèrement honoré de vous rencontrer et de travailler avec vous.*

*Je remercie vivement Monsieur **Bouhdjer Lazhar** maître de conférences à l'université de Bouira d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci à Monsieur **Djaballah Yassine** Professeur à l'université de Batna 1 et Monsieur **Madi Djamel** Professeur à l'université de Bouira d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je suis également très honoré et très heureux de remercier madame **Charifi Zoulikha**, Professeur à l'université de M'sila pour ses précieuses aides, pour ses conseils et ses encouragements.*

*Mes grands remerciements vont à ma sœur **Hamidane Ouafa**, Doctorante à l'université de Guelma pour ses précieuses aides le long de la préparation de ma thèse. Je la remercie également pour sa disponibilité permanente et pour les conseils scientifiques qui m'ont été d'un grand secours.*

Je tiens aussi à remercier tous les chercheurs permanents et doctorants du Laboratoire Physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

Je tiens à adresser tous mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis, ainsi qu'à tous les professeurs de département du physique, Sans oublier ceux qui ont aidé de près ou de loin à rendre cette étude possible.

À tous encore Merci

Résumé

Dans le présent travail, nous donnons les résultats obtenus à partir des recherches réalisées avec une méthode de premier principe (ab initio) dite méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés structurales étudiées des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) montrent explicitement que ces derniers sont tous stables dans la phase ferromagnétique (FM). Les résultats obtenus de la recherche structurale des différents alliages binaires ont montré que les estimations des paramètres de réseau fournies par l'approximation GGA peuvent être les plus proches aux valeurs expérimentales. L'étude a révélé une prédiction importante sur les alliages ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0,25, 0,50, 0,75$) et $\text{Sr}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) a montré que ces alliages ont un caractère de ferromagnétisme demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi, tandis que $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) ont une nature presque semi-conductrice. Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux de tous les alliages sont des entiers ; $5\mu_B$ pour les alliages dopés au (Mn) et $4\mu_B$ pour les alliages dopés au (Cr) et $2\mu_B$ pour les alliages dopés au (Ti). Nous avons constaté que l'origine du ferromagnétisme dans le DMS que nous avons étudié ici est due à l'hybridation p-d. De plus, nous avons déterminé les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour mettre en évidence la nature du couplage dans les alliages. Les propriétés thermodynamiques à température ambiante ont été prédites avec succès par le modèle quasi-harmonique de Debye pour $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$). Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale de l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques tels que les capacités thermiques, le coefficient de dilatation thermique et la température de Debye. Les propriétés optiques de $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) sont décrites en calculant les coefficients d'absorption, la fonction diélectrique ainsi qu'une partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Abstract

In the present work, we give the results obtained from research carried out with a method of first principle (ab initio) called the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method implemented by the Wien2k code and within the framework of the density functional theory (DFT). The structural properties studied for the diluted magnetic semiconductors $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) show explicitly that they are all stable in the ferromagnetic (FM) phase. The results obtained of the structural research of the different binary compounds presented that the estimation of the network parameters provided by the GGA approximation could be the closest to the experimental values. The study revealed important prediction about the ternary alloys $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) and $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ and Te) showed that these alloys have half-metallic ferromagnetism character with 100 % magnetic spin polarization at Fermi level, while $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ have an almost semiconducting nature. The calculated values of the total magnetic moments of all the alloys are integers $5\mu_B$ for the alloys based on Mn, $4\mu_B$ for the compounds based Cr and $2\mu_B$ for the compounds based Ti. Moreover, we found that the origin of ferromagnetism in the DMS that we studied here is due to p-d hybridization. Also, we determined the exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ to confirm the effects of the splitting exchange. The thermodynamic properties at ambient temperature were successfully predicted by Debye's quasi-harmonic model for $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50$ and 0.75). This study allowed us to have an overall idea of the effect of temperature and of the pressure on certain macroscopic parameters such as the thermal capacities, the coefficient of thermal expansion and the temperature of Debye. The optical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50$ and 0.75), are described by calculating the absorption coefficients, dielectric function along with real and imaginary part of the dielectric function.

الملخص

في العمل الحالي، نعطي النتائج التي تم الحصول عليها من البحث الذي تم إجراؤه باستخدام طريقة مبدأ أول (ab initio) تسمى طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW المنفذة بواسطة كود Wien2k وفي إطار نظرية كثافة الدالة (DFT). تظهر الخصائص الهيكلية التي تمت دراستها لا شباه الموصلات المغناطيسية المخففة $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ، $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ و $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{X}$ (X= S, Se, Te) أن كلها مستقرة في الطور المغناطيسي (FM). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من البحث الهيكلية للمركبات المختلفة أن تقدير معاملات الشبكة التي يوفرها تقريب GGA يمكن أن يكون الأقرب إلى القيم التجريبية. كشفت الدراسة عن تنبؤ مهم حول المركبات الثلاثية $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ و $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{X}$ (X= S, Se, Te) بأن لها طبيعة مغناطيسية نصف معدنية مع استقطاب سبين يساوي 100 % على مستوى فيرمي ، بينما $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ كان لها طبيعة شبه موصلة. قيم العزوم المغناطيسية الكلية التي تم حسابها لكل المركبات هي اعداد صحيح $5\mu_B$ للمركبات القائمة على Mn و $4\mu_B$ للمركبات القائمة على Cr و $2\mu_B$ للمركبات القائمة على Ti). علاوة على ذلك، وجدنا أن أصل الفيرومغناطيسي في DMS التي درسناها هنا يرجع إلى تهجين p-d. أيضاً، حددنا ثوابت التبادل $N_{0\alpha}$ و $N_{0\beta}$ لتأكيد آثار التبادل المقسم. تم التنبؤ بنجاح بالخصائص الديناميكية الحرارية في درجة الحرارة المحيطة بواسطة نموذج Debye شبه التوافقي لمركبات $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. سمحت لنا هذه الدراسة بأن يكون لدينا فكرة عامة عن تأثير درجة الحرارة والضغط على السعات الحرارية، معامل التمدد الحراري ودرجة حرارة Debye. تم وصف الخواص البصرية لـ $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ بحساب معاملات الامتصاص ، وظيفة العزل الكهربائي إلى جانب جزء حقيقي وتخيلي من وظيفة العزل الكهربائي.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Références.....	04

Chapitre I : Généralisés sur les semi-conducteurs magnétiques dilués pour la Spintronique

I.1 L'électronique de spin	05
I.1.1 Introduction.....	05
I.1.2 La magnétorésistance géante.....	06
I.1.3 La magnétorésistance Tunnel.....	07
I.1.4 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)	09
I.1.5 Demi métauxferromagnétiques.....	10
I.2 Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique.....	12
I.2.1 Spin-FET.....	12
I.2.2 Spin-LED.....	13
I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)	14
I.3.1 Définition.....	14
I.3.2 Les différents groupes de DMS.....	16
➤ Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI	16
➤ Les DMS à base des semiconducteurs IV	16
➤ Les DMS à base des semiconducteurs III-V	17
➤ Les DMS à base des semiconducteurs II-VI.....	18
I.4 Les interactions entre les porteurs localisés et délocalisés dans les DMS.....	18
I.5 Etat de l'art sur les DMSs II_A-VI_B et motivation de la thèse.....	19
I.6 Généralités sur les matériaux étudiés.....	21
I.6.1 Pour quoi les Strontium chalcogenides SrX ($X = S, Se$ et Te) de la famille II_A-VI_B	21
I.6.2 Pour quoi le $CaSe$ de la famille II_A-VI_B	21
I.6.3 La structure cristalline.....	22
I.6.4 Première zone de Brillouin	22

➤	Les points de haute symétrie.....	23
➤	Les lignes de haute symétrie.....	24
	Références de Chapitre I.....	25

Chapitre II : Introduction aux méthodes de premier principe

II.1	Introduction	30
II.2.	Equation de Schrödinger.....	30
II.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	32
II.2.1	Approximation de Hartree.....	33
II.2.3	Approximation d'Hartree-Fock.....	33
II.3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
II.3.1.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	35
II.3.2.	Equation de Kohn Sham.....	37
II.3.3.	La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	40
II.4.	Approximation utilisées en DFT.....	40
II.4.1.	L'approximation de la densité locale (LDA)	40
II.4.2.	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	41
II.4.3.	Approach mBJ (modified Becke Johnson)	42
II.5.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW	43
II.5.1.	Introduction.....	43
II.5.2.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	44
II.6.	Les inconvénients de la méthode (APW)	47
II.7.	Principe de la méthode (FP-LAPW)	47
II.8.	La Méthode (LAPW+LO)	48
II.9.	La Méthode (APW+LO)	49
II.10.	Code Wien2k.....	50
	Références de Chapitre II.....	53

Chapitre III : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$

III.1. Etude du binaire CaSe.....	55
III.1.1 Détails de calculs.....	55
III.1.2 Tests de convergence.....	56
III.1.2.1 Choix du nombre de nk	57
III.1.2.2 Choix de paramètre GMAX.....	58
III.1.3 Propriétés structurales.....	58
III.1.4 Propriétés électroniques.....	61
III.1.4.1 Structure de bandes.....	61
III.1.4.2 Densité d'états électronique (DOS)	63
III.1.5 Conclusion.....	65
III.2. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$	65
III.2.1 Détail de calcul.....	65
III.2.2 Propriétés structurales.....	66
III.2.3 Propriétés électroniques.....	69
III.2.3.1 Structures de bandes d'énergie.....	69
III.2.3.2 densité d'état électronique (DOS)	74
III.2.4 Propriétés magnétiques.....	82
III.2.4.1 Moments magnétiques totaux et locaux.....	82
III.2.4.2 Constantes d'échange.....	83
Références du chapitre III	86

Chapitre IV : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$

IV.1. Détails de calculs.....	87
IV.2. Etude du binaire SrS.....	88
IV.2.1. Les propriétés structurales	88
IV.2.2. Les propriétés électroniques.....	89
IV.2.2.1 La structure de band.....	89
IV.2.2.2 Densité d'états électronique (DOS)	91
IV.3. Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75)	93

IV.3.1 Introduction.....	93
IV.3.2. Propriétés structurales.....	93
IV.3.2.1. Etude de la stabilité des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75).....	93
IV.3.2.2. Détermination des paramètres structuraux des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$	95
IV.3.3 Propriétés électroniques.....	97
IV.3.3.1 Structures de bandes électroniques.....	97
IV.3.3.2 densité d'état électronique (DOS)	101
IV.3.4. Propriétés magnétiques.....	106
IV.3.4.1 Moments magnétiques totaux et locaux	106
IV.3.4.2 Constantes d'échange.....	107
IV.3.5. Propriétés thermodynamique.....	108
IV.3.5.1 La capacité calorifique à volume constant C_v	109
IV.3.5.2 Coefficients de dilatation thermique α	111
IV.3.5.3 Température de Debye T_D	113
IV.3.6. Propriétés optiques.....	115
IV.3.6.1 Rappel théorique.....	116
IV.3.6.1.1 Calcul de la réponse d'un système à une excitation électrique.....	116
IV.3.6.1.2. Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k.....	119
IV.3.6.1.3. Résultats et discussions.....	120
IV.3.6.1.3. a .La partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	121
IV.3.6.1.3. b Coefficient d'extinction.....	122
IV.3.6.1.3. c Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction...	123
IV.3.6.1.3. d Le coefficient d'absorption	124
Références du chapitre IV.....	127

Chapitre V : Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$)

V.1 Méthode de calcul adoptée pour les alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$)	129
V.2. Les propriétés structurales.....	130
V.3. Propriétés électroniques.....	133
V.3.1 Structures de bandes d'énergie	134
V.3.2 densité d'état électronique (DOS)	139

V.4. Propriétés magnétiques.....	146
V.4.1. Moments magnétiques totaux et locaux	146
V.4.2. Constantes d'échange.....	148
Références du chapitre V.....	150
Conclusion générale.....	151

Introduction générale

Introduction générale

La réalisation de nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques et magnétiques est un enjeu majeur dans les technologies de l'information modernes. L'un des meilleurs exemples que l'on peut citer est la création de nouveaux composants électroniques destinés à la spintronique [1]. Cette nouvelle direction de la physique, qui pourrait déclencher la prochaine révolution dans le monde de l'électronique moderne, occupe une place prépondérante dans la société contemporaine et ses multiples usages ont un impact considérable sur notre quotidien.

Avant l'apparition de la spintronique, l'influence du spin d'électron a complètement été négligé dans l'électronique traditionnelle qui repose sur les propriétés de charge des porteurs.

L'électronique de spin ou spintronique est une nouvelle discipline de la physique qui permet d'exploiter la possibilité quantique du spin de l'électron et qui s'intéresse plus spécialement au transport de courant de spin dans les structures solides pour créer de nouvelles fonctionnalités. La date de naissance symbolique de l'électronique de spin est souvent fixée en 1988 [2], année de publication de la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grünberg en Allemagne et couronnée par le prix noble de la physique en 2007. Ce phénomène permettant de nombreuses applications dans le domaine du stockage des données. Ses applications les plus importantes sont : l'utilisation de GMR à la lecture des disques durs, les vannes de spin et les jonctions magnétiques à tunnel (JTM) [3].

La spintronique a permis de donner naissance à plusieurs applications allant des disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) tout en passant par des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire tel que le transistor de spin, le transistor de spin, la spin-LED ou la logique magnétique reprogrammable [1] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la microélectronique. [4].

Aujourd'hui, la spintronique est à la recherche d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui comblent le fossé entre les aimants ferromagnétiques et les semi-conducteurs afin de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs pratiques.

Parmi les matériaux utilisés au début de cette technologie, on trouve les semi-conducteurs magnétiques dilués ou « **Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)** » [5] et beaucoup plus les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques « **Half Metallic Ferromagnetic (HMF)** » [6] [7]. Ils sont caractérisés par un double comportement selon les deux types spins up ou down (c'est-à-dire un comportement métallique dans un sens de spin et semi-conducteur ou isolant pour l'autre sens de spin). Ces matériaux sont les principaux candidats au développement de nouvelles technologies de

dispositifs de spintronique, car ils montrent la stabilité du ferromagnétisme à des températures supérieures à la température ambiante.

Les premières études sur le HMF ont été réalisées sur les alliages demi Heusler NiMnSb et PtMnSb [6]. Après cela, de nombreuses équipes de recherche ont confirmé expérimentalement et théoriquement l'existence de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de structure de bande comme les alliages full-Heusler Co_2MnSi [8], les alliages de pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [9], double pérovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [10]. Ces HMF contiennent généralement un élément magnétique où le magnétisme était dû à l'implication des orbitales « d » partiellement remplies.

Quelques années plus tard, la demi-métallicité ferromagnétique a été aussi observée dans des matériaux semi-conducteurs binaires dopés avec des impuretés magnétiques, telles que ZnS dopé Cr [11], CaS dopé V [12], CdSe dopé Fe et Co [13], BeS dopé Cr [14], ZnS dopé Fe [15], BaS dopé V [16], BeSe dopé Cr [17], CdS dopé Co et V [18], et BaSe dopé Cr [19].

En raison de l'effet important de l'atome magnétique dans le semi-conducteur, des études approfondies continuent dans ce domaine, elles ont comme objectif la magnétisation de matériaux semi-conducteurs afin de réaliser de nouveaux dispositifs intégrés avec des qualités exceptionnelles, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte.

La caractérisation de ce type de matériaux, à travers la connaissance de leurs propriétés fondamentales, se doit aux calculs « ab-initio » basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et dont le principe consiste à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger en utilisant les équations de Kohn-Sham associées. La DFT est spécifiquement intéressante pour simplifier des problèmes quantiques à N corps à un problème à un corps. Ses applications sont innombrables comme les structures de bandes en physique du solide, les propriétés magnétiques de certains alliages et les énergies de liaison moléculaires en chimie.

Grâce aux méthodes de calcul « **ab-initio** », les propriétés de nombreux solides devenaient mesurables. C'est pourquoi, ce type de calcul est devenu aujourd'hui très populaire dans le monde scientifique. En général, les méthodes de calcul ab-initio, basées sur la simulation numérique peuvent être les yeux des expérimentateurs, les aidant à accéder à des informations qui ne seraient pas disponibles autrement et à interpréter les résultats expérimentaux. De plus, la simulation donne des informations précieuses sur l'évolution d'un système de façon plus rapide ou moins coûteuse que les moyens d'essai.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et porte sur la prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques pour l'électronique de spin. D'après nos connaissances et selon les études disponibles dans la littérature, il n'existe aucune étude expérimentale ou théorique

effectuée sur les propriétés magnétiques et électroniques sur les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), nous présentons une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques de ces alliages ternaires dans la phase rock-salt (RS) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [20] et implémentée dans le code WIEN2K. Le contenu de cette thèse, en plus d'une introduction et d'une conclusion générale, est composé de cinq chapitres principaux.

- Chapitre I. Ce chapitre est consacré à la présentation du contexte scientifique où un aperçu des aspects fondamentaux de la spintronique avec les semi-conducteurs est fourni avec une attention particulière au ferromagnétisme dans les matériaux DMSs. Puis, un état de l'art sur les DMSs, à base de semi-conducteurs II-VI, est proposé pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de notre travail de recherche.
- Chapitre II. Nous exposons un aperçu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) suivi par une explication détaillée du code Wien2k.

Chacun des chapitres III, IV et V comporte les paramètres de calcul, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations :

- Chapitre III. Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).
- Chapitre IV. Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques, magnétiques, thermodynamiques et optiques des alliages ternaires $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).
- Chapitre V. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'influence du changement du dopant (Ti) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures de strontium SrX ($\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). La concentration du dopant est alors déterminée à 25 %.

Et enfin, nous achèverons cette thèse par une conclusion générale qui comporte une synthèse générale des travaux que nous avons menés ainsi qu'un récapitulatif des principaux résultats obtenus concernant les différents composés DMS.

References:

- [1] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Journal of Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004).
- [2] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Frienderich, J. Chzelas, *Journal of Physical Review Letters* **61**, 2472-2475 (1988).
- [3] M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [4] Ch. Bourouis, *Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma* (2012).
- [5] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* **7**, 231 (1993).
- [6] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* **50**, 2024 (1983).
- [7] J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers. *Physical Review B* **28**, 1745 (1983).
- [8] I. Galanakis, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71** (2005).
- [9] R.J. Jr. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, A. Barry, J.M. D. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
- [10] K.L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and, Y. Tokura. *Nature* **395**, 677-680 (1998).
- [11] Y. Huang, W. Jie, Y. Zhou and G. Zha, *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 234-238 (2014).
- [12] O. Hamidane, A. Meddour and C Bourouis, *Journal of Electronic Materials* **48**, 3276–3284 (2019).
- [13] J.H. Tian, T. Song, X.W. Sun, T. Wang, G. Jiang, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 521-528 (2017).
- [14] A. Mokaddem et al , *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 157-164 (2015).
- [15] M.A. Akhtar, M.A. Malik, Y.G. Alghamdi, K.S. Ahmad, S. Riaz, S. Naseem. *Materials Science in Semiconductor Processing* **39**, 283-291 (2015).
- [16] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane F, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 917-923 (2017).
- [17] S.M. Alay-e-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaukat and Y. Lei , *Solid State Sciences* **14**, 1525-1535 (2012).
- [18] H. Yahi, A. Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **401**, 116-123 (2016).
- [19] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber, A. Boudali, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **32**, 2185-2192 (2019).
- [20] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley- VCH, Weinheim, Germany (2000).

Chapitre I

*Généralisés sur les semi-conducteurs
magnétiques dilués pour la
Spintronique*

I.1 L'électronique de spin

I.1.1 Introduction

La spintronique ou l'électronique de spin [1] aussi connue sous le nom de magnéto électronique [2,3] est une amélioration de la technologie traditionnelle des semi-conducteurs basée sur la charge de l'électron. Cette discipline se fixe pour but de la réalisation des dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs Figure.I.1. La spintronique est issue des études sur la magnétorésistance dite géante (GMR) dans un système multicouche (Fe/Cr/Fe substrat) [4] menés à partir de la fin de la décennie 1980 et ayant conduit aux découvertes qui ont permis aux français Albert Fert et à l'allemand Peter Grünberg d'obtenir le Prix Nobel 2007.

Spintronique, donne des nouvelles possibilités d'application nouvelles après la mise en évidence de la présence des courants polarisés en spin dans les métaux ferromagnétiques, cette théorie d'abord suggérée par Mott [5] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement par des chercheurs européens 30 ans après. Le spin qui était complètement négligé dans les systèmes électroniques traditionnels, donne lieu à des avantages physiques nouveaux qui exposent des perspectives attractives en matière d'intégrabilité, de vitesse de communication, de plus, une diminution de la consommation en énergie et une augmentation des performances peuvent être envisagé.

Dans nos jours, l'électronique de spin avance se développe dans des très nombreux axes comme alternative à l'électronique classique qui est confrontée à des obstacles physiques majeurs. Elle a des applications significatives, les plus connues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magnétorésistance) [6,7] et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnétorésistance Random Access Mémoire) dans nos ordinateurs.

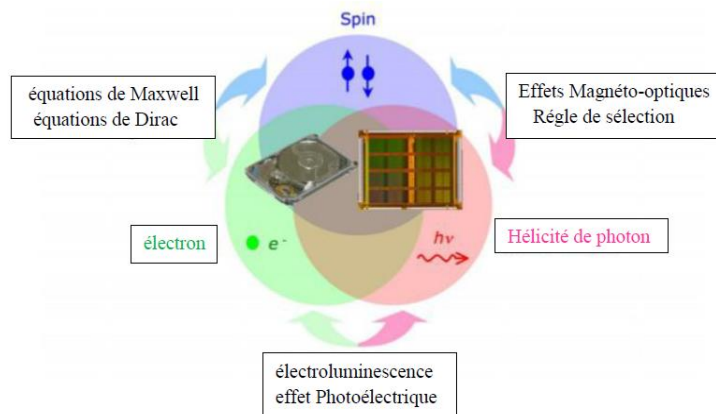


Figure. I.1 : Concept d'applications des composants spintroniques [7].

I.1.2 La magnétorésistance géante

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la Magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR) dans un système multicouche (Fe/Cr/Fe substrat) [8], découverte en 1988 par deux physiciens du solide, le Français Albert Fert [9] et l'Allemand Peter Grünberg [10], ils ont depuis reçu le prix Nobel de physique 2007 [11, 12, 13]. Cet effet de magnétorésistance a entraîné des évolutions technologiques très importantes dans le domaine de la microélectronique.

Ces chercheurs ont déterminé l'effet quantique remarqué dans des structures artificielles alternant un matériau ferromagnétique et un métal non-magnétique (Figure I.2.a), un changement beaucoup plus important de la résistance des multicouches Fe/Cr par rapport à celle remarquée dans les conducteurs classiques lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné. Les amplitudes observées sont un voire de deux ordres de grandeur supérieurs aux valeurs usuels observés dans les conducteurs classiques. On parle alors de magnétorésistance géante [14].

En conséquence, il est possible d'obtenir une amélioration de la conduction à travers les couches magnétiques grâce aux électrons dans une direction de spin définie comme la direction de spin majoritaire (Figure I.2.b).

On peut dire que la magnétorésistance géante correspond à la différence relative en pourcentage entre les paramètres évalués des résistances dans les configurations ferromagnétiques avec des couches à magnétisations parallèles et antiparallèles. Ce phénomène a été référé "géant" parce qu'elle peut accéder à des valeurs importantes. Depuis la découverte de la GMR, beaucoup des efforts de recherche très actifs ont été consentis pour voir s'il était possible d'appliquer ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. Le rapport GMR est déterminé par l'équation suivante (I-1) où les résistivités électriques relatives aux configurations parallèle et antiparallèle sont notées par $R_{\uparrow\uparrow}$ $R_{\uparrow\downarrow}$ respectivement :

$$MRG = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} \quad (\text{I-1})$$

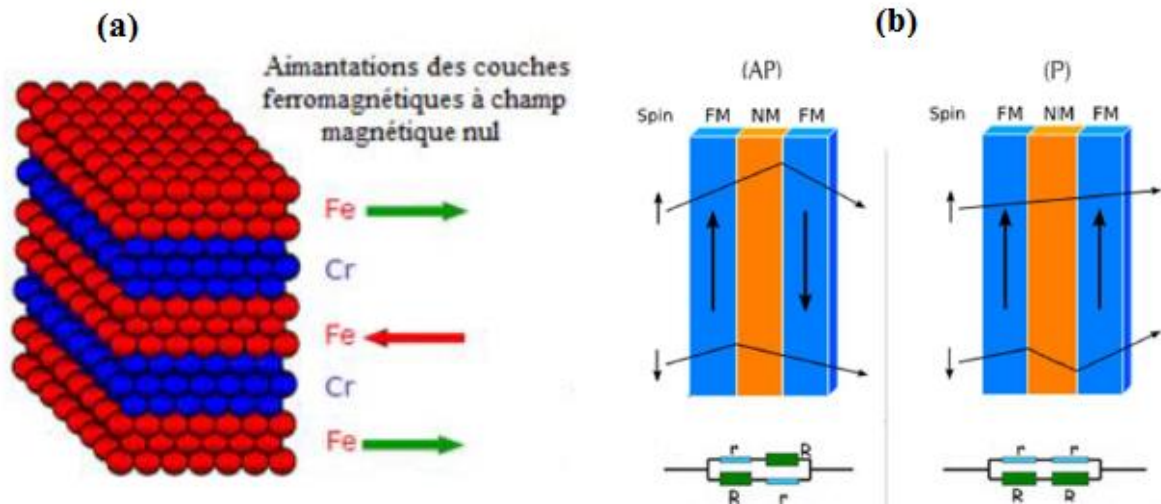


Figure I.2 : (a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR). (b) Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (Magnétisation parallèle et magnétisation antiparallèle) [15].

I.1.3 La magnétorésistance Tunnel

L'impact de magnétorésistance semblable à la magnétorésistance géante connue sous le nom magnétorésistance tunnel (TMR : Tunneling Magnétorésistance), a été considéré dans les jonctions tunnels [16, 17, 6]. La jonction tunnel la plus simple est formée de deux couches métalliques ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes, séparées par une fine couche d'un matériau isolant d'épaisseur de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, le passage du courant entre les deux électrodes ferromagnétiques se fait par effet tunnel (Figure I.3).

L'orientation de l'aimantation de la première couche métal ferromagnétique, appelée couche de référence, est bloquée dans une direction invariable. L'autre couche magnétique, dite libre, garde la possibilité de modifier son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Un changement de la configuration des magnétisations d'un état parallèle à un état antiparallèle conduit donc à une modification du courant électrique à travers la barrière du tunnel.

Ce phénomène quantique a été analysé pour la première fois par le Français Michel Juliere en 1975 [16], à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium.

La magnétorésistance tunnel (TMR) est alors déterminée par le rapport des résistances et des conductivités dans l'état parallèle $R_{\uparrow\uparrow}$ et antiparallèle $R_{\uparrow\downarrow}$ des alimentations par la relation (I-2).

$$TMR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\downarrow}} \quad (\text{I-2})$$

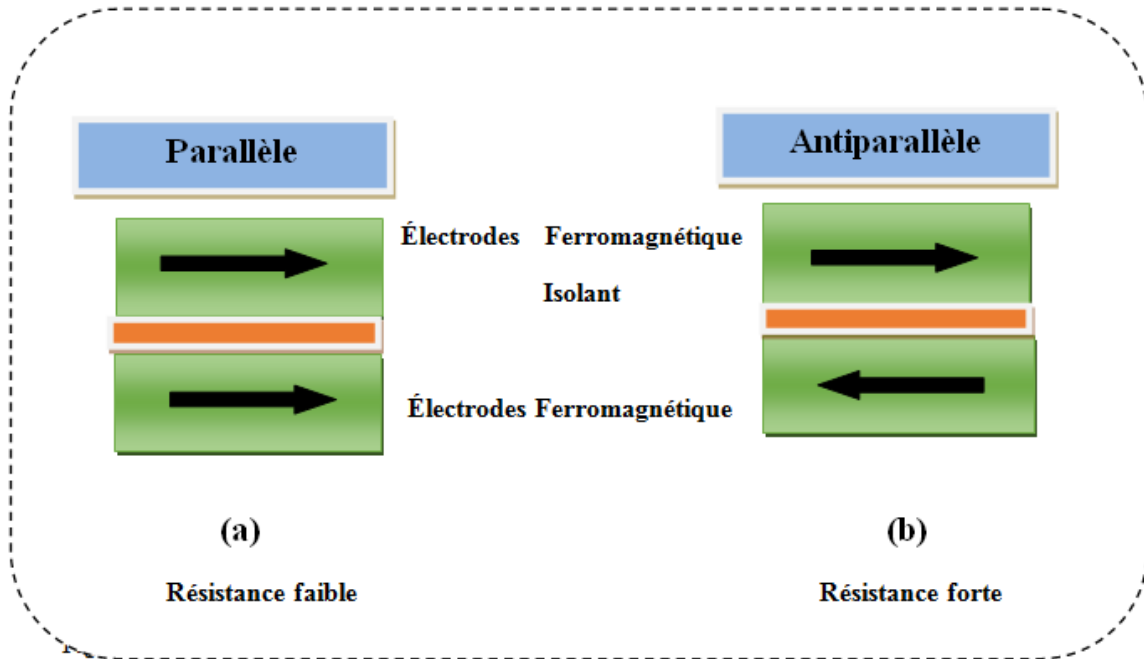


Figure I.3 : Couches ferromagnétique (en Vert) séparées par une couche isolante barrière tunnel isolant (en Orange).

Selon le modèle phénoménologique de Jullière, ce rapport peut également être exprimé en fonction des polarisations P_1 et P_2 des électrodes 1 et 2 telles que décrites par Jullière [11].

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad \text{(I-3)}$$

Cependant, l'intérêt pour les jonctions en tunnel n'a vraiment pris son essor qu'après les études de l'équipe de Modeera, Kinder et all en 1995 [6], effectués sur des jonctions amorphes à base d'alumine réalisées à température ambiante et qui montrent des amplitudes de magnétorésistance variant entre 30 et 70 %.

En plus de l'attention de ces phénomènes d'un point de vue fondamental, ces jonctions tunnels présentent un intérêt important pour divers types d'applications. Tout d'abord, elles permettent la réalisation de capteurs de champ magnétique bien plus sensibles que les vanes de spin du fait de leur plus grande amplitude de magnétorésistance. Ces capteurs sont déjà utilisés dans la dernière génération de têtes de lecteur de disques durs, mais peuvent également être aussi utilisés dans des codeurs de position ou codeurs angulaires pour la robotique, l'automobile, ou encore comme boussoles électroniques [18].

I.1.4 Mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM)

La nécessité de conserver des informations a débuté très tôt dans l'histoire de l'humanité. Plusieurs technologies ont été élaborées pour stocker des données binaires. Le concept est de coder cette donnée par un système ayant un paramètre physique exposant une rémanence et une coercivité, un « 1 » et « 0 » pouvant être codés par l'état de ce paramètre. Dans ce cadre, la jonction tunnel magnétique (MTJ pour Magnetic Tunnel Junction) autorise être exploitée pour coder des informations binaires.

Elle est formée par deux électrodes ferromagnétiques, séparées par une barrière diélectrique, typiquement du MgO ou du Al₂O₃ [19], comme un premier dispositif spintronique en courant vertical le plus répandu dans les technologies actuelles en raison des importants effets de magnétorésistance à température ambiante.

La non-volatilité des dispositifs magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde autorisent à considérer leur exploitation comme une mémoire de stockage très performante et comme un support pour le traitement logique des données. Les dernières années ont vu l'apparition des mémoires magnéto-résistives à accès direct MRAM pour (Magnetic Random Access Memory) [20, 21, 22], qui sont prévus à remplacer les mémoires RAM actuelles à l'horizon de quelques années.

Pour cette application, chaque point de mémoire est composé d'une MTJ. Les jonctions tunnels magnétiques de taille submicronique nécessitent, pour coder l'information, une série de « 0 » et de « 1 » correspondant à la configuration parallèle et antiparallèle, respectivement. La figure I.4 montre l'architecture de la MRAM : une jonction tunnel magnétique relié en série avec un transistor de sélection, une ligne de bits et une ligne de mots. L'écriture est réalisée par le passage d'un courant à travers ces lignes pour générer deux champs magnétiques orthogonaux à la jonction au niveau de la jonction qui vont changer à leurs tours l'orientation de l'aimantation.

La MRAM est généralement considérée comme la mémoire parfaite, elle suscite un intérêt croissant, car il présente des caractéristiques avantageuses combinant vitesse, capacité et non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation.

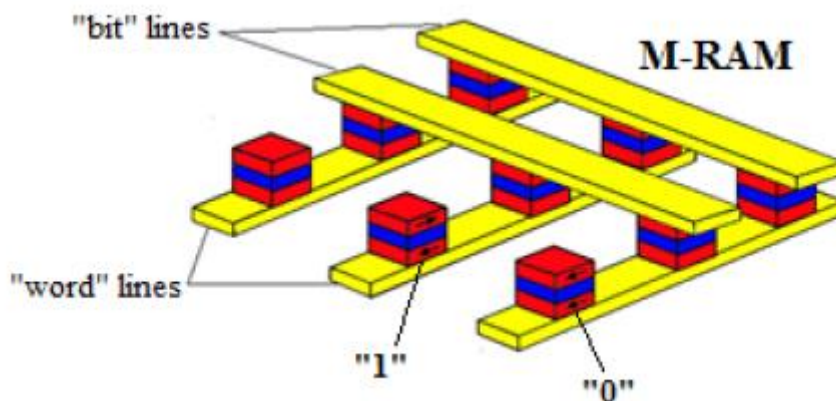


Figure I.4 : Schéma d'une MRAM construite à partir des MTJ connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line [15].

En effet, grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels, l'information dans les MRAM est enregistrée sous forme de moments magnétiques qui seront également moins gourmands en énergie que les DRAM (Dynamic random access memory), ce qui peut amener à penser qu'elles sont donc très importantes pour l'électronique nomade, les ordinateurs ou les téléphones portables, les agendas électroniques, etc.

I.1.5 Demi-métaux ferromagnétiques

Étant donné que de Groot et al. [23] ont découvert le ferromagnétisme demi-métallique dans l'alliage demi-Heusler NiMnSb en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnelle de la densité, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [24]. L'année suivante, les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [25].

De nombreuses autres études expérimentales et théoriques se sont concentrées sur les alliages Heusler en raison de la nécessité d'un haut composé ferromagnétique à polarisation de spin avec une température de Curie élevée, ces études peuvent contribuer au développement rapide d'applications spintroniques.

Groot et al sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin, mais possèdent un caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie qu'une polarisation entre les spins se produit de fermi. La polarisation en spin d'un système est définie par l'équation (I.4):

$$P = \frac{N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F)}{N^\downarrow(E_F) + N^\uparrow(E_F)} \quad (\text{I-4})$$

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

Depuis son introduction par De Groot et ses collègues, la notion de half-métallique ferromagnétique a suscité un grand intérêt. Un half-métallique ferromagnétique idéal n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande en spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau du fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau du fermi. Dans la Figure I.5, sont montrées les densités d'états d'un demi-métal, d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique.

Depuis l'étude de Groot et al, il y a aussi beaucoup des prédictions de demi-métaux dans d'autres structures, tels que les oxydes métalliques Fe_3O_4 [26], CrO_2 [27, 28], le graphène [29], les demi- les alliages pérovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8], $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [30] et Heusler Co_2MnSi [31], Co_2FeSi [32].

De plus, un grand nombre d'études théoriques ont été consacrées à l'étude de la nature demi-métallique des composés II-VI dopés par des atomes magnétiques, tels que le ZnS dopé au Cr [33], le CaS V doped [34], le CdSe dopé Fe et Co [35], Be dopé au Cr [36], ZnS dopé au Fe [37], BaS V dopé [38], BeSe dopé au Cr [39], Co et V doped CdS [15] et BaSe dopé au Cr [40].

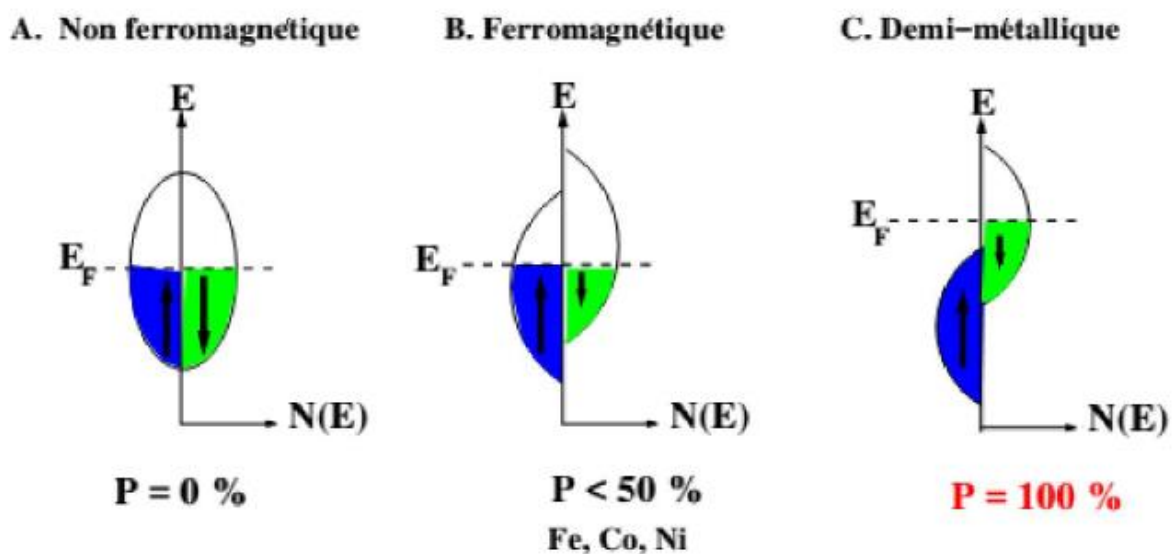


Figure I.5 : (A) Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non-ferromagnétique, (B) d'un matériau ferromagnétique et (C) d'un matériau-demi métallique.

I.2 Intégration des semi-conducteurs dans la spintronique

Les recherches sur le transport polarisé dans les semi-conducteurs n'ont pas vraiment avancé avant le début des années 2000 et la publication de travaux théoriques précisant les conditions à remplir pour pouvoir injecter et détecter électriquement des spins. Une fois ces conditions comprises, de nombreuses équipes se sont attelées à la réalisation du transistor proposé par Datta et Das. Parallèlement, d'autres groupes ont cherché à valider indépendamment l'injection de spin, en faisant varier les électrodes et les semi-conducteurs pour mieux comprendre les problèmes liés à cette étape. L'injection d'un courant spin polarisé dans un semi-conducteur produira un important domaine de composants très performants. Parmi ces dispositifs les plus célèbres, la Spin LED (Spin Light Emitting Diode) et le Spin FET (Spin Field Effect Transistor).

I.2.1 Spin-FET

D'autres options concernant d'utiliser des semi-conducteurs dans des dispositifs spintroniques ont fait l'objet d'une intense activité de recherche ces dernières années [41,42], comme exemple d'injection de spin, on peut citer le Spin FET en 1990. La suggestion théorique de la structure Spin FET, par Datta et Das [43], exige l'injection de porteurs de charges de spin polarisés dans des nanostructures de semi-conducteurs. La création d'une telle structure oblige à relever certains enjeux physiques considérables.

Le spin FET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique, les deux sont séparés par un canal formé d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres (figure I.6). La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons de spin-polarisé dans le canal vers le drain (détecteur de spin) [44]. L'application d'une tension à la grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba [45].

Le changement de l'orientation magnétique de la source ou du drain peut modifier les caractéristiques du transistor. Par exemple, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est en état « On » ; dans le cas contraire, le courant ne passe pas et le transistor est en état « Off ».

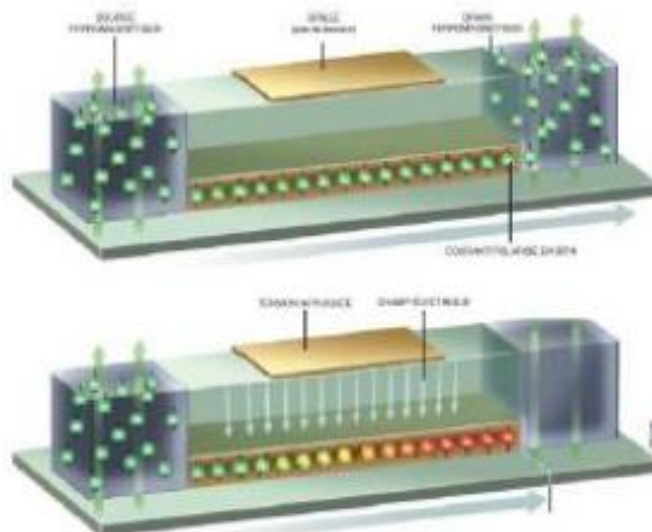


Figure I.6 : Représentation schématique du Spin-FET (Spin Field effect Transistor) [44]

I.2.2 Spin-LED

La récente révolution technologique est basée sur le choix de nouveaux matériaux de base pour la conception et la fabrication de nouveaux matériaux et dispositifs. De nouvelles composantes ont été dernièrement proposées, telles que le spin LED en 1999 [46, 47]. Ce dernier constitué d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spins dans un puits quantique.

La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué [46]. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à ($T_c = 110$ K), température de Curie de GaMnAs [18]. La figure (I.7) montre le schéma d'un tel dispositif.

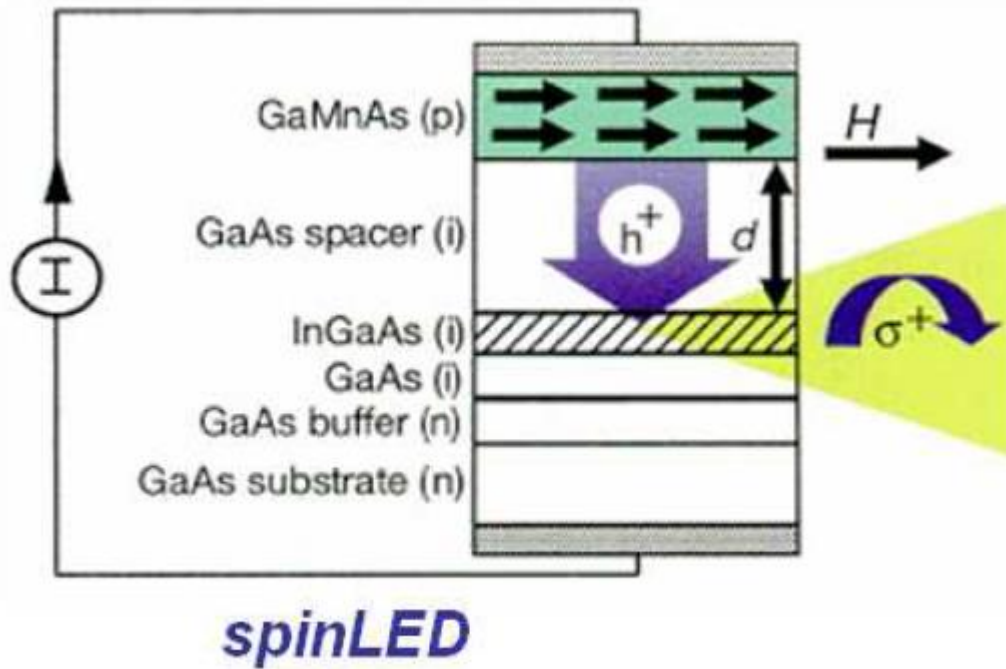


Figure I.7: Diode électroluminescente Spin-LED (Spin Light Emitting Diode) [44]

I.3 Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs)

I.3.1 Définition

Durant longtemps, on ne connaissait que certains semi-conducteurs ferromagnétiques, parmi lesquelles on peut citer les chalcogénures à base d'euporium EuO et EuS [48] ou le chrome de structure spinelle CdCr_2S_4 et CdCr_2Se_4 [49]. Ils sont composés d'une concentration suffisamment importante d'atomes magnétiques répartis dans un réseau périodique et formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin bien déterminé [50]. Ces matériaux ne sont en général ni compatibles avec les semi-conducteurs usuels les plus utilisés dans l'industrie telle que le Si ou le GaAs. (Figure I.8.a).

En outre, ce type de matériaux se caractérise par une température de Curie très basse, spécifiquement inférieur à 200 K et donc leurs réalisations dans le domaine des technologies des semi-conductrices avancées sont extrêmement limitées.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués représentent alors une solution permettant de surmonter ces difficultés. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [51] sont des matériaux qui associent à la fois des caractéristiques liées aux spins et semi-conductrices.

Ils sont définis par Furdyna [52] comme des alliages de semi-conducteurs dans lesquels une partie de la maille est remplacée par des atomes magnétiques de substitution.

Les DMS, également connus sous le nom de semi-conducteurs semi-magnétiques, sont des semi-conducteurs traditionnels (II-VI, IV-VI, III-V et IV) dans lesquels une fraction des cations non-magnétiques du semi-conducteur hôte est substituée de manière aléatoire par des ions magnétiques ayant une couche 3d ou 4f partiellement remplie (Figure II.8 c). Ce type de matériaux favorables de générer lieu à des applications doit être ferromagnétique à température ambiante.

Le terme "dilué" signifie que les éléments de la fraction magnétique du matériau sont dilués dans la fraction semi-conductrice. Il est donc possible de réaliser des semi-conducteurs possédants des propriétés magnétiques fortement couplées aux des propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des intérêts de la microélectronique et des perspectives de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs dotés de fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques.

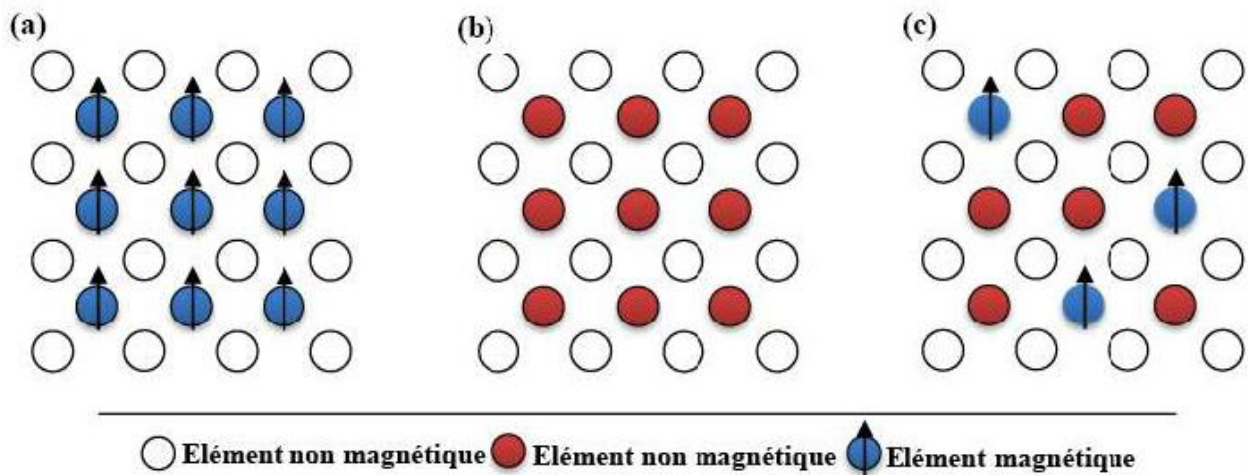


Figure I.8 : Différents types de semi-conducteurs : (a) matériau ferromagnétique, (b) semiconducteur non-magnétique et (c) : DMS. Le dopage est fait par substitution (d'après H. Ohno) [53].

Le caractère HMF est considéré comme une source importante de supports d'injection de spin pour la spintronique, mais la structure électronique du DMS combine à la fois des caractères métalliques et semi-conducteurs, qui se comportent de manière métallique dans un canal de spin et une bande interdite à la niveau de Fermi dans la direction du spin opposée [23], et donc le DMS montre une caractéristique HMF [54].

Les recherches actuelles portent sur deux axes : d'une part, augmenter la température de Curie en améliorant la qualité d'un matériau donné, ou en cherchant des matériaux plus favorables ;

d'autre part, apprendre à fabriquer des composants élémentaires de l'électronique de spin à partir des semi-conducteurs magnétiques dilués actuels.

I.3.2 Les différents groupes de DMS

Nous pouvons identifier plusieurs familles de semi-conducteurs magnétiques dilués en fonction de leur matrice semi-conductrice hôte. Les DMS basés sur les semi-conducteurs II-VI et IV-VI ont été les premiers à être étudiés, tandis que les semi-conducteurs magnétiques des groupes III-V et IV ont été étudiés plus récemment.

➤ Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI

Les semiconducteurs composés IV-VI sont formés par des éléments du groupe IV, des éléments Ge, Sn et Pb et VI-group, S, Se et Te.

Les semiconducteurs magnétiques dilués de la famille IV-VI possèdent une plus élevée densité de porteurs ce qui renforce les interactions d'origine ferromagnétique sur celles d'origine antiferromagnétique.

Depuis 1986, la possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de la porteuse est confirmée dans le $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ [55]. Cependant, ces matériaux ne sont pas adaptés à ceux employés dans l'électronique actuelle en raison de leur structure cristallographique différente.

➤ Les DMS à base des semi-conducteurs IV

Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'études des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tiennent probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures). Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [56] ou Cr [57], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [58].

Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI et III-V apparaissent plus intéressants pour leur intégration dans des hétérostructures semi-conductrices ; ils ont été examinés de façon intensive et font actuellement l'objet de plusieurs travaux.

➤ **Les DMS à base des semi-conducteurs III-V**

De nombreux travaux sont consacrés aux semi-conducteurs magnétiques dilués DMS du type III-V. l'arséniure d'indium dopé au manganèse est le premier composé examiné en couche mince. Le groupe de H.Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène ferromagnétique [59], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [60]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs magnétique dilués du type III-V dopés Mn et notamment le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ qui fait l'objet, depuis 1996, de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Un autre DMS à base des semi-conducteurs III-V a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de l'électronique de spin. Au début des années 2000, Dietl et ses collaborateurs [61,62] prédisent une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN. L'étude des DMS dans ce type de matériaux est une voix qui donne l'espoir d'obtenir des températures de Curie souhaitables comme le montre la Figure I.9.

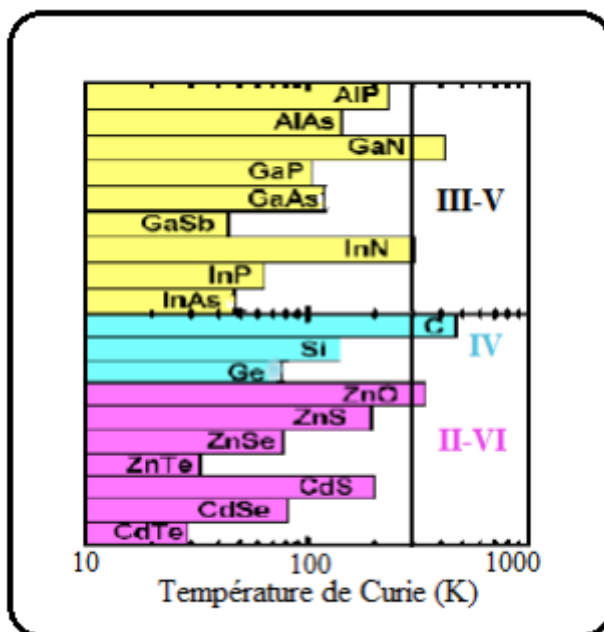


Figure I.9 : Températures de Curie calculées pour divers semi-conducteurs de type p contenant 5% du Mn et $3.5 \cdot 10^{20}$ trous par cm^3 (d'après Dietl et al. [62]).

➤ **Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI**

Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semi-conducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants [56].

Actuellement, les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [14].

Les familles DMS à base des semi-conducteurs du type II-VI dont l'élément II est soit Cd soit Zn comme par exemple $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [63,64], font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications. Beaucoup d'entre eux trouvent leurs applications dans différents dispositifs spintroniques. Mais récemment, 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 IIA par exemple (Ba, Sr, Ca, Mg, ... etc.). La majorité de ces matériaux semi-conducteurs cristallisent dans la structure zinc blende (B3) ou Rocksalt (B1) et peu dans les structures Wurtzite (B2) ou CsCl (B4). Depuis quelques années, les DMS ont fait l'objet de plusieurs études. Peu de travaux expérimentaux ont été réalisés sur ces matériaux, contrairement aux travaux théoriques publiés sur les matériaux tels que : MgTe dopé au Mn [65], BeX (X=Se, Te) dopé au Mn [66], BeY (Y= S, Se, Te) dopé au Mn à la concentration 25 % [67], MgSe dopé au V [68], MgX (X=Se, Te) dopé au Cr [69].

I.4 Les interactions entre les porteurs localisés et délocalisés dans les DMS

La détermination de ce que signifie le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués demande naturellement la connaissance des interactions magnétiques, donc ces interactions sont essentiellement liées à la coexistence de deux aspects électroniques : l'un contenant des électrons présents dans la bande de valence ou dans la bande de conduction, et les électrons des impuretés magnétiques portant un moment magnétique.

On peut citer les interactions entre les électrons de type (d) des ions magnétiques et les porteurs délocalisés comme étant celles qui dominent les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués.

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande de conduction, principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence (au voisinage du centre de la zone de Brillouin), composée essentiellement de l'orbitale p. Tandis que les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des matériaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques, elles sont exprimées par l'Hamiltonien d'échange du type Heisenberg :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) s \cdot S_i \quad (\text{I-5})$$

Où $J_{sp-d}(r - R_i)$ est l'interaction d'échanges sp-d entre les électrons localisés en R_i de spin S_i et les porteurs de charges de spin s délocalisés en r.

En se basant sur l'approximation du champ moyen, on peut substituer l'opérateur spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions magnétiques étant distribués aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé.

Pour franchir cette situation, il est alors nécessaire d'utiliser une autre approximation qui est celle du cristal virtuel, qui consiste à remplacer la somme sur les sites magnétiques par une moyenne sur tous les sites des cations, multipliée par la concentration x des impuretés magnétiques.

L'Hamiltonien qui exprime l'énergie d'interaction entre les porteurs de charges de type « s » et « p » de la matrice hôte et les électrons localisés de type « d » de l'élément de transition (dopant) est donné par le système de deux équations suivantes :

$$\begin{cases} H_{p-d} = -x N_0 \beta \langle S \rangle \cdot s \\ H_{s-d} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle \cdot s \end{cases} \quad (\text{I-6})$$

Où $N_0 \alpha$ et $N_0 \beta$ sont les constantes d'échange (s-d) et (p-d) respectivement.

I.5 Etat de l'art sur les DMSs II_A-VI_B et motivation de la thèse

La découverte des phénomènes microscopiques conduisaient les scientifiques et les industriels à développer des matériaux multifonctionnels avec des propriétés physiques spécifiques pour une application variée avec une efficacité optimale. Un des principaux modèles qu'on peut citer est la prédiction des matériaux consacrés à la spintronique. Actuellement, les matériaux

ferromagnétiques, et notamment les semi-conducteurs magnétiques dilués, connaissent un grand développement et ouvrent des possibilités d'être exploités comme matériaux pour la spintronique.

Dernièrement, les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques basés sur les semi-conducteurs hôtes du type II-VI ont donné des possibilités d'exploration de nouveaux semi-conducteurs ferromagnétiques intéressants.

Les caractéristiques ferromagnétiques très spéciales, liées à l'ajout d'impuretés, résultent du fait que les états 3d des impuretés magnétiques sont fortement hybridés avec les états sp des familles II-VI.

Dans ce contexte, les semi-conducteurs II-VI ont généralement un gap direct caractérisé par une bande interdite assez large, supérieure à 2 eV, ce qui fait d'eux de bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Certains d'entre eux, sont dotés d'une structure cristallographique compatible avec des dispositifs électroniques existants. Ils peuvent ainsi être intégrés en tant que couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. En plus, le grand temps de vie des porteurs polarisés, atteignant les 100 ns, permettait leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres. De ce fait, ils sont très efficaces dans la polarisation et l'injection de spin et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Joignons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux comme l'ajustement de gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins technologiques.

En particulier, la majorité des composés binaires du type II_A-VI_B sont la famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C (S, Se, Te, O)). Ils ont acquis une grande importance au cours des dernières années et ont des applications allant de la catalyse à la microélectronique et d'autres dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser [70]. Ces composées ont des structures du type NaCl (B1) et de type zinc-blende (B3) [71,72].

Les dernières études indiquent que certaines autres composées DMS (II-VI) possèdent un caractère ferromagnétique demi-métallique, tel que : $Ba_{1-x}V_xS$ [73], $Sr_{1-x}V_xO$ [74], $Cd_{1-x}V_xTe$ [75], $Cd_{1-x}V_xSe$ [76], CdZ ($Z = S, Se, Te$) dopé au Cr [77], BeY ($Y = S, Se$) dopé au V [78] et MgS dopé au Cr [79].

B. Doumi et al [54], a étudié théoriquement avec le code WIEN2K les propriétés électroniques et magnétiques des alliages ternaires $Sr_{1-x}V_xZ$ ($Z = S, Se$ et Te) à une concentration $x = 0,125$ dans la phase rock-salt à travers l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Wu-

Cohen et ont confirmé le ferromagnétisme demi-métallique (HMF) dans le SrZ (Z = S, Se, Te) dopé au Vanadium.

En 2015, d'autres calculs ab-initio ont été faits pour mettre en évidence le ferromagnétisme et la demi-métallicité dans les alliages $Sr_{1-x}Cr_xZ$ (Z = S, Se et Te) ($x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$) [80].

De même en 2019, les premiers calculs de premier principe ont confirmé que les alliages $Ca_{1-x}V_xS$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) [81] et $Ca_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [34], O. Hamidane et al ont déterminé par l'optimisation de la variation de l'énergie en fonction du volume que ces systèmes sont stables dans la phase ferromagnétique.

De ce fait, nous avons pensé qu'il sera toujours possible d'aspirer à des propriétés ferromagnétiques demi-métalliques, pour les semi-conducteurs CaSe, SrS, SrSe et SrTe quand ils sont dopés avec un élément 3d.

I.6 Généralités sur les matériaux étudiés

I.6.1 Pour quoi les chalcogénures de strontium SrX (X = S, Se et Te) de la famille II_A-VI_B

Les chalcogénures de strontium SrX (X = S, Se et Te) sont également des composés semi-conducteurs II-VI. Ils ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux grâce à leur utilité technologique et leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques [82-95].

Ces dernières années, les composés binaires de la famille des II-VI à base de Strontium SrX (X = S, Se et Te) ont suscité un intérêt scientifique et technologique avec nombreuses applications allant de la catalyse à la microélectronique. Ils ont également des applications dans le domaine des dispositifs luminescents, des rayonnements dosimétrie, luminescence stimulée optiquement à haute résolution rapide l'imagerie et les appareils sensibles aux infrarouges [96-98].

Ces composés avec une structure du type NaCl (B1), subissent une transition de phase structurelle induite par la pression vers le type CsCl (B2) structure, à 18 GPa en SrS [99], 14 GPa dans SrSe [100], et 12 GPa dans SrTe [101].

I.6.2 Pour quoi le CaSe de la famille II_A-VI_B

Les composés binaires de la famille des II-VI à base de calcium CaX (X = S, Se et Te) sont devenus le sujet d'études de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux, dans ces dernières décennies. Ils sont des systèmes de grande valeur avec de nombreuses implémentations dans le domaine des dispositifs luminescents, de l'imagerie infrarouge et dispositifs sensibles. Plus précisément, le calcium sélénium (CaSe) est un matériau relativement facile à déposer comme tous

les composés de la famille II-VI qui a été intensivement étudiée. La structure cristalline stable du composé CaSe est la phase rock-salt (B1) dans des conditions ambiantes.

Les propriétés structurales, électroniques du CaSe ont été largement étudiées par différentes méthodes de calcul. Dans la littérature, on trouve moins de résultats expérimentaux concernant ses propriétés. D'après nos connaissances, le seul travail expérimental des propriétés structurales et transition de phase de la famille des chalcogénures de calcium est celui de H. Luo et al. [102]. Par contre, on trouve plusieurs travaux théoriques dédiés à l'étude de cette famille de matériaux, utilisant différentes méthodes et codes de calculs ab initio [103-105].

I.6.3 La structure cristalline

Les composés binaires SrS, SrSe, SrTe et CaSe cristallisent dans la structure NaCl (rock-salt), appelée *halite*. Les paramètres de mailles de SrS, SrSe, SrTe et CaSe à l'état massif sont 6,024 Å [93], 6.236 Å [100], and 6.66 Å [101] et 5.916 Å [102] respectivement et leur groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (Figure I.10).

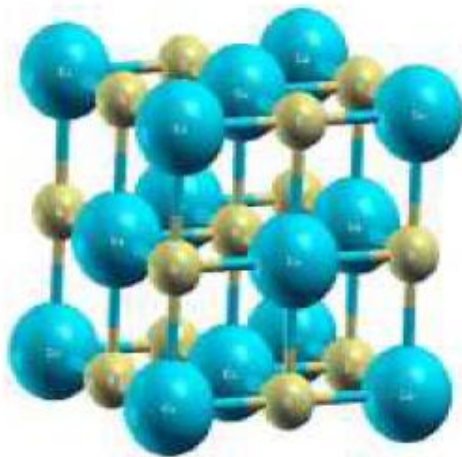


Figure I.10 : Structure NaCl, (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) [92]

L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure rock-salt. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I.6.4 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure NaCl à la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.11).

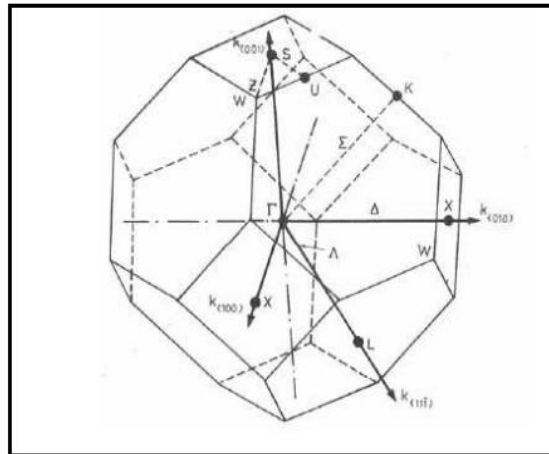


Figure I.11 : Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries [92]

➤ **Les points de haute symétrie**

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin de coordonnées $K_{\Gamma} = (0,0,0)$

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y, K_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0) \quad \text{(I-7)}$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0) \quad \text{(I-8)}$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1) \quad \text{(I-9)}$$

L : Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_l = \frac{2\pi}{a}(1,1,1) \quad \text{(I-10)}$$

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, ses coordonnées sont :

$$K_w = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right) \quad \text{(I-11)}$$

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre, ses coordonnées sont :

$$K_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1 \right) \quad \text{(I-12)}$$

➤ **Les lignes de haute symétrie**

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$ Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $K_x=K_y$ ou $K_y=K_z$ ou $K_x=K_z$

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$.Elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Références du chapitre I

- [1] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Journal of Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004).
- [2] G.A.Prinz, *Science* **282**,1660-1663 (1998).
- [3] G.A.Prinz, *Journal of magnetism and magnetic materials* **200**, 57-68 (1999).
- [4] N.F.Moot, Proceedings of the royal Society of London. *Series A Mathematical and physical Sciences* **153**,699(1936).
- [5] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, *Journal of Physical Review Letters* **74**, 3273(1995).
- [6] T. Miyazaki and N. Tezuka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **139**, 94 (1995).
- [7] R.J. Jr. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, A. Barry, J.M. D. Coey, *Science* **282**,85 (1998).
- [8] P. Grünberg, R. Schreiber, Y pang, U. Walz, M.B.Brodsky and H. Sowers, *Journal of applied physics* **61**, 3750-3752(1987).
- [9] M.N. Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G.Creuzet, A. Frienderich, J. Chzelas, *Journal of Physical Review Letters* **61**, 2472-2475 (1988).
- [10] G. Binasch, P. A. Grunberg, F.Saurenbach, W. Zinn, *Journal of Physical Review B* **39**,4828 (1989).
- [11] A.Fert, *Reviews of modern physics* **80**, 1517(2008).
- [12] P.A. Grünberg *Reviews of Modern Physics*, **80**, 1531(2008).
- [13] P.A. Grünberg, *Physics. Today* **54**, 31(2001).
- [14] N. Brahimi, *Memoire de magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen* (2011).
- [15] H.Yahi, *Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945-Guelma* (2016).
- [16] M. Jullière, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [17] T. Miyazaki and N.Tezuka, *Journal of magnetism and magnetic materials* **151**, 403-410 (1995).
- [18] Ch. Bourouis, *Thèse de doctorat. Université 8 Mai 1945-Guelma* (2012).
- [19] G.O. Hernandez, *Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier* (2013).
- [20] S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G.Samant et al, *Journal of Applied Physics* **85**, 5828-5833(1999).
- [21] S.Tehrani, B. Engel, J.M. Slaughter et al, *IEEE Transactions on magnetics* **36**, 2752-2757(2000).
- [22] J. De Boeck, W. Van Roy,J. Das,V. Motsnyi,Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessenin and G. Borghs, *Semiconductor science and technology* **17**,342(2002).

- [23] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* **50**, 2024(1983).
- [24] E. Favre-Nicolin, *Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-Grenoble I* (2003).
- [25] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Journal of Applied Physics* **55**, 2151-2154(1984).
- [26] F. J. Jedema, A. T. Filip, and B. J. Van Wees, *Nature* **410**, 345-348 (2001).
- [27] N. E. Brener and J. M. Tyler, *Physical Review B* **61**, 16582 (2000).
- [28] K. Schwarz, *Journal of Physics F: Metal Physics* **16**, L211 (1986).
- [29] Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Nature* **444**, 347-349 (2006).
- [30] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677-680 (1998).
- [31] I. Galanakis, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71** (2005).
- [32] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. J. Lin, *Applied Physics Letters* **88**, 032503 (2006).
- [33] Y. Huang, W. Jie, Y. Zhou and G. Zha, *Journal of Materials Science & Technology*, **30**, 234-238(2014).
- [34] O. Hamidane, A. Meddour and C Bourouis, *Journal of Electronic Materials* **48**, 3276–3284(2019).
- [35] J. H. Tian, T. Song, X. W. Sun, T. Wang and G.J Jiang, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **30**, 521-528(2017).
- [36] A. Mokaddem ,B. Doumi, A. Sayede , D. Bensaid, A. Tadjer and M. Boutaleb, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 157-164(2015).
- [37] M.S. Akhtar, M.A Malik, Y.G.Alghamdi, K.S. Ahmad, S.Riaz and S. Naseem, *Materials Science in Semiconductor Processing* **39**, 283-291(2015).
- [38] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane F, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, 917-923(2017).
- [39] S.M. Alay-e-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaukat and Y. Lei ,*Solid State Sciences* **14**, 1525-1535(2012).
- [40] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber and A. Boudali, *J. Superconductivity and Novel Magnetism*, **32**, 2185-2192(2019).
- [41] R. Jansen, *Nature Materials* **11**,400(2012).
- [42] T. Taniyama, E. Wada, M. Itoh, M. Yamaguchi, *NPG Asia Materials* **3**, 65-73(2011).
- [43] S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters* **56**, 665-667 (1990).

- [44] T. Chanier, *Thèse doctorat, Université de provence* (2008).
- [45] E.I. Rashba, *Physical Review B* **62**, R16267 (2000).
- [46] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* **402**, 790-792 (1999).
- [47] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787-790 (1999).
- [48] P. Wachter, *Critical Reviews in Solid State Sciences* **3**, 189-241 (1972).
- [49] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, B. T. Jonker, *Applied physics letters* **81**, 1471-1473 (2002).
- [50] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Hommonay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez et R. J. Cava, *Physical Review B* **66**, 212401 (2002).
- [51] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* **7**, 231 (1993).
- [52] J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64**, R29-R64 (1988).
- [53] H. Ohno, *Science* **281**, 951-956 (1998).
- [54] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, *RSC Advances* **5**, 92328-92334 (2015).
- [55] T. Story, R.R. Galazk, R.B. Frankel and P.A. Wolff, *Physical review letters* **56**, 777 (1986).
- [56] Y.J. Zhao, T. Shishidou, A. J. Freeman, *Physical review letters* **90**, 047204 (2003).
- [57] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, *Applied physics letters* **84**, 1725-1727 (2004).
- [58] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **20**, 579-582 (2002).
- [59] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Physical Review Letters* **63**, 1849 (1989).
- [60] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Physical Review Letters* **68**, 2664 (1992).
- [61] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Physical Review B* **63**, 195205 (2001).
- [62] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, E. D. Ferrand, *Science* **287**, 1019-1022 (2000).
- [63] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y.M. d'Aubigné, *Physical Review Letters* **79**, 511 (1997).
- [64] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, *Physical Review B* **63**, 085201 (2001).

- [65] N.A.Noor, S.Ali, W, Tahir, A.Shaukat, A.H.Reshak, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 8137-8143 (2011).
- [66] N.A.Noor, S.M.Alay-e-Abbas, Y-Saeed, S.G.Abbas, A.Shaukat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **339**, 11-19 (2013).
- [67] J.Li, X.Xu, Y.Zhou, M.Zhang, X.Luo, *Journal of Alloys and Compounds* **575**,190-197(2013).
- [68] M.Sajjad, H.X.Zhang, N.A.Noor, S.M.AlayeAbbas, M.Younas, M.Abid, A.Shaukat, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27**, 2327-2336(2014).
- [69] N.A.Noor, S.M.Alay-e-Abbas, M.U.Sohaib, S.G.Abbas, A.Shaukat, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **374**, 164-172 (2015).
- [70] R. Dalven, H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, *Solid. State. Physics* **28**, 179-224 (1974).
- [71] H. Fan, A. S. Barnard, M. Zacharias, *Applied physics letters* **90**, 143116(2007).
- [72] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjon, A. Munoz, M. J. Herrera-Cabrera, *Applied physics letters* **83**, 278-280(2003).
- [73] Z.Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(4), 917-923(2017).
- [74] M. Berber, B. Doumi, A.Mokaddem, Y. Mogulkoc, A.Sayede, and A. Tadjer, *Journal of Electronic Materials* **47**, 449-456 (2018).
- [75] M.Sajjad, H.X .Zhang, N.A Noor, S.M.Abbas, A.Shaukat, Q.Mahmood, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **343**, 177-183 (2013).
- [76] F.Ahmadian, N.Makaremi, *Solid-state communications* **152**, 1660-1665 (2012).
- [77] H.S .Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M. K. Kashyap, *Journal of magnetism and magnetic materials* **331**, 1-6(2013).
- [78] M.Sajjad, S. Manzoor, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, A. R. Khenata, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **379**, 63-73(2015).
- [79] M.H.Gous, A.Meddour, Ch.Bourouis, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29**, 2849-2857(2016).
- [80] B. Doumi ,A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F.Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, *The European Physical Journal B* **88**, 93(2015).
- [81] O. Hamidane, A. Medour and Ch. Bourouis, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **32**, 2155-2164(2019).
- [82] D. Varsheny, N. Kaurav, R. Kinge, R.K. Singh, *Computational materials science* **41**, 529–537 (2008).
- [83] P. Bhardwaj, S. Singh, N.K Gaur, *Journal of Molecular Structure* **897**, 95-99(2009).

- [84] Y. Cheng, L. Lu, O. Jia, X. Chen, *Chinese Physics B* **17**, 1355-1359(2008).
- [85] F. Marinalli, H. Dupin, A. Lichanot, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1707-1715(2000).
- [86] R. Pandey, P. Lepak, J.E. Jaffe, *Physical Review B* **46**, 4976(1992).
- [87] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Physical Review B* **73**, 195102 (2006).
- [88] W.Y.Ching, F. Gan, M.Z. Huang, *Physical Review B* **52**, 1596(1995).
- [89] A. Hasegawa, A. Yanase, *Journal of Physics C* **13**, 1995(1980).
- [90] I.S. Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, *Journal of low temperature physics* **112**, 211-226(1998).
- [91] S. Uğur, *Materials Science and Engineering B* **162**, 116-119(2009).
- [92] M. Labidi, *Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba* (2011).
- [93] K. Syassen, N.E.Christensen, H. Winzen, K. Fisher, J. Evers. *Physical Review B* **35**, 4052(1987).
- [94] R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* **339**, 208-215 (2003).
- [95] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, A. Mellouki, *Computational materials science* **50**, 1701-1710(2011).
- [96] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, *Physica status solidi (b)* **89**, 663-673(1978).
- [97] R. Pandey, S. Sivaraman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **52**, 211-225(1991).
- [98] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Applied surface science* **65**, 515-519(1992).
- [99] K. Syassen, *physica status solidi (a)* **91**, 11-15 (1985).
- [100] H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, *Physical Review B* **49**, 15341 (1994).
- [101] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Physical Review B* **32**, 4066(1985).
- [102] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari T. Li and A.L. Ruoff, *Physical review B* **50**, 16232(1994).
- [103] Z. Charifi, H. Baaziz, F.E. Hassan and N. Bouarissa, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 4083(2005).
- [104] P.Cortona and P. Masri, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 8947(1998).
- [105] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chemical physics letters* **367**, 430-438 (2003).

Chapitre II

*Introduction aux méthodes de
premier principe*

II.1 Introduction

Les solides sont des collections des particules lourdes, chargés positivement (noyaux) et plus des particules légères chargées, négativement (électrons). Le problème fondamental de la science de matériaux est mieux saisir l'organisation principale de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés à l'origine de leurs propriétés. Le traitement d'un problème à plusieurs corps en mécanique quantique est de rechercher une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel.

Les particules élémentaires (électrons et les noyaux) forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger plus difficile. Avec l'apparition de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui a eu un large succès et qui est devenue la plus employée par les physiciens, tous les efforts d'études abandonnées sur les systèmes complexes ont été récupérés et ont réalisés par donner des résultats très intéressants.

La résolution de l'équation de Schrödinger, en utilisant plusieurs approximations, équations, méthodes et théories pour les systèmes à N corps permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques et comprendre des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des fortement interagissant qui la constituent en tenant compte de toutes les interactions existant entre les différentes interactions électrons-noyaux, noyaux-noyaux et électrons-électrons, qui se déroulent dans les corps solides.

Nous exposons le formalisme mathématique de la DFT ainsi que des petits aperçus sur les différentes approximations appliquées pour résoudre l'équation de Schrödinger telles que les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Nous basons notre recherche, dans ce chapitre sur les notions principales de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

II.2. Equation de Schrödinger

Pour étudier les propriétés physiques d'un système solide comportant plusieurs particules en interaction (M : noyaux, N : électrons), on doit trouver son énergie interne E, donc il faut résoudre l'équation de Schrödinger [1] mentionnée ci-dessous :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

Pour cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'opérateur Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde.

Le cristal est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction, il est décrit par l'Hamiltonien total défini par l'équation (II-2) :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II-2})$$

Ou' :

H_T est L'Hamiltonien total du système.

T_T est l'opérateur d'énergie cinétique totale.

V_T est l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes.

Avec tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux), L'Hamiltonien total non-relativiste prend la forme définie par l'équation (II-3) ci-dessous :

$$H_T = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-3})$$

Où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^M \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Représente l'énergie cinétique des M noyaux de masse } M_n \quad (\text{II-4})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Représente l'énergie cinétique des N électrons de masse } m_e \quad (\text{II-5})$$

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{r}_j \\ \vec{R}_i - \vec{r}_j \end{matrix} \right|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron} \quad (\text{II-6})$$

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ \vec{r}_i - \vec{r}_j \end{matrix} \right|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron} \quad (\text{II-7})$$

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \begin{matrix} \vec{R}_i & \vec{R}_j \\ \vec{R}_i - \vec{R}_j \end{matrix} \right|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau} \quad (\text{II-8})$$

Vu le grand nombre de particules impliquées, le problème général à traiter est à (M noyaux plus N électrons) particules en interaction électromagnétique [2]. À cause de cette difficulté, l'équation de Schrödinger donne précisément les niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes d'un système, mais ne peut pas être résolu sauf si on incorpore certaines approximations universellement

adoptées dans l'approche ab initio pour la résoudre de manière approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Une des plus appréciables approximations utilisées lorsqu'on veut résoudre l'équation de Schrödinger pour un système plus complexe, est l'approximation de Born -Oppenheimer [3].

Cette méthode a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer, qui ont proposé une possibilité de traiter séparément les mouvements nucléaires et électroniques d'un solide dans les calculs ab initio.

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Dans ces conditions, les positions des noyaux peuvent être considérées comme fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux ($T_n = 0$) est nulle tout en considérant l'énergie potentielle des noyaux devient une constante ($V_{nn} = \text{cst}$).

L'Hamiltonien de l'équation (II-3), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique H_e ci-dessous :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ex} \quad (\text{II-9})$$

Ici, l'Hamiltonien H_{el} se réduit à :

- ✓ L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e .
- ✓ L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{ee} .
- ✓ Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex} .

Dans ce cas précis, la fonction d'onde totale $\Psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ (R représente les coordonnées des noyaux et r celles des électrons) décrivant le système peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde $\Phi(\vec{R})$ décrivant les noyaux, et d'une autre fonction d'onde $\Psi_R(\vec{r})$ décrivant les électrons.

$$\Psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \Psi_R(\vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

L'approximation de Born et Oppenheimer transcrit l'évolution d'un système à N corps et demeure un problème très difficile non résolu à cause de la complexité des interactions électron-électron, d'où la nécessité d'utiliser d'autres simplifications supplémentaires.

Deux approximations possibles permettent de simplifier le problème à N électrons sous une forme effective à un électron : l'approximation de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT).

II.2.2 Approximation de Hartree

L'approximation d'Hartree [4] base sur l'hypothèse d'électrons libres, elle consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électrons et à supposer que chaque électron du système polyelectronique peut-être décrit par sa propre fonction d'onde et chaque électron se déplace indépendamment dans un champ créé par tous les autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs corps (N électrons) en interaction à celui d'un seul électron.

La fonction d'onde électronique de N électrons $\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$ est donc décomposée en un produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$; elle est définie par l'équation (II-11) :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-11})$$

Dans ces conditions, L'Hamiltonien H_e peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens monoélectroniques H_i et on obtient alors l'équation (II-12) :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \quad (\text{II-12})$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions sont symétriques au lieu d'être antisymétriques ceci a été réglé par Fock [5] [6].

II.2.3 Approximation d'Hartree-Fock

En 1930, Fock [5] a exprimé que les solutions de l'équation de l'Hamiltonienne électronique, sont totalement incompatibles avec le principe de l'exclusion de Pauli. Cette approximation a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger [7].

En résumé, les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique est donné, en commutant deux électrons par l'équation (II-13) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-13})$$

Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas être simultanément dans un même état quantique. Comme le fait remarquer Hartree dans sa formulation de la fonction d'onde cela n'est pas le cas, du fait que l'électron i occupe exactement l'état i .

Hartree-Fock [6] a popularisé cette idée en démontrant que le principe de Pauli est valable si la fonction d'onde est présentée sous forme d'un déterminant, connu sous le nom de « déterminant de Slater », donné par l'équation (II-14) :

$$\Psi \left(\begin{matrix} \vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \sigma_{Ne} \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \sigma_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne} \sigma_{Ne}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \sigma_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{Ne} \sigma_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1 \sigma_1) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2 \sigma_2) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \sigma_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-14})$$

Ou σ désigne le spin.

Le terme $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est constant de normalisation.

On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode fonctionnelle de la densité est régulièrement employée, pour faciliter les calculs d'une manière étonnamment simple.

Car l'électron est placé dans un champ moyen, le terme d'échange est traité de façon exacte selon l'approximation de Hartree-Fock, tandis que les corrélations dues aux interactions de Coulomb à courte distance sont négligées [8]. D'autres méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées. Elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité mono-électronique.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functionnal theory) est une méthode de calcul quantique pour déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. L'idée principale de la DFT est de reformuler le problème quantique à N d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron.

Thomas [9] et Fermi [10] ont essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

Il existe plusieurs livres consacrés à l'explication de la théorie de la densité fonctionnelle [11, 12, 13]. Hohenberg, Kohn et Sham ont adopté l'idée de Thomas et Fermi et ont suggéré une théorie plus détaillée que nous allons représenter ci-dessous.

La représentation des propriétés électroniques d'un système maître par la détermination de la fonction d'onde à N particules $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, où \vec{r}_i correspond à la position de chaque électron i. Cette fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger donnée par l'équation (II-1) Dans laquelle l'Hamiltonien (H) est la somme de trois termes l'équation (II-15) :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} = T + V_{ext} + V_{ee} \quad (\text{II-15})$$

Dans l'équation (II-15), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α).

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad (\text{II-16})$$

La résolution de l'équation (II-1) devient plus compliquée en raison du terme d'interaction entre les électrons V_{ee} . La DFT est alors utilisée comme une méthode précise pour surmonter ce problème. Dans ce qui suit, nous allons détailler les fondements essentiels de cette théorie.

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [14] formulent deux théorèmes s'appliquant à tout système contenant un nombre important de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Nous expliquerons leurs énoncés brièvement dans ce qui suit :

Théorème 1 :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour système multi-electrons en interaction dans un potentiel externe (V_{ext}).

Ils ont prouvé dans un premier temps que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, soit comme montré par l'équation (II-17) :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-17})$$

Ce théorème est la base de la théorie de la densité fonctionnelle. Elle est différente de la méthode d'Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système dépend de la fonction d'onde.

Pour un système à spins polarisés, l'énergie totale du système dépendra des deux densités relatives aux spins up et down ; elle est donnée par l'équation (II-18) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad (\text{II-18})$$

Théorème 2 :

Le deuxième théorème d' Hohenberg et Kohn suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité $F(\rho)$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$ et pour n'importe quel système d'électrons exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique (ρ) et qui s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-19})$$

Les deux termes $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème.

Il est donc possible d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique comme suit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-20})$$

Nous sommes toujours loin d'une méthode pratique parce que l'évaluation exacte de la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons, nous oblige à

résoudre l'équation de Schrödinger. La question qui se pose est comment déterminer $F(\rho)$ de manière plus simple.

II.3.2 Equation de Kohn Sham

Walter Kohn et Lu Sham (KS) en 1965 [15] 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 $\rho(r)$.

Le théorème d'Hohenberg et Kohn considère que l'énergie de l'état fondamental s'obtient par la minimisation de l'énergie fonctionnelle.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II-21})$$

Avec :

$T_s[\rho]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons en fonction des orbitales Ψ_i , donnée par :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta \Psi_i(r) dr \quad (\text{II-22})$$

$E_H[\rho]$: L'énergie fonctionnelle relative à l'énergie de coulomb qui est le terme de Hartree, elle est décrite ici en fonction de la densité de charge, soit :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-23})$$

$E_{xc}[\rho]$: L'énergie d'échange et de corrélation, qui décrit l'interaction, donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (\text{II-24})$$

On note que cette nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation [équation (II-24)] contient des informations sur les termes cinétiques du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligée en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Suite à ça, Kohn et Sham fournissent trois équations :

- La première est l'équation effective d'une particule, donnée par la solution suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (\text{II-25})$$

➤ La seconde équation représente le potentiel effectif

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II-26})$$

Avec :

$V_{XC}(r)$: Potentiel d'échange-corrélation.

➤ La troisième équation représente la densité électronique qui est exprimée en fonction des orbitales Ψ_i

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-27})$$

Les équations (II-26), (II-27), (II-28) de Kohn et Sham se résolvent de façon auto-cohérente. En commençant par une certaine valeur de la densité initiale (ρ_i^{in}), nous pouvons obtenir le potentiel $V_{eff}(r)$. On résout l'équation de Kohn Sham (II-27), puis on calcule une nouvelle densité notée (ρ_i^{out}) et on fait le test ; si cette dernière se diffère de (ρ_i^{in}), les deux densités (ρ_i^{in} et ρ_i^{out}) sont alors mixées et une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in}) est obtenue comme suit :

$$\rho_{i+1}^{in} = \alpha \rho_i^{out} + (1 - \alpha) \rho_i^{in} \quad (\text{II-28})$$

Où α représente la ($i^{\text{ème}}$) interaction et α est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (satisfaction du critère de convergence), comme indiqué par le schéma de la Figure II.1.

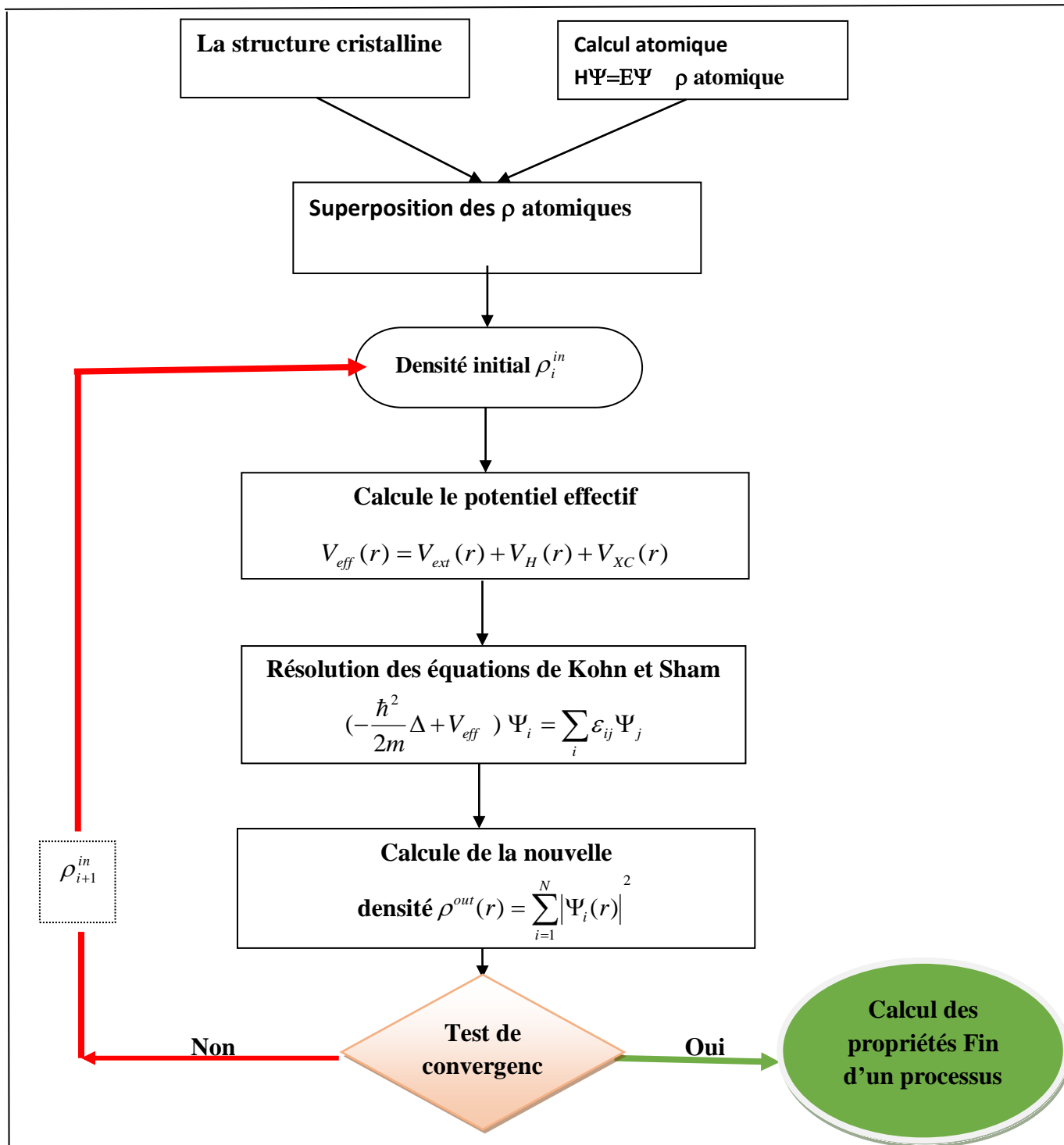


Figure II. 1 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.3.3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre l'équation de Schrödinger, tous est problème d'un système peuvent être calculés via l'approche de Kohn-Sham. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation demeure inconnue et ne peut être exprimée d'une façon exacte. Il est donc nécessaire d'aboutir à différentes approximations pour évaluer cette énergie d'échange et de corrélation dans la résolution des équations de Kohn et Sham. Dans la suite, nous allons présenter les plus importantes d'entre elles.

II.4 Approximation utilisée en DFT

II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sur le nom de LDA, Local Density Approximation) [16]. Proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), qui ont souligné le fait que l'on peut considérer le système se comporte localement comme un gaz d'électrons homogène, ce qui facilite le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. À l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ d'un gaz d'électron uniforme s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-29})$$

$E_{XC}^{LDA}[\rho]$ C'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 [17].

Le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation LDA est donné par :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-30})$$

Pour cette approximation, l'énergie d'échange et corrélation dépend seulement de la densité électronique locale et la qualité de résultats du calcul dépend de son uniformité.

Pour un système polarisé en spins, la densité de charge est décomposée en deux termes :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II-31})$$

Dans ce cas, le théorème d'Hohenberg-Kohn, pour l'état fondamental, est basé sur une fonctionnelle de deux densités de spin exprimé, comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II-32})$$

II.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Les inconvénients typiques de la LDA résident dans la sous-estimation des paramétrés de maille, de l'énergie de gap, c'est pourquoi d'autres approximations doivent être réintroduites pour générer l'expression d'échange-corrélation plus précise et pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA. C'est l'objet d'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation). Elle consiste à rendre l'énergie du système dépendant non seulement de la densité électronique locale, mais aussi de son gradient pour fournir des résultats améliorés. Dans cette version, la fonctionnelle $E_{XC}^{GGA}[\rho(r)]$ prend en compte le caractère non-uniforme du gaz d'électrons et s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-33})$$

$\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, c'est une méthode qui fournit de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé : elle prend la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II-34})$$

Il existe plusieurs fonctionnelles GGA sont employées dans les programmes DFT, dont certaines sont énumérées ci-dessous. Pour l'échange : Becke 1986 [18], Perdew [19], Becke 1988 [20], la PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 [21]. Pour la corrélation, nous avons les travaux de Perdew [18], Perdew-Wang [19] et PBE [21].

II.4.3 Approche mBJ (modified Becke Johnson)

Comme il est connu que les approximations LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de différentes propriétés des systèmes reliés à l'énergie de l'état fondamental, comme la stabilité des différentes structures, le paramètre de réseau et le module de compressibilité, mais malheureusement elles sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas de semi-conducteurs et des isolants.

Pour y remédier, il se trouve d'autres approximations qui donnent des résultats plus appropriés par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tels que LDA et GGA. Tran et Blaha [22] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [23] (d'où on l'appelle modified Becke-Johnson mBJ et qui est généralement défini par TB, c'est à-dire la fonctionnelle de Tran et Blaha) dans la DFT.

On profite une amélioration expressive des énergies de bande interdite après l'utilisation de cette approximation mBJLDA. Pour plus d'informations, quelques résultats sont présentés sur la Figure II.2.

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson est comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-35})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$: désigne le potentiel de Becker-Roussel (BR) [24] ce qui représente la modélisation du potentiel coulombien créé par les trous d'échange.

$\rho_{\sigma}(r)$: La densité électronique dépendante de spin.

$t_{\sigma}(r)$: La densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c de l'équation II-35 est donné par l'équation (II-36) ci-dessous :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-36})$$

Les coefficients α et β sont deux paramètres ajustables (par défaut, $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$), alors que V_{cell} désigne le volume de la cellule unitaire du système.

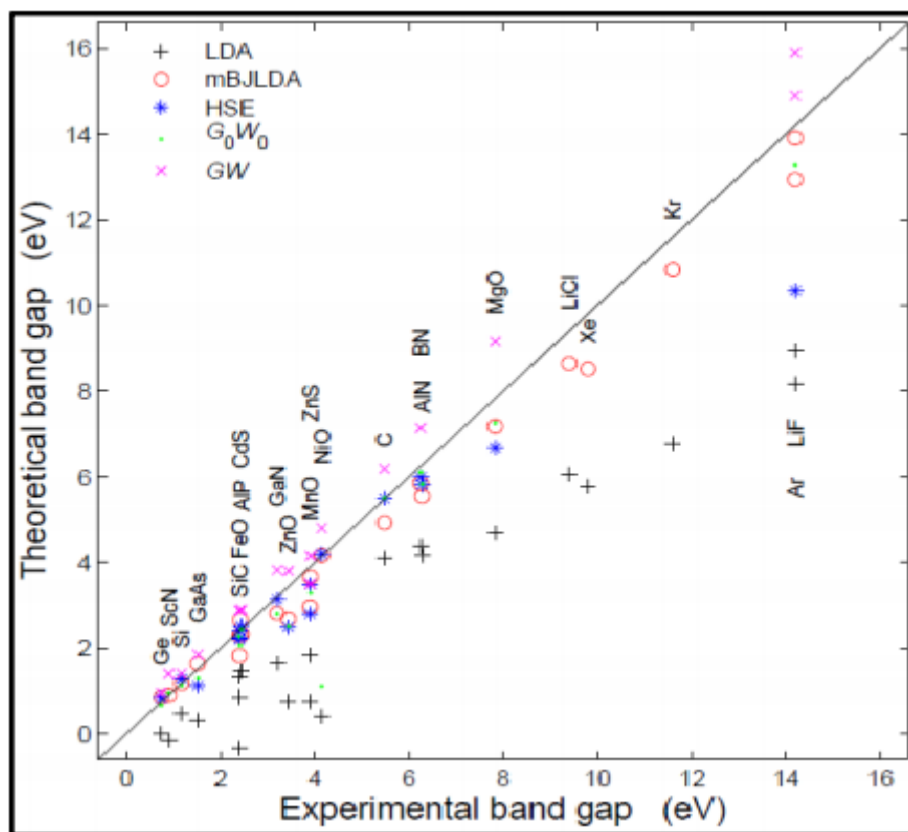


Figure II .2 : Les résultats obtenus des tests réalisés par la méthode Tran et Blaha [22] de différentes manières.

II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

II.5.1 Introduction

L'étude de la structure électronique d'un système cristallin, composé d'un plusieurs électrons en interactions, est un défi majeur du calcul ab-initio. Il est donc important de mentionner que les propriétés des systèmes que nous souhaitons déterminer sont gouvernées par la formation des orbitales et la distribution des électrons dans ces orbitales [25].

Il existe beaucoup méthodes de résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations employées pour le potentiel, la densité de charge et la base des fonctions d'onde.

En 1937, Slater [26] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Avec les modifications effectuées par Anderson [27], cette méthode est appelée méthode FP-LAPW, qui a permis de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron.

La méthode de l'onde plane augmentée linéarisée (LAPW : linearized augmented plane wave) est l'une des méthodes les plus précises dans laquelle aucune hypothèse de forme particulière n'est faite sur le potentiel pour effectuer des calculs de structure électronique pour les cristaux.

Dans cette section, avant de décrire la méthode (FP-LAPW), nous allons présenter les différents aspects de la méthode APW.

II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater propose la méthode APW (APW : Augmented Plane Waves) dans son article. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées comme des fonctions de base pour résoudre les équations électroniques de Kohn-Sham basées sur la DFT. Cette méthode est basée sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé » [7].

Dans cette méthode, les électrons qui sont entre les atomes (loin du noyau) sont considérés comme libres et peuvent donc être décrits par des ondes planes ; tandis que ceux qui sont proches des noyaux sont fortement liés aux noyaux. Leurs comportements est semblable à celui d'un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions du type atomique. En conséquence, dans le schéma de l'APW, l'espace est partagé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle (voir la Figure II.3).

Région du cœur

Cette région est occupée par des sphères atomiques (S) de rayon R_α qui ne se superpose pas, nommées sphères Muffin-Tin (sphères MT) et dans lesquelles le potentiel est de symétrie sphérique, c'est-à-dire $V = V(r)$ et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Région interstitielle

Cette région correspond à l'espace non occupé par les sphères Muffin-Tin et dans lequel les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant ($V = Cst$).

Dans ce cas, le potentiel est déterminé comme suit :

$$V(r) \begin{cases} V = V(r) & \text{Si } r > R_\alpha \\ V = Cst & \text{Si } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Où : $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin (MT) et R_α est le rayon de la sphère Muffin-Tin.

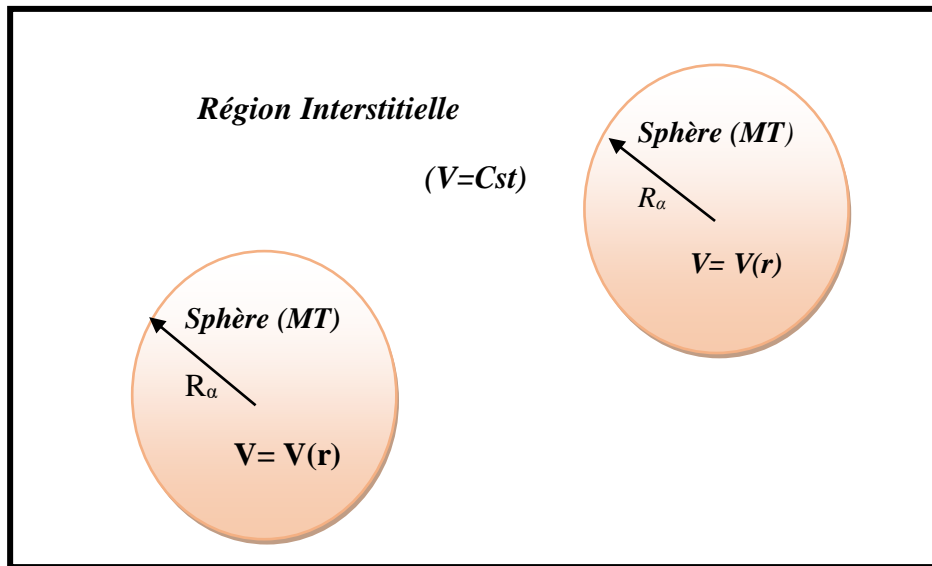


Figure II. 3 : Division d’une cellule unité en une région des sphères (MT) et une région interstitielle.

Ainsi, la fonction d’onde $\Psi(r)$ est de la forme suivante :

$$\Psi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Si } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{Si } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II-38)}$$

Où :

Ω : représente le volume de la maille primitive.

R_α : représente le rayon de la sphère (MT).

C_G et A_{lm} : sont les coefficients de développement.

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

G et K : Le vecteur de réseau réciproque et le vecteur d’onde dans la zone irréductible respectivement.

$U_l(r)$: La solution radiale de l’équation de Schrödinger qui s’écrit sous la forme suivante [28] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II-39})$$

Les fonctions radiales indiquées ci-dessus (équation (II-39)), sont orthogonales à n'importe quel état de l'Hamiltonien sauf aux limites des sphères comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-40})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (II-40) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [26].

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère Muffin-Tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles. Les calculs algébriques [28] donnent le résultat suivant :

$$A_{lm} = \frac{1\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-41})$$

Avec :

j_l : La fonction de Bessel.

R_α : Représente le rayon de la sphère dont l'origine est confondu avec le centre de la sphère.

De cette manière l'expression des coefficients A_{lm} est définie à partir des formes des d'ondes planes C_G et par les données énergétiques E_l qui sont variables dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles, qui sont représentées par G , et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales à l'intérieur des sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

II.6. Les inconvénients de la méthode APW

La méthode APW présente quelques complications liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît dans l'équation (II-42). En fait, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Pour pallier à ce problème, une autre mesure a été prise en compte par Koelling [29] et par Andersen [27].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur de la sphère MT par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit :

$$\overset{\circ}{U}_l(R_\alpha) = \frac{dU_l}{dE_l}, \text{ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.}$$

II.7. Principe de la méthode (FP-LAPW)

Selon la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) (Linearized augmented plane wave), les fonctions de base dans les sphères Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\overset{\circ}{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l et $\overset{\circ}{U}_l(R_\alpha)$ doivent remplir les conditions suivantes :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \overset{\circ}{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(II-42)}$$

$$\overset{\circ}{U}_l = \frac{\delta U_l}{\delta E_l} \quad \text{(II-43)}$$

Nous avons donc :

$$\Psi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Si } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \overset{\circ}{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Si } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II-44)}$$

Où : G et K sont des vecteurs d'ondes de l'espace réciproque.

Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes comme dans la méthode APW, tandis que dans les sphères (MT), les fonctions de base dépendent non seulement de U_l , mais aussi de U_l^* .

Il est donc bien évident de constater que la méthode LAPW offre une plus grande flexibilité que la méthode APW, où les coefficients B_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} dans les sphères Muffin-Tin.

En effet, si E_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction E_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l^* et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U(E_l, r) + (E - E_l) U_l^*(E, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \quad (\text{II-45})$$

Où : $0 \left((E - E_l)^2 \right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

En général, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée U_l^* sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère (MT) n'est plus posé dans la méthode LAPW.

Les fonctions U_l et U_l^* sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non-orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l la solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

II.8. La Méthode (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les

bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semicoeur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [30], Smrcka [31], Petru [32] et Schanghnessy [33]. Récemment, Singh [34] a proposé 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 [35]. Cette méthode est appelée locale, car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte [36].

$$\Psi(r) = [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-46})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.9. La Méthode (APW+LO)

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes a été faite par Sjosted. Nordstrom et Singh [34], donne lieu à la naissance de la méthode « APW+LO » qui utilise une base indépendante de l'énergie, comme la méthode APW+LO, avec la même taille que la base utilisée dans la méthode APW. Dernièrement Sjosted et al [37] ont proposé la méthode APW+LO avec une base indépendante de l'énergie. Cette méthode combine les avantages des deux méthodes APW et LAPW+LO. La base APW+LO contient des deux types de fonction d'onde : celui de la méthode APW avec un ensemble d'énergie E_l fixées.

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

$$\Psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-47})$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en considérant que l'orbitale locale possède la valeur zéro à la limite de la sphère MT (mais sa dérivée est non nulle). Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO. Les APW's avec un ensemble d'énergies E_l fixées sont définies comme suit :

$$\Psi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{Si } r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^\circ(r) \right] Y_{lm}(r) & \text{Si } r \notin R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

II.10. Code Wien2k

Le code de simulation WIEN2K [38] a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par P.Blaho et al [39] en 1990. Le code WIEN2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode (Full Potential-LAPW), il peut seulement être appliqué aux systèmes périodiques et est donc principalement utilisé pour les calculs des matériaux cristallins. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

Dans cette partie, nous présenterons les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent (Figure II .4) et qui sont les suivants :

NN : C'est un programme qui aide à donner les distances entre les plus proches voisins, il permet donc de déterminer le rayon atomique de la sphère (MT).

LSTART : Ce programme génère la densité atomique et détermine la manière dont différentes orbitales atomiques sont exploitées dans le calcul de la structure de bande. Par exemple, les états du cœur avec ou sans orbitales locales « lo » qui servent à générer le potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe spatial, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, produit l'exposition pour les harmoniques des réseaux, et détermine aussi les matrices de rotation locale.

KGEN : C'est un programme qui génère une maille K dans la zone de Brillouin.

DSTART : C'est un programme qui génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Ensuite, un cycle d'auto-cohérence est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Le présent cycle est consacré au calcul de (SCF), qui est composé de cinq programmes indépendants et qui s'inscrit dans les étapes suivantes :

- (1) **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- (2) **LAPW1** : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.
- (3) **LAPW2** : Calcul les densités de valence.
- (4) **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- (5) **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

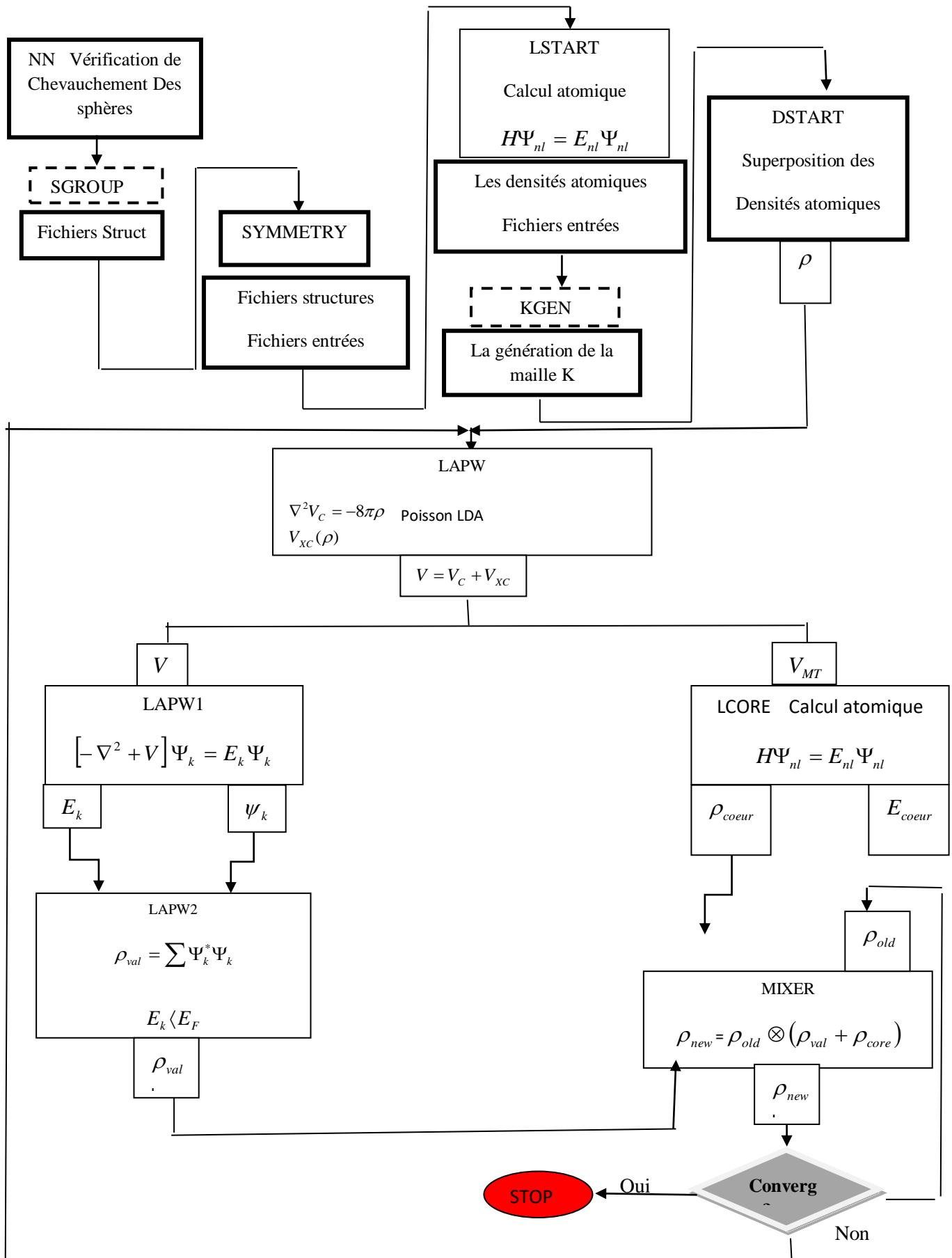


Figure II .4 : Représentation du cycle utilisé par l'organigramme du code WIEN2K [40]

Références de Chapitre II

- [1] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **79**, 361-376(1926).
- [2] Ch. Bourouis, *Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 –Guelma* (2012).
- [3] M. Born and J.R.Oppenheimer, *Annalen Der Physik* **87**, 457 (1927).
- [4] D.R. Hartree, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89-110(1928).
- [5] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126-148(1930).
- [6] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **62**, 795-805(1930).
- [7] S. Bendaif, *Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar_ Annaba*(2015).
- [8] L. Kahal, *Thèse de doctorat, Université d'Oran* (2011).
- [9] L.H. Thomas, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**,542-548(1927).
- [10] E. Fermi, *Rend Accad.Naz. Lincei* **6**, 5(1927).
- [11] J. Callaway, N. H. March, *Solid State Physics. Academic Press* **38**, 135-221(1984).
- [12] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Springer-Verlag, Berlin* (1990).
- [13] G. Robert. Parr and Weitao Yang, «Density-Functional Theory of atoms and molecules», university of North Carolina, Oxford University press, New York, (1989).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review* **136**, B864 (1964).
- [15] W. Kohn and L.J. Sham, *Physical review* **140**, 1133 (1965).
- [16] J. C. Slater, *Physical review* **81**, 385(1951).
- [17] P. A. M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**,376-385(1930).
- [18] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **84**, 4524-4529(1986).
- [19] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), AkademieVerlag, Berlin (1991).
- [20] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865(1996).
- [22] F. Tran, P. Blaha, *Physical review letters* **102**, 226401 (2009).
- [23] A. D. Becke and E. R. Johson, *the Journal of Chemical Physics* **124**,221101 (2006).
- [24] A. D. Becke, M. R. Rousel, *Physical Review A* **39**, 3761(1989).
- [25] H. YAHI, *Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 –Guelma* (2016).
- [26] J.C. Slater, *Physical Review* **51**, 846 (1937).
- [27] O. K. Andersen, *Physical Review B* **12**, 3060 (1975).
- [28] M. B. Kanoun, *Thèse de doctorat, Université de Telmcen* (2004).

- [29] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics* **5**, 2041(1975).
- [30] T. Takeda, *Journal of Physics F: Metal Physics* **9**, 815(1979).
- [31] L. Smrcka, Czech, *Czechoslovak Journal of Physics B* **34**, 694-704(1984).
- [32] J. Petru and L. Smrcka, Czech. Journal Physic B **35**, 62 (1985).
- [33] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *Journal Physic F* **14**, 1671(1987).
- [34] D.J. Singh, *Physical Review B* **43**, 6388(1991).
- [35] Ch. SIFI, *Thèse de doctorat d'état, Université Badji Mokhtar_ Annaba* (2010).
- [36] M. Labidi, *Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar_ Annaba* (2011).
- [37] E. Sjostedt, L.Nordstrom, D.J.Singh, *Solid-state communications* **114**, 15-20 (2000).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2K 14.2 (2014).
- [39] P. Blaha, Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B, *Computer Physics Communications* **59**, 399-415(1990).
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) (2001).

Chapitre III

*Etude des semi-conducteurs
magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$*

III.1 Etude du binaire CaSe

III.1.1 Détails de calculs

Les calculs que nous avons effectués sont du type ab-initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2] par en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code WIEN2k [3]. Pour les fonctionnelles d'échange et corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew et al [4].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : la première région est composée de sphères atomiques qui ne se chevauchent pas de rayons RMT (rayon muffin-tin) entourant les sites atomiques, la seconde est la région interstitielle IR (entre les sphères). La fonction d'onde dans les sphères muffin-tin, est remplacée par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, les fonctions d'onde sont exprimées en terme d'un ensemble de bases de fonctions enveloppes formées de fonctions sphériques lisses d' Hankel.

Le code WIEN2k permet ainsi, de calculer la structure de bandes d'énergie, la densité d'états électronique, la densité de charge et l'énergie totale d'un système périodique, connaissant son réseau de bravais et le groupe d'espace dont il fait partie. L'initialisation des calculs dans le code nécessite, en premier lieu, d'introduire des données structurales (comme le paramètre de maille, le nombre d'atomes par maille, leurs positions et leurs symétries).

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $RMTK_{max} = 8$ (RMT est le plus petit rayon des sphères muffin tin et K_{max} la valeur maximale du module du vecteur d'onde K du réseau réciproque).

Dans nos calculs, le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie converge pour moins de 0.1 mRy/cellule. L'étude des propriétés du semi-conducteur CaSe a été faite dans sa phase cubique type NaCl (rock-salt) figure III.1.

La structure du type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Calcium (Ca^{20}) et d'éléments Selenide (Se^{34}) décalés de $a/2$. On a donc construit une supercellule $1 \times 1 \times 1$ qui contiennent 4 mailles primitives de structure NaCl appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Dans chaque maille primitive, le calcium (Ca) est à l'origine (0, 0, 0) et le selenide (Se) est à la position (1/2, 1/2, 1/2).

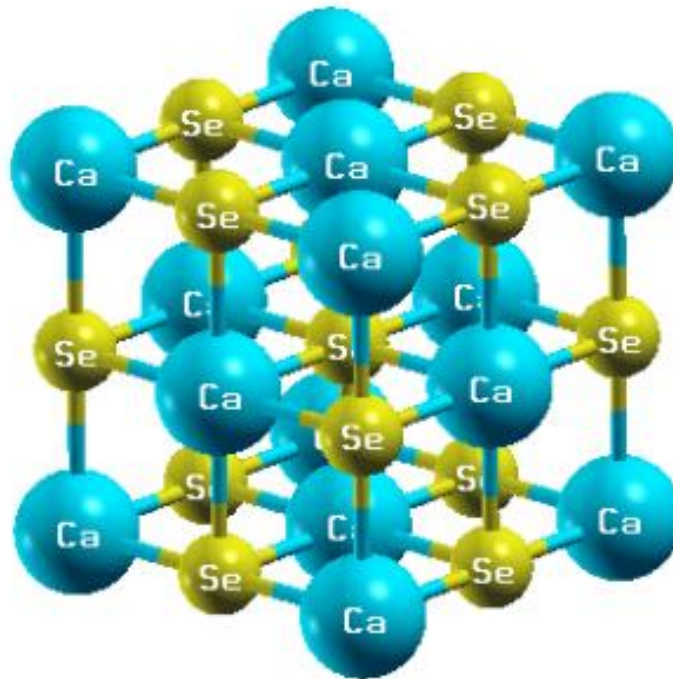
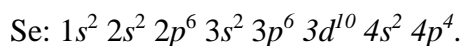
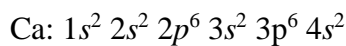


Figure III.1 : Structure cristalline du CaSe (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).

Les configurations électroniques du calcium (Ca) et du selenide (Se) sont les suivantes :



Nous avons traité les états Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) et Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) comme étant des états de cœur et les états $4s^2$ de Ca et $3d^{10} 4s^2 4p^4$ de Se sont traités comme des états de valence.

Dans la présente étude, le couplage spin-orbite est négligé et les rayons muffin-tin RMT sont choisis pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères muffin-tin ne chevauchent pas. Les valeurs du rayon muffin-tin des atomes qui constituent le composé étudié CaSe sont 2.1 et 2.2 pour Ca et Se respectivement.

III.1.2 Tests de convergence

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales de composé CaSe des tests de convergence sur des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW doivent être effectués. Dans cette méthode, deux paramètres essentiels sont à raffiner pour décrire de manière efficace le système étudié.

Le premier étant l'énergie GMAX de coupure (cutoff), est utilisée pour créer le maillage (mesh) de la densité interstitielle et le deuxième paramètre est nk , qu'on doit choisir selon les trois directions des vecteurs du réseau réciproque. Le choix de ces paramètres numériques consiste à déterminer un bon compromis entre précision, temps de calcul et mémoire vive.

III.1.2.1 Choix du nombre de nk

Le nombre de nk utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de nk . La valeur optimisée de nk est obtenue de la manière suivante : on fixe GMAX à la valeur 10 et on fait varier les valeurs de nk dans chaque direction de maillage de la première zone de Brillouin en allant de 1 à 15 ; pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.2) de variation de l'énergie totale de la structure NaCl du CaSe en fonction du nombre de nk .

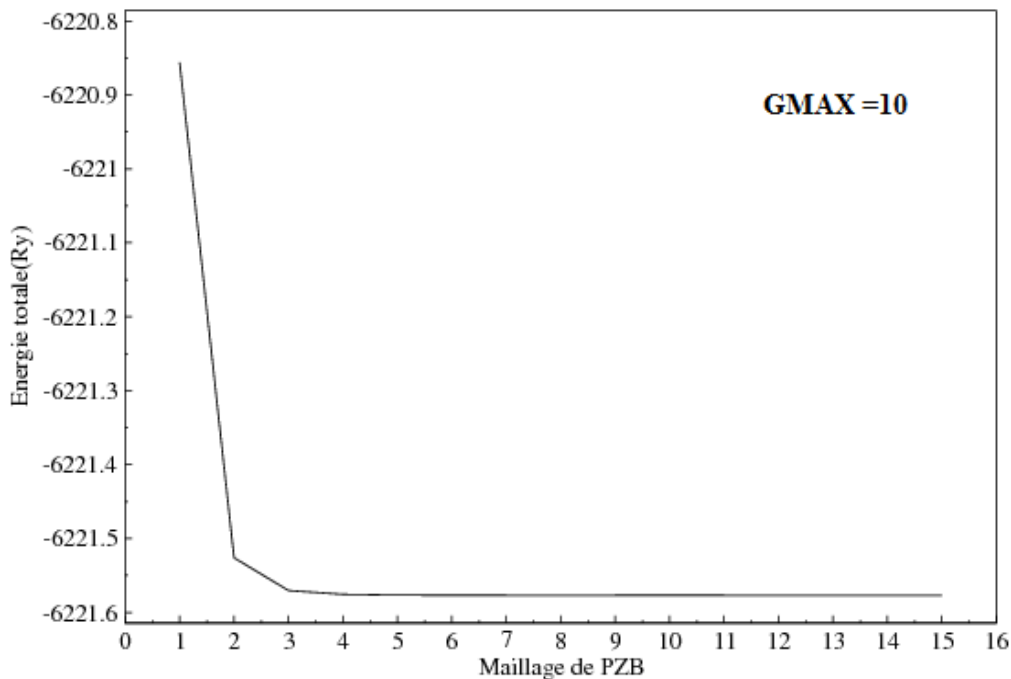


Figure III.2 : Evolution de l'énergie totale d'une maille de CaSe en fonction du maillage de la première zone de Brillouin dans l'approximation GGA (calculs effectués avec une valeur fixe de GMAX = 10).

Cette courbe nous montre que pour des faibles valeurs de nombre de nk , l'énergie du système varie fortement. D'autre part, à partir de la valeur choisie est égale à 10 ce qui correspond à 1000

points dans la première zone de Brillouin, l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé et que la valeur $10 \times 10 \times 10$ représente la valeur optimisée.

III.1.2.2 Choix de paramètre GMAX

La valeur de GMAX est obtenue en fixant nk à la valeur 10 et en faisant varier GMAX de 4 à 14 ; pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale et on trace la courbe (Figure III.3) de variation de l'énergie totale en fonction de GMAX. Ainsi, une valeur de GMAX = 12 est suffisante pour assurer la convergence des énergies de Harris-Foulkers et de Hohenberg-Kohn-Sham.

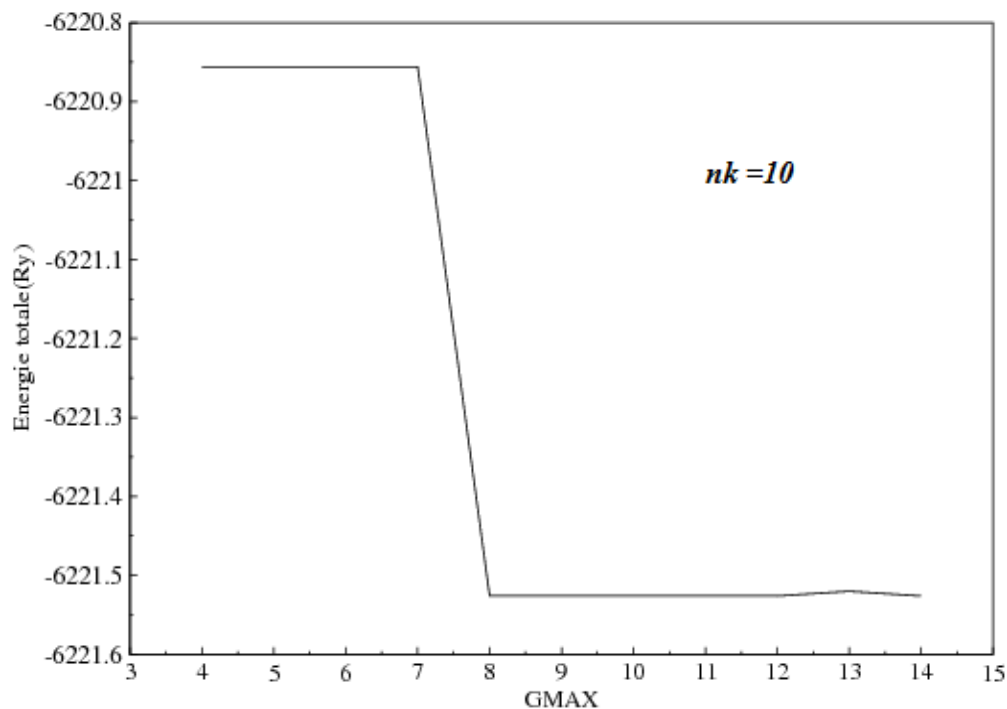


Figure III.3 : Evolution de l'énergie totale d'une maille de CaSe en fonction de GMAX dans l'approximation GGA (calculs effectués avec une valeur fixe de $nk = 10$).

Les paramètres nk et GMAX étant déterminés, il est donc possible de les exécuter dans la simulation.

III.1.3 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales est la première étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Cette fondamentale partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Pour déterminer les paramètres d'équilibre, tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B , nous avons effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental, les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

où E_0, V_0, B_0 et B_0' sont respectivement : l'énergie totale, le volume de la maille unitaire à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.2})$$

Ce paramètre mesure la résistance à un changement du volume dans les matériaux.

Avec l'approximation GGA, on a étudié les propriétés structurales du sélénure de calcium (CaSe) dans la phase rock-salt. La figure III.4 montre la variation de l'énergie totale avec le volume dans la structure rock-salt pour le composé binaire CaSe, calculées en utilisant l'approximation GGA.

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité de l'état fondamental du composé CaSe sont rassemblés dans le tableau III.1.

Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des prédictions théoriques [6 - 8] et des valeurs expérimentales [9] obtenus par d'autres méthodes pour faciliter la comparaison.

Par ailleurs, il est à noter que nos résultats concordent bien avec les résultats expérimentaux et théoriques. Comme première remarque, la valeur du paramètre de maille obtenu par la GGA (5.964 Å) est légèrement surestimée (de 0.81 %) par rapport à la valeur expérimentale (5.916 Å). D'autre part, en ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport à l'approximation utilisée. Cette sous-estimation par rapport à l'expérience est de l'ordre de 1.39 %.

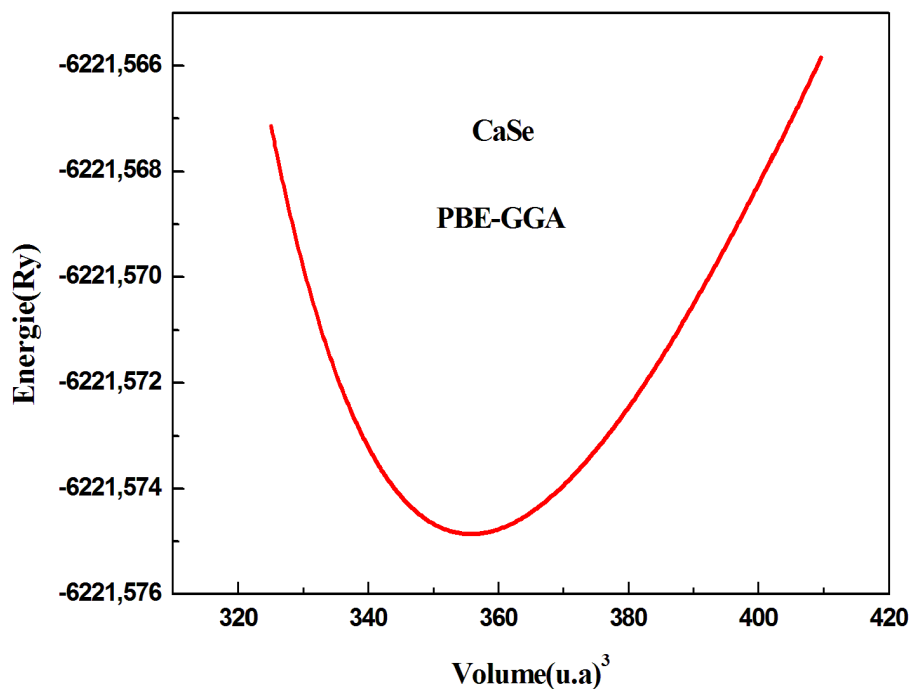


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaSe dans l'approximation GGA.

Tableau III.1 : le paramètre du réseau a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) du composé binaires CaSe à l'équilibre dans phase rock-salt, calculées par la GGA.

CaSe	Paramètre de réseau a_0 (Å)	module de compressibilité B_0 (GPa)
Notre calcul	5.964	50.29
Résultats théoriques	5.968 ^a , 5.829 ^b , 6.087 ^c	48.75 ^a , 56.2 ^b , 50 ^c
Résultat expérimental	5.916 ^d	51 ^d

^a Référence. [6], ^b Référence. [7], ^c Référence. [8], ^d Référence. [9].

En conclusion, nous pouvons conclure que nos évaluations sont en accord avec celles de la littérature. Comme les propriétés structurales ont été mesurées, le calcul des autres propriétés physiques peut donc être lancé.

III.1.4 Propriétés électroniques

Dans cette partie, avec l'approximation GGA, les propriétés électroniques à savoir (le gap énergétique, les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales et partielles) du composé CaSe en phase rock-salt ont été étudiées en utilisant nos paramètres réseau calculés dans la section précédente.

III.1.4.1 Structure de bandes

La théorie des bandes d'énergie des solides est un modèle physique qui permet de modéliser les niveaux énergétiques et elle est de première importance pour déterminer les propriétés électroniques et d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui déroule dans les cristaux. Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles appelés bandes d'énergie permises, séparées par des bandes interdites. Donc les propriétés électroniques dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans ces bandes ainsi que la valeur de gap. La description la plus significative des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace réciproque. En général, cette description est simplifiée en considérant les directions de plus hautes symétries dans la première zone Brillouin.

L'étude de la structure de bande électronique de composé binaire CaSe est calculée le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La courbe de bandes d'énergie du CaSe dans la structure rock-salt est présentée par la figure III.5.

D'après la figure, on remarque que le CaSe possède un gap d'énergie indirect E_{Γ}^X , car le maximum de la bande de valence se situe au point de haute symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction est au point de haute symétrie X. Il est clair que les bandes de conduction sont plus dispersées que celles des bandes de valences, cela est dû au fait que les électrons des bandes de conduction sont plus libres. Le tableau III.2 contient la valeur du gap d'énergie du composé étudié calculés par les approximations GGA et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Il faut noter que la valeur de gap énergétique obtenue 2.099 eV en utilisant l'approximation GGA est en bon accord avec les valeurs théoriques [6], mais elle est inférieure à la valeur expérimentale 3.85 eV [10]. Ce désaccord avec l'expérience s'explique par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [11].

Tableau III.2 : Valeurs du gap énergétique E_g en eV de CaSe en utilisant GGA approximation.

CaSe	E_g (eV)
Notre calcul (GGA)	2.099
Résultats théoriques	2.10 ^a , 2.81 ^a
Résultat expérimental	3.85 ^b

^a Référence. [6], ^b Référence. [10].

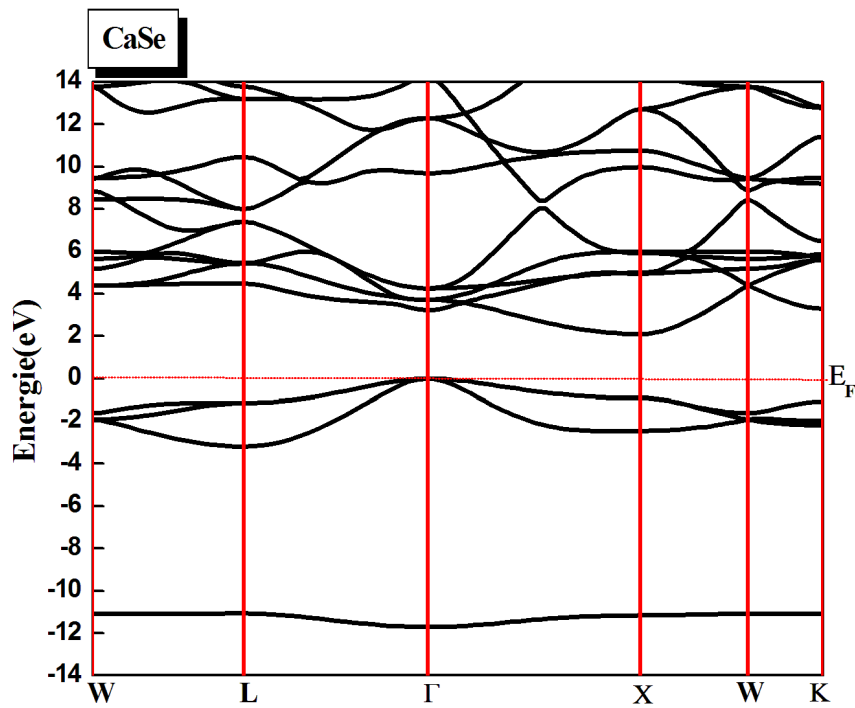


Figure III.5 : Structure de bandes d'énergie du composé CaSe dans la phase rock-salt calculée par GGA.

III.1.4.2 Densité d'états électronique (DOS)

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

En physique de solide, la densité d'états DOS électroniques (DOS en anglais : *Density Of States*) peut être définie comme un nombre d'états électroniques par unité d'énergie. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues $E_{n,k}$ (ou $E_n(k)$) qui ont la périodicité du réseau réciproque, décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par :

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (III.3)$$

Dans notre étude, les densités d'états totales et partielles du composé CaSe projetées, entre -8 et 14 eV, calculées par l'approximation GGA, sont illustrées sur la figure III.7, en considérant le niveau de Fermi E_F comme origine des énergies.

De manière générale, la figure III.6 montre clairement l'existence de deux régions distinctes entre -8 et 14 eV pour le composé binaire CaSe.

À partir du DOS partiel, nous pouvons voir que la région juste en dessous du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie (-3 → 0 eV) est principalement dominée par les états de type p du selenide (Se) avec une faible contribution des états s et p du calcium (Ca). Pour la bande de conduction, nous distinguons une région principalement dominée par les orbitales s, p et d de l'atome Se et les orbitales s, p de l'atome Ca.

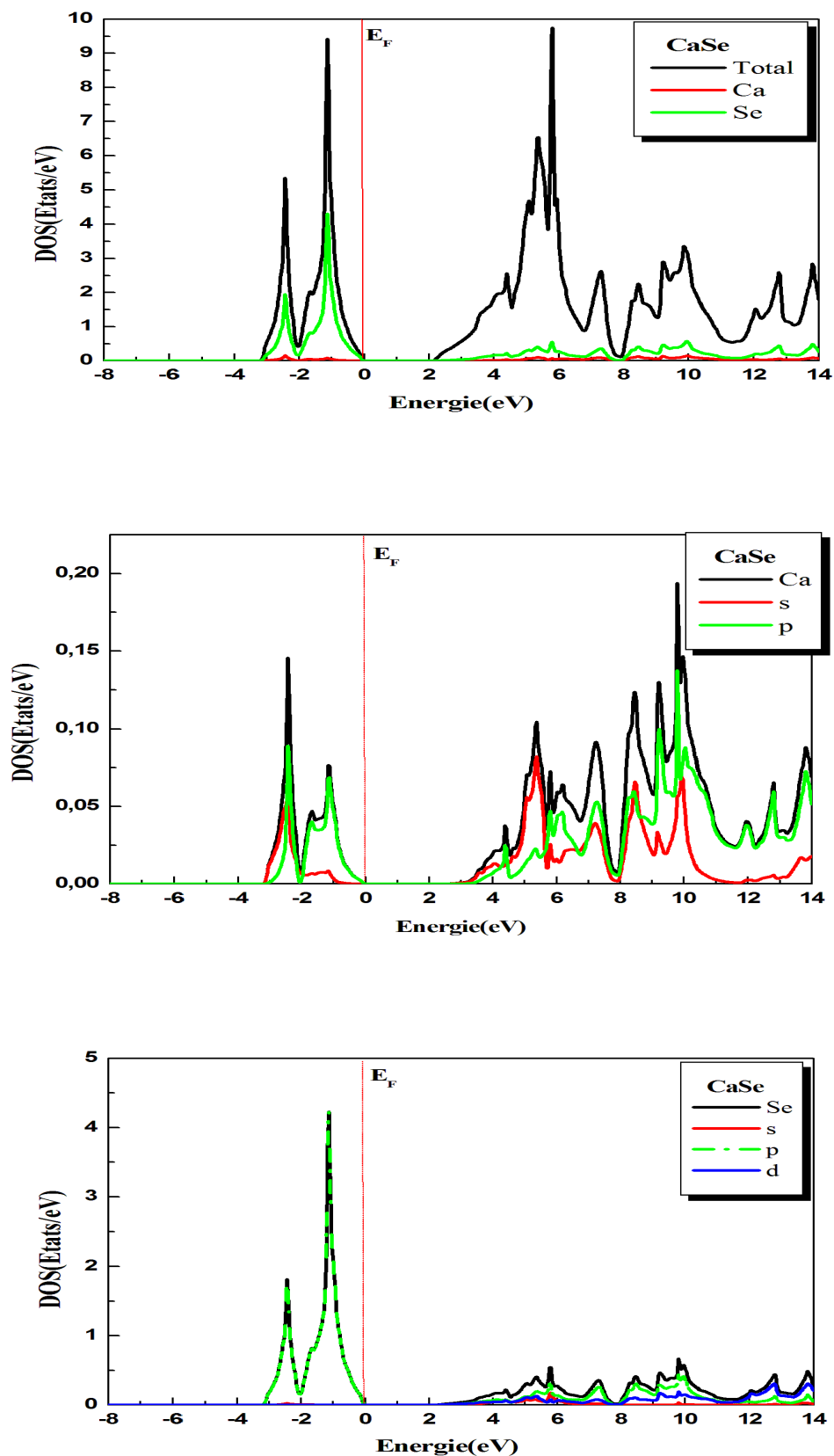


Figure III.6 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du composé CaSe dans la phase rock-salt calculée par GGA.

III.1.5 Conclusion

Dans cette première partie, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour étudier les grandeurs physiques du CaSe massif. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA.

Comme résultats, nous avons maîtrisé partiellement le code WIEN2k en étudiant structurellement et électroniquement la phase rock-salt de CaSe. Pour séparer les états de cœur des états de valences nous avons choisi l'énergie de séparation de 6 Ry. Pour plus de précision sur le calcul, nous avons optimisé les paramètres $R_{MT}K_{max}$ et nombre points k à 8 et 1000 respectivement.

L'investigation des propriétés structurales du CaSe a révélé une parfaite concordance de nos résultats relatifs au paramètre du réseau et au module de compressibilité avec l'expérience et les données théoriques disponibles dans la littérature.

Concernant les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie. Les résultats ont montré que le composé CaSe se comporte comme un semi-conducteur dans la phase rock-salt (NaCl) avec un gap d'énergie indirecte E_{Γ}^X dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Pour interpréter ces résultats, nous avons calculé et confronté la densité d'états (DOS) totales et partielles de composé CaSe massif avec sa structure de bande.

III.2 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$

III.2.1 Détail de calcul

Pour étudier les semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$ dans la deuxième partie de notre travail, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour le composé binaire CaSe ($R_{MT}K_{max}$, l_{max} , RMT, nombre de nk, GMAX). Les calculs à spins polarisés sont effectués avec le logiciel WIEN2k en utilisant la méthode FP-LAPW en conjonction avec l'approche de la supercellule, mais cette fois ci, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité polarisée en spin (SDFT). Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA et les effets relativistes sont pris en considération dans l'approximation scalaire, en négligeant le couplage spin-orbite.

Dans la présente étude, nous avons traité les états ($4s^2$) de Ca, ($3d^{10} 4s^2 4p^4$) de Se et ($3d^5 4s^1$) de Cr comme étant des états de valence. Les valeurs des rayons muffin-tin sont choisies pour être les plus larges possible, de sorte que les sphères MT ne chevauchent pas les valeurs des R_{MT} utilisées dans cette partie sont : 2.1, 2.2 et 2.1 Bohr pour les atomes Ca, Se et Cr respectivement.

Quant à l'intégration de la zone de Brillouin, elle est effectuée avec $10 \times 10 \times 10$ K points. Quant au critère de convergence pour l'énergie totale, il est choisi égal à 10^{-4} Ry.

Une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de CaSe dans la phase rock-salt (NaCl) à symétrie cubique, contenant huit atomes, est utilisée pour simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$. En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Pour le cas correspondant à $x=0.25$, en substituant un atome de Ca par un atome de Cr sans changer les positions des 3 autres atomes de Ca ni celles de Se pour obtenir de l'alliage ternaire $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$. De même manière, nous opérons les concentrations $x=0.50$ et $x=0.75$ en remplaçant deux et trois atomes de Ca par un atome Cr dans le CaSe rock-salt, respectivement. Pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$, la structure cristalline est cubique avec le groupe spatial No.221, tandis que pour $x= 0.50$, le cristal présente une structure tétragonale avec le groupe spatial P4/mmm No.123.

III.2.2 Propriétés structurales

Afin d'obtenir la structure d'état fondamental de tous les systèmes étudiés et de trouver l'état magnétique favorable, nous avons implémenté l'équation d'état de Murnaghan [5] pour les états non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM). Dans le cas des structures antiferromagnétiques, il est possible de déterminer les énergies totales en fonction du volume en construisant des supercellules $1 \times 1 \times 2$ pour obtenir un nombre pair d'éléments Cr. Sur les figures-III 7, III. 8, III. 9 sont représentées les courbes donnant l'énergie en fonction du volume, calculées par l'approximation GGA dans les trois phases ferromagnétiques, antiferromagnétiques et non-magnétiques pour les alliages ternaires $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$.

L'analyse des courbes relatives aux figures-III. 7, III. 8, III. 9 montres que les états ferromagnétiques des trois alliages produisent des énergies inférieures. Il convient de noter que les valeurs de différence d'énergie totale sont positives et sont égales à 0,1937 Ry, 0,3356 Ry et 0,4153 Ry pour les valeurs prévues entre les états non-magnétiques et ferromagnétiques, tandis qu'entre les phases anti-ferromagnétiques et ferromagnétiques sont égales à 0,0792 Ry, 0,0846 Ry et 0,0897 Ry pour $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$, respectivement. Ce qui confirme que ces alliages sont plus stables dans la phase ferromagnétique.

On a étudié les propriétés structurales de l'état fondamental des systèmes ternaires $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) en calculant le paramètre de réseau (a_0) et le module de compressibilité (B) dans la phase ferromagnétique. Les résultats numériques relatifs aux grandeurs d'équilibre sont comparés dans le tableau III.3.

Nous ne disposons pas de données expérimentales publiées des alliages ternaires $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Par conséquent, nous avons optimisé le paramètre de réseau de nos alliages ternaire à partir la loi de Végard [12] s'écrit comme suit :

$$a_{(A_{1-x}B_xC)} = (1-x)a_{AC} + x a_{BC} \quad (IV.1)$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les constantes de réseau d'équilibre des composés binaires AC et BC respectivement, $a_{(A_{1-x}B_xC)}$ est la constante de réseau d'alliage. Nous rappelons que les deux composés binaires CaSe et CrSe ont la structure de rock salt (B1) et leurs paramètres de mailles respectifs sont 5.916 (Å) [9] et 5.34 (Å) [13]. Les valeurs calculées sont ensuite utilisée comme paramètres d'entré dans le code de calcul WIEN2K.

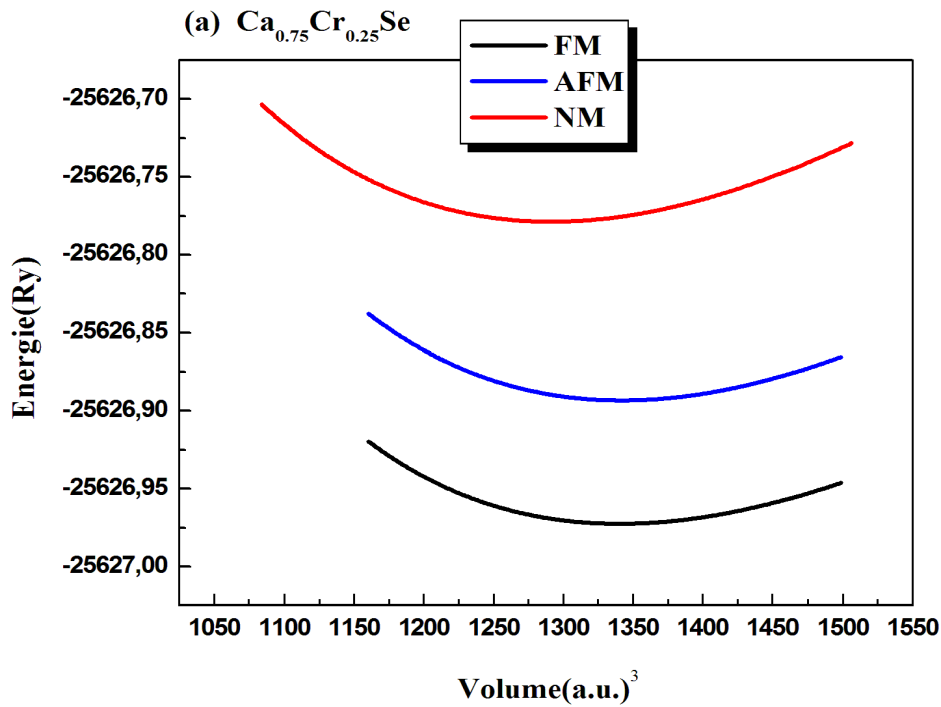


Figure III.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$ dans la phase rock-salt calculée par GGA.

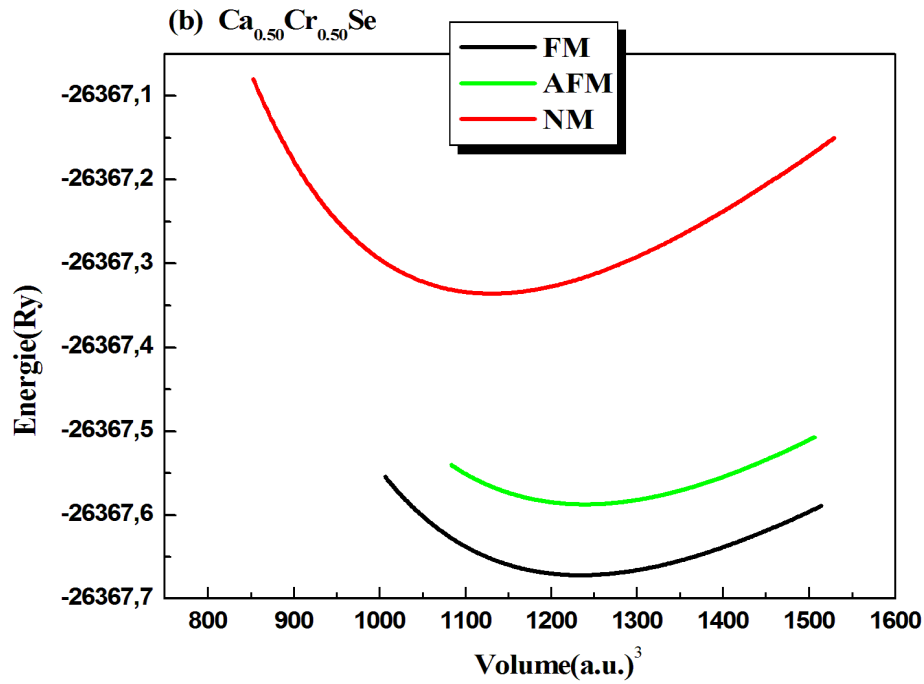


Figure III.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ dans la phase rock-salt calculée par GGA.

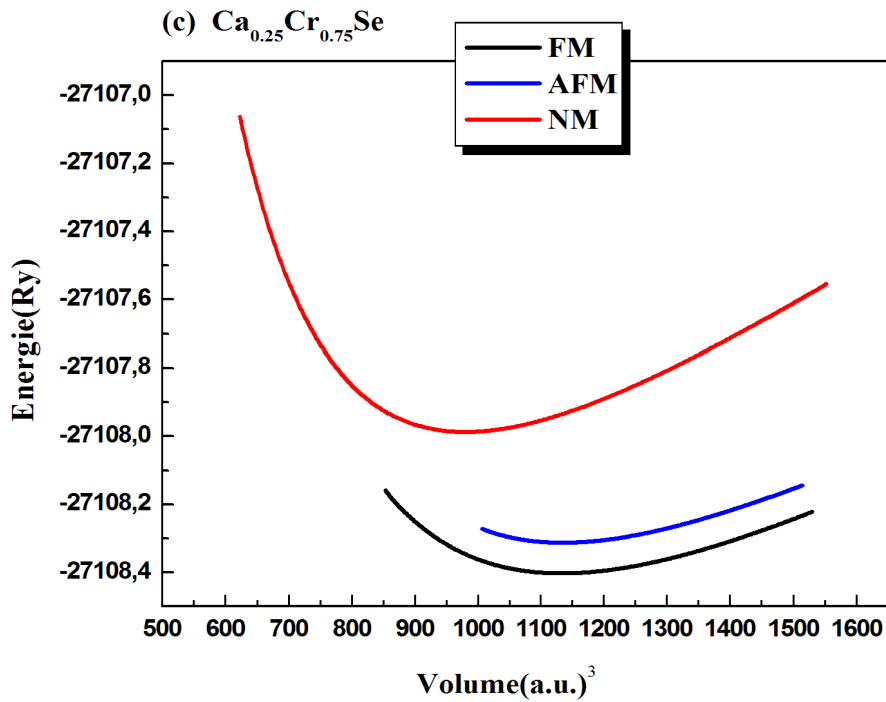


Figure III.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$ dans la phase rock-salt calculée par GGA.

Nous avons remarqué que l'incorporation de Cr dans la maille cristalline de CaSe diminue le paramètre de maille de l'alliage. Selon les résultats obtenus un changement de la constante de réseau résultant de la différence du rayon ionique entre Ca (1,97 Å) et Cr (1,28 Å) est clairement remarqué (Tableau III.3). On remarque également que l'augmentation de x entraîne une augmentation du module de compressibilité (B), ce qui témoigne d'une tendance de l'alliage à devenir dur. D'autre part, nous avons remarqué qu'il n'existe pas de résultats expérimentaux et théoriques des alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) à comparer avec les prédictions de nos travaux.

Tableau III.3 : le paramètre du réseau a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) des alliages ternaires $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) à l'équilibre dans phase rock-salt, calculées par la GGA.

Alliage	a_0 (Å)	B_0 (GPa)
$Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$	5.834	49.89
$Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$	5.676	55.28
$Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$	5.516	62.14

III.2.3 Propriétés électroniques

Avec l'approximation GGA, on a étudié les propriétés électroniques des alliages ternaires $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase ferromagnétique en utilisant nos paramètres optimisés précédemment.

III.2.3.1 Structures de bandes d'énergie

L'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$ est restreinte l'analyse de la structure de bandes pour différentes concentrations x . En effet, l'introduction d'une impureté magnétique donne naissance à des interactions magnétiques ce qui conduit à la modification de la structure de bandes d'énergie et la densité d'état.

Le changement produit est remarqué sur le profil général de ces dernières. Nous avons représenté les structures de bande électroniques pour les alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ trouvées pour spin up et spin down suivant les principaux axes dans la première zone de Brillouin sur les figures III. 10, III. 11, III. 12.

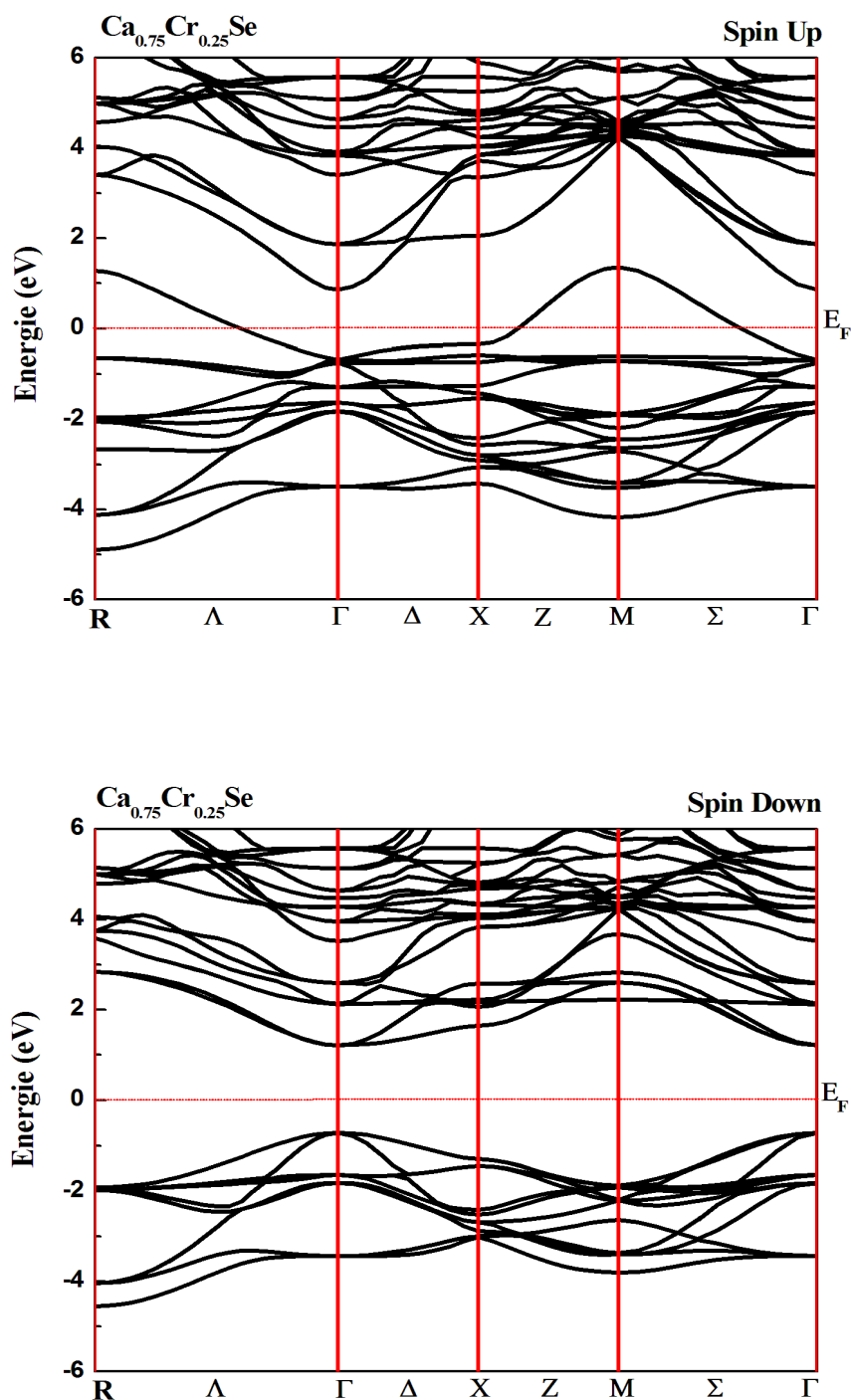


Figure III.10 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin de l'alliage ternaire $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

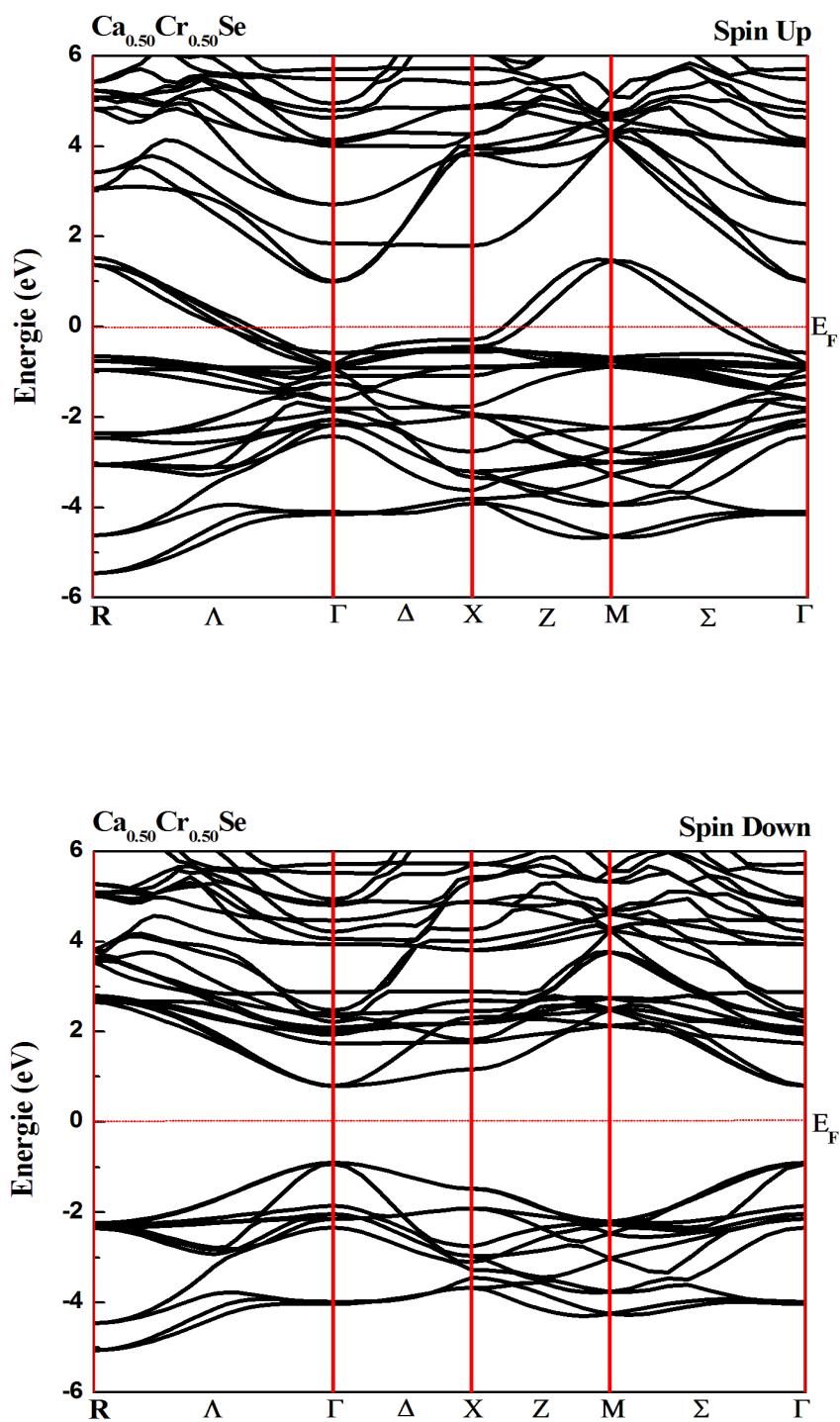


Figure III.11 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin de l'alliage ternaire $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

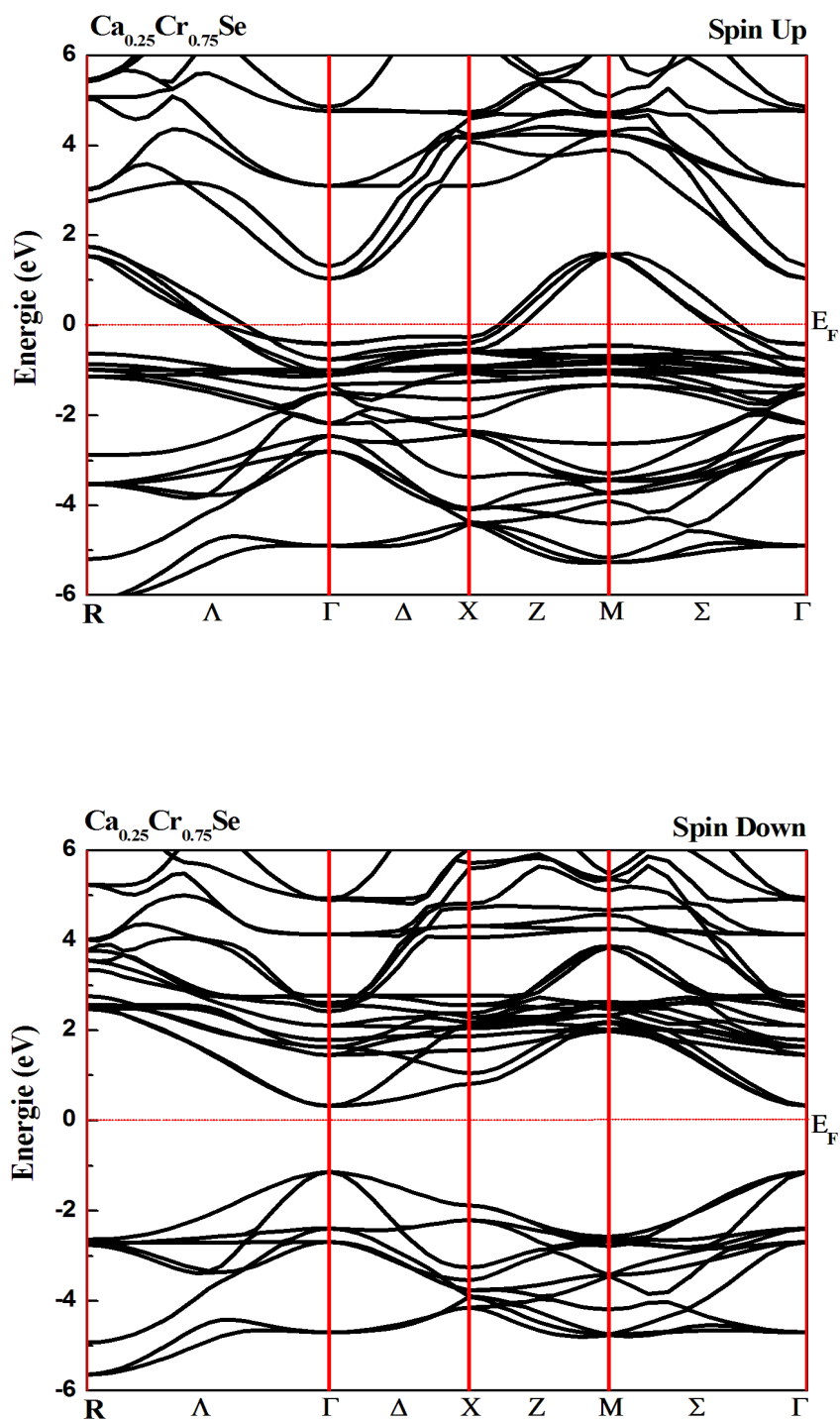


Figure III.12 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin de l'alliage ternaire $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

En examinant ces figures pour tous les alliages étudiés, on peut relever les notes suivantes :

On peut noter que pour les spins majoritaires de tous les systèmes étudiés certaines bandes existent au niveau de Fermi, contrairement pour les spins minoritaires qui présentent une bande interdite qui sépare les états de valence des états de conduction, ce qui clarifier que l'introduction de l'atome de Cr peut entraîner un ordre magnétique dans le CaSe hôte.

Nous pouvons également remarquer que les alliages $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$ ont un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi où, en effet, on remarque pour le spin majoritaire des alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) conserve le comportement métallique, tandis que le spin minoritaire préserve un comportement semi-conducteur, confirmant l'existence d'une polarisation de spin magnétique sur l'impureté Cr. Ces résultats viennent pour approuver et consolider des résultats théoriques obtenus sur d'autres alliages [14-17] ; ayant un comportement identique.

Selon les structures de bandes électroniques polarisées en spin, on définit le gap d'énergie (E_g) pour les spins minoritaires des structures comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. On remarque pour les systèmes $Ca_{1-x}Cr_xSe$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) une bande interdite directe déterminé entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction dans la direction Γ de haute symétrie de la zone de Brillouin montrant leur caractère semiconducteur.

De plus, en ce qui concerne le gap demi-métallique (Half-Metallic gap) G_{HM} , au niveau de Fermi, c'est un déterminant important pour l'utilisation de matériaux demi-métalliques qui est définie comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie la plus haute de spin majoritaire (minoritaire) de la bande de valence [18]. Dans ce cas, le gap demi-métallique 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 de l'alliage ternaire $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$ et le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi dans le canal spin down pour les deux alliages $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$.

Les valeurs calculées du gap d'énergie E_g pour les spins minoritaires des structures et le gap demi-métallique G_{HM} des différents alliages sont rapportés dans le tableau III.4.

On peut voir que le gap des spins minoritaires des systèmes $Ca_{1-x}Cr_xSe$ diminue avec l'augmentation de la concentration x de Cr. Il est aussi claire que les valeurs calculées du gap demi-métallique G_{HM} des alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ devient plus petit avec l'augmentation de la concentration de Cr jusqu'à $x= 0.75$.

Tableau III.4 : Valeurs du gap d'énergie des spins minoritaires $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) et du gap demi-métallique G_{HM} (eV) des alliages ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$).

Alliage	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	G_{HM} (eV)
$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	1.92	0.70
$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$	1.68	0.79
$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	1.45	0.31

Une discussion plus détaillée pour mieux comprendre ces résultats nécessite une détermination de la source de chaque bande dans les deux directions ($\text{Up}\uparrow$ et $\text{Dn}\downarrow$) et ça viendra dans l'analyse des résultats obtenus pour les densités d'états électroniques.

III.2.3.2 densité d'état électronique (DOS)

Pour avoir une idée générale de l'origine des propriétés électroniques, il est intéressant de définir la densité d'états (DOS) afin d'analyser et de comprendre le type d'hybridation et d'élucider les propriétés magnétiques de ces systèmes.

Les courbes de densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) en spin polarisé ont été calculées en utilisant l'approximation GGA pour les alliages ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase ferromagnétique. Ces résultats élucident les origines atomiques et orbitales de différents états de bandes.

Pour montrer l'existence du gap énergétique, on a étudié la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type de matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (\text{III.4})$$

Où : $N(E_F)^\uparrow$ et $N(E_F)^\downarrow$ sont les densités de spin up et de spin down au niveau de Fermi respectivement.

Partant de l'ensemble des TDOS Figure (III-13, III-15 et III-17), on peut constater pour tous les alliages un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation de spin

magnétique de 100 % au niveau de Fermi. En effet, la valeur de la densité d'état est finie pour la direction (spin- up) et nulle pour la direction (spin -down). Il est aussi aisé de voir l'existence d'une bande interdite autour du fermi et ceci pour toutes les concentrations ($x= 0.25, 0.50$ et 0.75).

Selon les courbes PDOS des Figures (III-14, III-16 et III-18) pour les deux orientations du spin des alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ montrent que les branches supérieures et inférieures de la bande de valence et la bande de conduction, respectivement, sont créées par les états partiels "d" de l'atome du chrome, cela indique que le comportement de type demi-métal se caractérise principalement par cet atome.

Pour toutes les concentrations de Cr, les parties les plus hautes des bandes de valence sont construites par les états 3d-Cr qui traversent E_F dans le canal spin up avec une faible contribution des états 4p-Se. Après le Gap, les premiers niveaux de la bande de conduction sont constitués principalement des orbitales d d'atome de transition Cr et la contribution des états s et p des atomes Ca et Se est très faible.

On peut voir aussi que les états 3d dégénérés de (Cr) sont séparés en deux parties le t_{2g} triplement dégénérés (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et les états e_g doublement dégénérés ($d_z^2, d_x^2 - y^2$). De plus, l'énergie des états « e_g » est supérieure à celle des états « t_{2g} » indiquant que l'ion Chrome est trouvée dans l'environnement octaédrique.

Les branches supérieures des bandes de valence à spin majoritaire sont principalement formées par la forte hybridation entre les états 4p (Se) et les états partiellement remplis en 3d (Cr) se trouvant au niveau de Fermi.

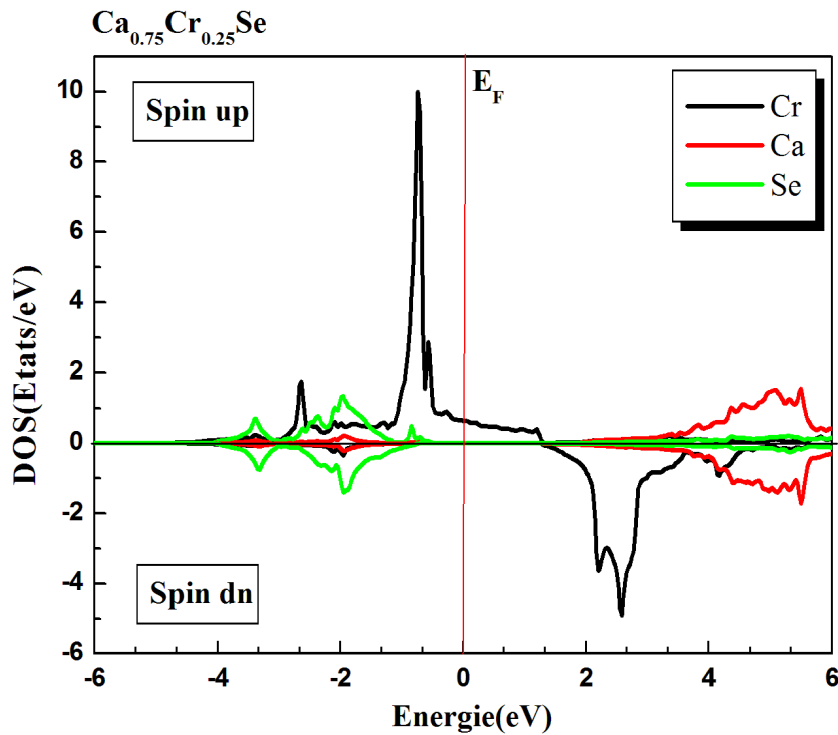
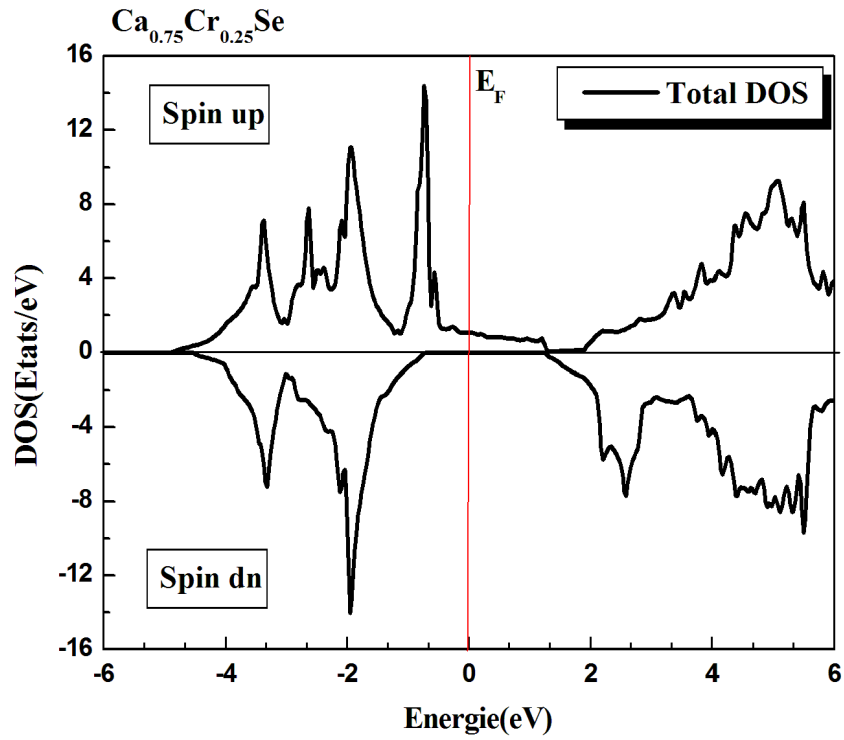


Figure III.13 : Courbes de densités d'états totales du l'alliage $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$ et des éléments Ca, Cr et Se.

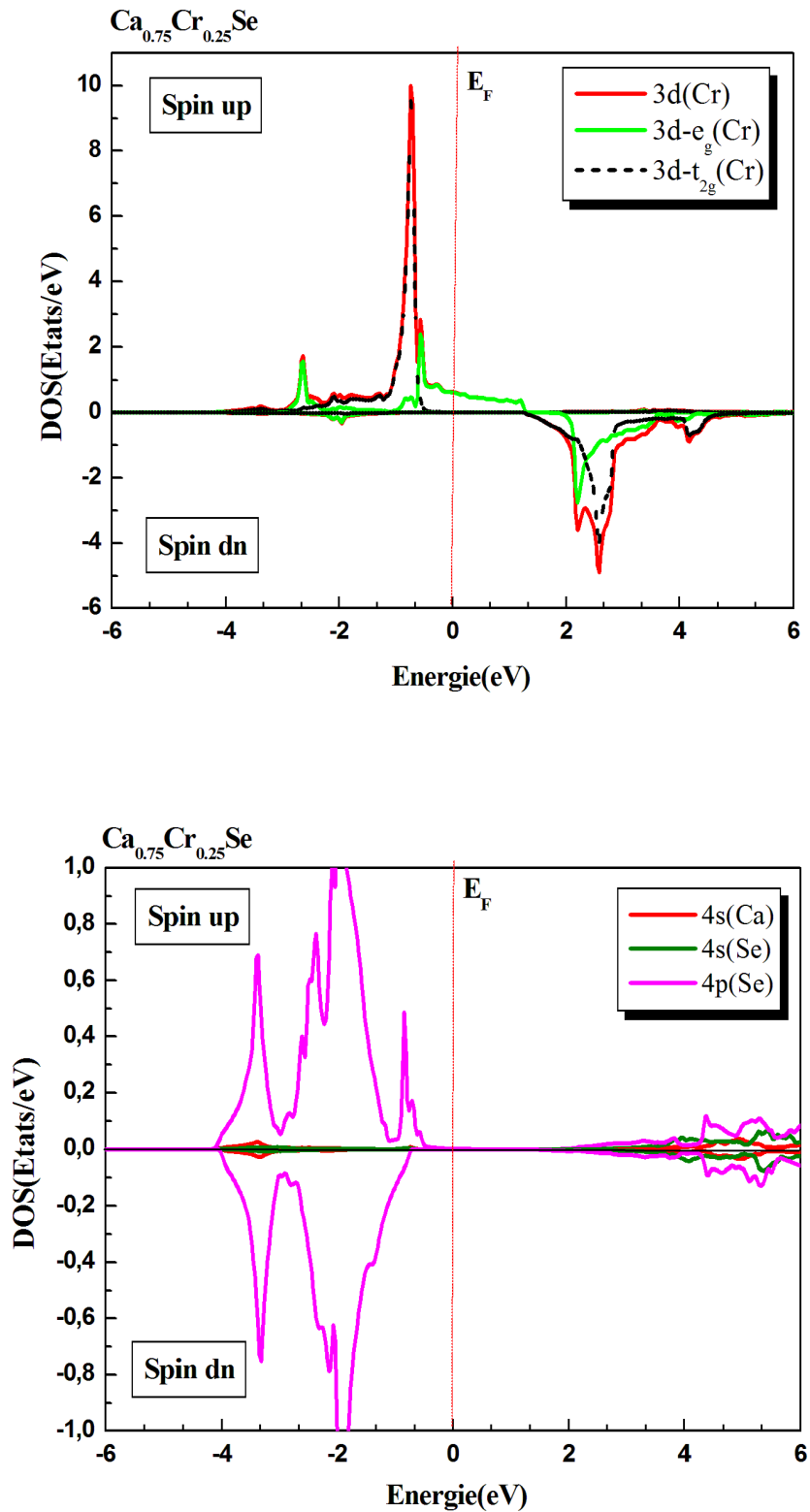


Figure III.14 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin de l'alliage

$Ca_{0.25}Cr_{0.25}Se$.

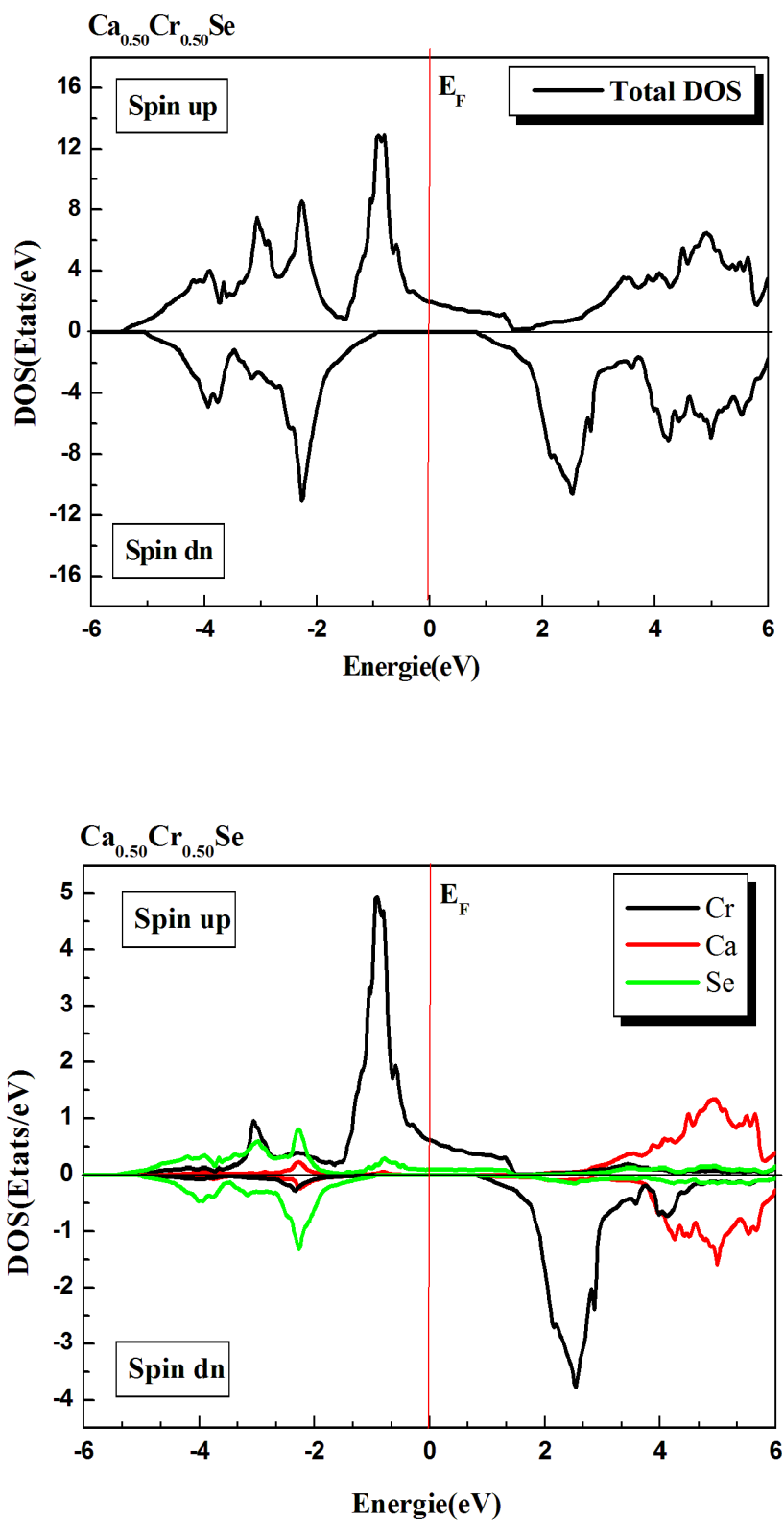


Figure III.15 : Courbes de densités d'états totales de l'alliage $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et des éléments Ca, Cr et Se.

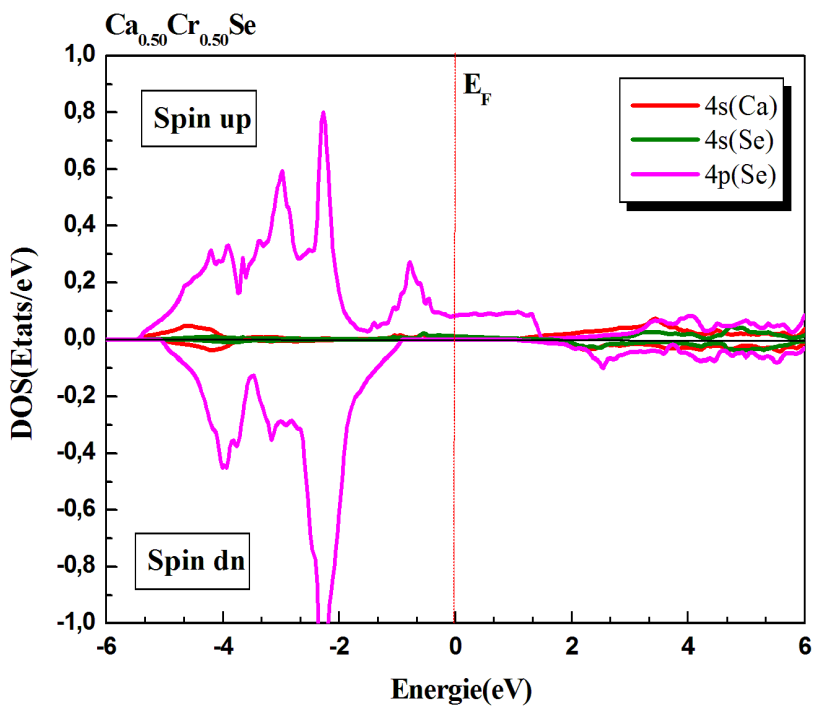
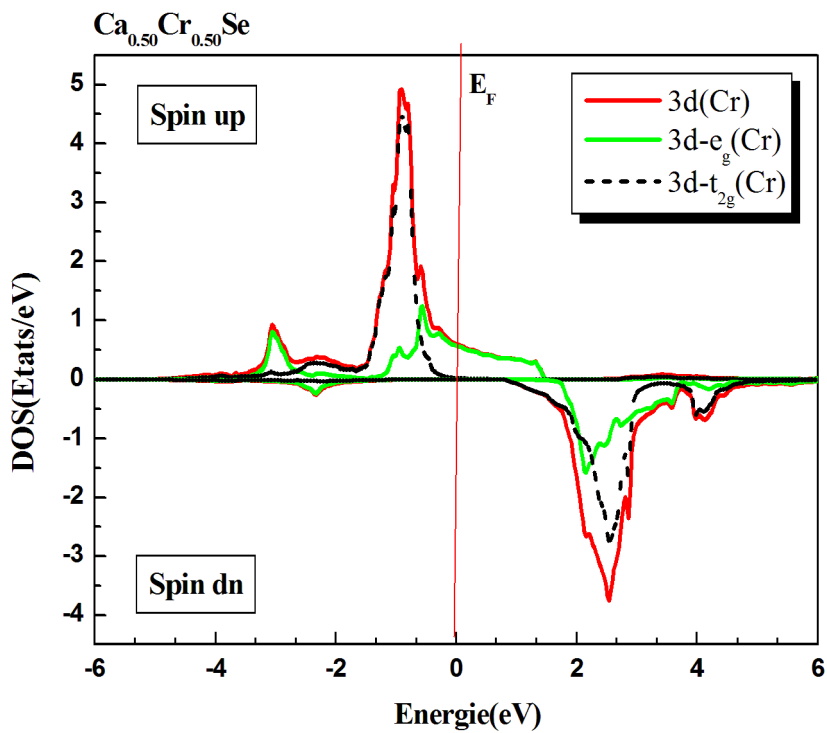


Figure III.16 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin de l'alliage $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$.

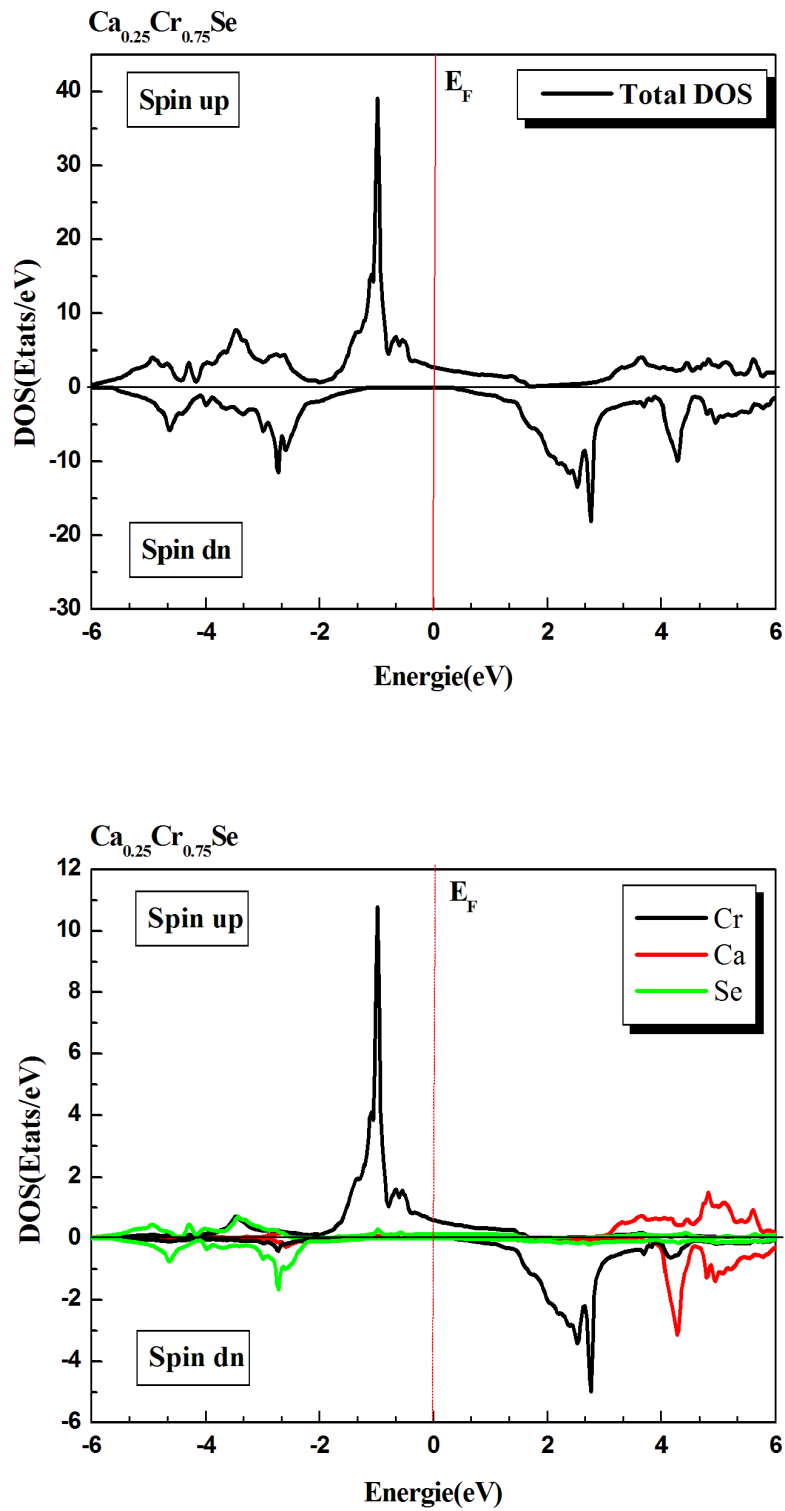


Figure III.17 : Courbes de densités d'états totales de l'alliage $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$ et des éléments Ca, Cr et Se.

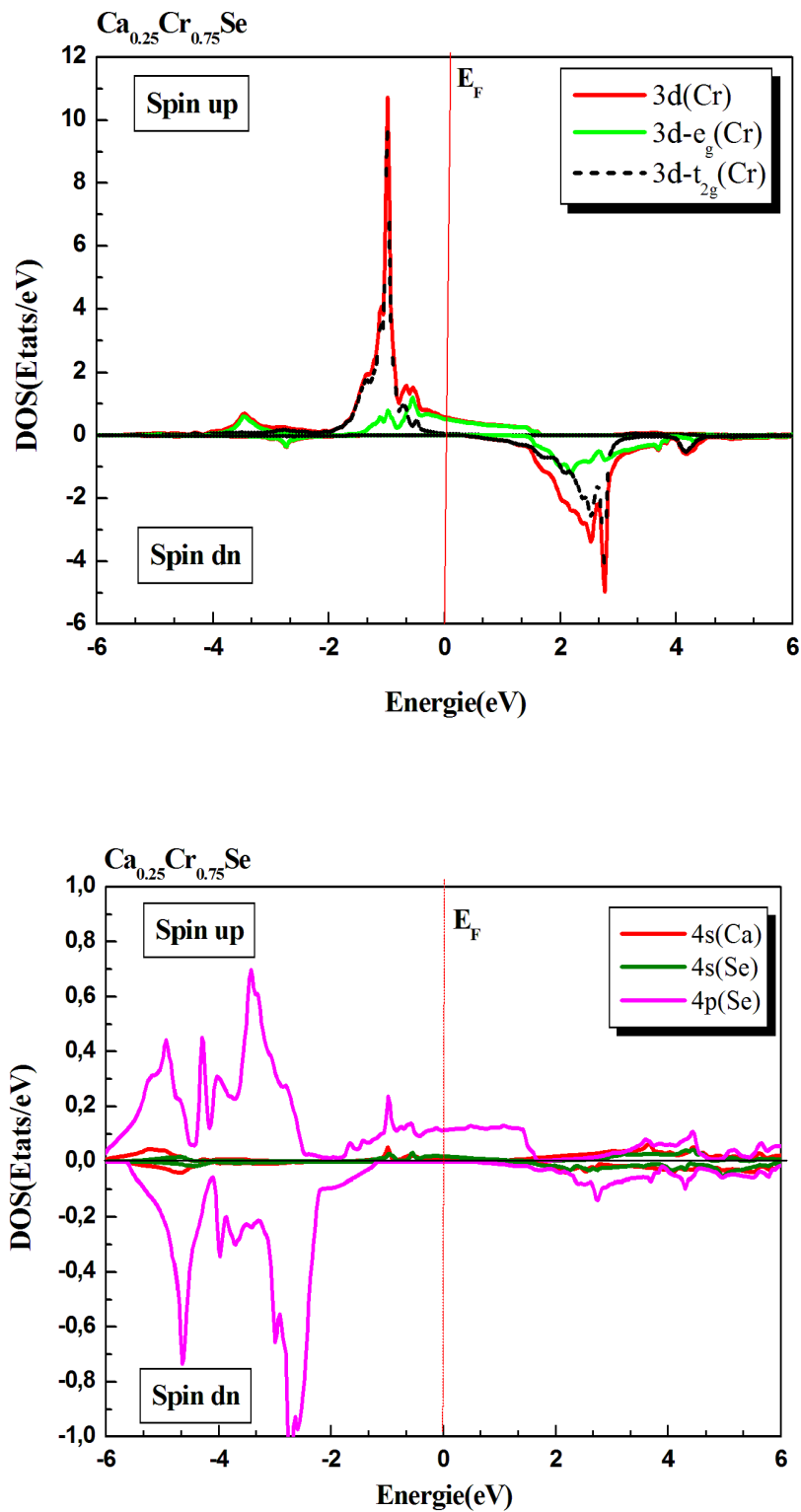


Figure III.18 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin de l'alliage $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$.

III.2.4 Propriétés magnétiques

A partir des figures (III.13, III-14, III-15) les écarts notés entre les courbes TDOS des différents alliages sont principalement dus à l'effet des interactions entre les états 3d(Cr) de l'impureté et les états p (Se), et sont à l'origine de l'apparition d'un moment magnétique principal dans le $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$. Dans cette partie, nous étudions les propriétés ferromagnétiques telles que moment magnétique et les constantes d'échange (s-d) $N_{0\alpha}$ et les échange (p-d) $N_{0\beta}$ à l'aide de fonctions (PBE-GGA).

III.2.4.1 Moments magnétiques totaux et locaux

Le moment magnétique total pour les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ à $x=0.25, 0.50, 0.75$ et les moments magnétiques atomiques de Ca, Cr, Se sont exposés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Moment magnétique total (M_{tot} en μ_B) par atome Cr, moments magnétiques locaux des éléments Cr, Ca, Se pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) en utilisant l'approximation (GGA).

Alliage	$\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	$\text{Ca}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{Se}$	$\text{Ca}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$
M_{tot}	4.000	4.000	4.000
M_{Cr}	3.502	3.457	3.447
M_{Ca}	0.002	0.009	0.016
M_{Se}	-0.035	-0.050	-0.071

On observe que le moment magnétique total de valeur $4 \mu_B$ par atome de Cr est indépendant de la concentration de Cr pour les alliages $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Cette valeur entière de magnéton de Bohr du moment magnétique spécifie le caractère ferromagnétique demi-métallique.

L'atome de Cr participe avec deux électrons aux états de liaison des bandes de valence de semi-conducteurs. On outre la configuration de valence électronique de l'atome de chrome (Cr) dans les alliages $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ devient Cr^{+2} ($d^4-t_{2g}^3e_g^1$).

Selon la théorie du champ cristallin, les états de (Cr) se divisent en états t_{2g} de plus basse énergie et e_g de plus haute énergie, (Figure III.19), c'est-à-dire que Cr subit une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 3d, parce qu'il est dans un champ cristallin de symétrie octaédrique.

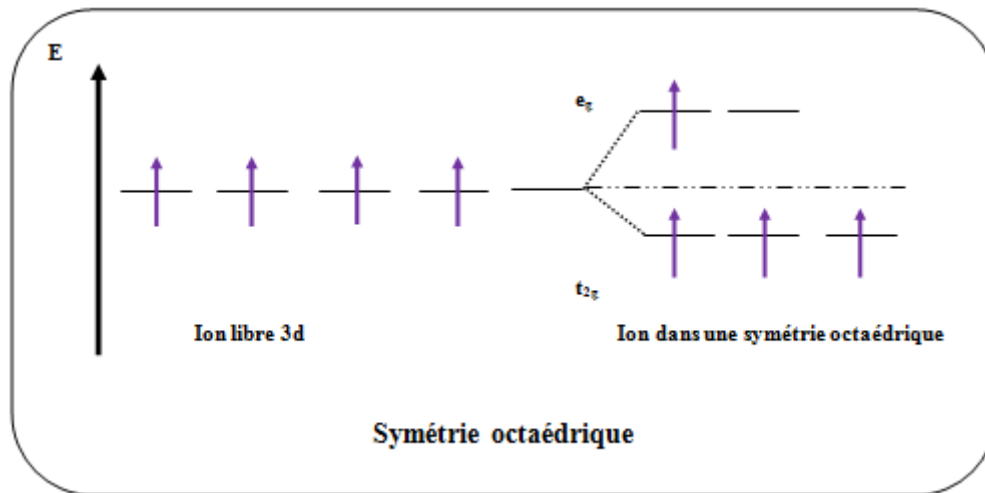


Figure III.19 : Ion (Cr^{2+}) libre et dans une symétrie octaédrique.

Selon la règle de Hund, les états de spin minoritaires 3d(Cr) d'impureté sont vides, tandis que les états de spin majoritaires 3d (Cr) de transition sont partiellement remplis de quatre électrons aux états (t_{2g}) et (e_g) de l'atome de chrome (Cr). Les quatre électrons produisent un moment magnétique total par atome de chrome (Cr) correspondant à toute la concentration de Cr. Cet effet confirme le comportement demi-métallique des alliages.

On peut également déclarer que les valeurs des moments magnétiques de l'atome de chrome (Cr) dans les alliages $Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$ sont respectivement 3.502, 3.457 et 3.447 μ_B . Ces valeurs sont inférieures aux valeurs fournies par la règle de Hand de 4 μ_B dans les trois alliages et ceci en raison de l'interaction d'échange p-d.

Les valeurs négatives des moments magnétiques sur l'atome du Se indiquent que l'interaction entre les moments magnétiques de l'impureté Cr et des ions Se est antiferromagnétique (AFM), tandis que les valeurs positives du moment magnétique sur les sites de Ca montrent que l'interaction entre les moments Ca et Cr est ferromagnétique (FM).

III.2.4.2 Constantes d'échange

Pour 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. 4 et III. 5 ci-dessous [19] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.5})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.6})$$

Où : $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ sont les splittings de bande de conduction et de valence, respectivement, x est la concentration du dopant (x = 0.25, 0.50, 0.75) et $\langle s \rangle$ est la moitié de la valeur du moment magnétique calculé de Cr.

La constante d'échange p-d décrit l'interaction d'échange entre les porteurs de charges (électrons) de la bande de conduction et les états Cr-(3d) tandis que la constant d'échange s-d, elle décrit l'interaction d'échange entre les trous et les états Cr-(3d). Les résultats prévus de ΔE_c , ΔE_v , $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ pour les semi-conducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}Cr_xSe$ sont résumés dans le tableau III-6.

Généralement, pour x=0.25 la valeur positive de $N_0\alpha$ et négative de $N_0\beta$ indiquent qu'entre la bande de conduction de CaSe et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de CaSe et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Remarquons également que pour x=0.50 et x=0.75, les estimations négatives des constantes d'échange ($N_0\alpha$ et $N_0\beta$) confirment le mécanisme de double échange dans nos alliages où les interactions entre les états Ca (4s)-Cr (3d) et Se(p)-Cr (3d) sont parallèles et confèrent aux alliages le caractère ferromagnétique.

En valeur absolue, on note une augmentation des grandeurs ΔE_c , ΔE_v et $N_0\alpha$ et une diminution de grandeur $N_0\beta$ avec l'augmentation de la concentration du dopant (Cr) dans les alliages.

Tableau III.6 Valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence $\Delta_x^c(pd)$ et de conduction $\Delta_x^c(pd)$ et des constantes d'échanges $N_0\beta$ (eV) et $N_0\alpha$ (eV) des alliages $Ca_{1-x}Cr_xSe$ et ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) calculées par la méthode (PBE-GGA).

Alliage	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Ca_{0.75}Cr_{0.25}Se$	0.3556	-2.0661	0.7112	-4.1322
$Ca_{0.50}Cr_{0.50}Se$	-0.1974	-2.3559	-0.1974	-2.3559
$Ca_{0.25}Cr_{0.75}Se$	-0.7125	-2.8877	-0.475	-1.9251

Références du chapitre III

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review B* **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical review* **140**, 1133 (1965).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865(1996).
- [5] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, **30**, 244(1944).
- [6] H. Luo , R. G. Greene , K. G. Handehari , T. Li and A. L. Ruoff, *Physical review B*, **50**, 16232(1994).
- [7] Z. Charifi, H. Baaziz, F.E. Hassan and N. Bouarissa, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 4083(2005).
- [8] P.Cortona and P. Masri, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 8947(1998).
- [9] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chemical physics letters* **367**, 430-438 (2003).
- [10] Y. Kaneko and T.Koda, *Journal of Crystal Growth* **86**, 72-78(1988).
- [11] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [12] L. Vegard, *Physics* **5**, 17-26 (1921).
- [13] A. Belkadi, K.O.Obodo, Y.Zaoui, et al, *Spin* **8**, 1850019 (2018)
- [14] A. Mokaddem, B. Doumi, A. Sayede, D. Bensaid, A. Tadjer and M. Boutaleb, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 157-164(2015).
- [15] S.M. Alay-e-Abbas, K.M .Wong, N.A. Noor, A. Shaukat and Y. Lei , *Solid State Sciences* **14**, 1525-1535(2012).
- [16] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber and A. Boudali, *J. Superconductivity and Novel Magnetism*, **32**, 2185-2192(2019).
- [17] O. Hamidane, A. Medour and Ch. Bourouis, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **32**, 2155-2164(2019).
- [18] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, *Solid state communications*, **133**, 301-304(2005).
- [19] S .Sanvito, P. Ordejón, & N.A. Hill. *Physical Review B* **63**, 165206 (2001).

Chapitre IV

*Etude des semi-conducteurs
magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$*

IV.1 Détails de calculs

Les calculs effectués dans ce chapitre sont faits en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1] implémentée dans le code WIEN2k [2]. Pour le calcul des propriétés structurales et thermodynamiques, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof PBE-GGA [3] tandis que pour l'étude des propriétés électroniques et optiques, on a également employé la récente approche appelée approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ [4].

Une supercellule standard $1 \times 1 \times 1$ de SrS dans la phase rock-salt (NaCl), contenant huit atomes, est utilisée pour simuler les structures des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$. En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Pour le cas correspondant à $x = 0.25$, en substituant un atome de Sr par un atome de Mn sans changer les positions des 3 autres atomes de Sr ni celles de S pour obtenir l'alliage $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$.

De même manière, nous opérons les compositions $x = 0.50$ et $x = 0.75$ en remplaçant deux et trois atomes de Sr par un atome Mn dans le SrS rock-salt, respectivement. Pour $x = 0.25$ et $x = 0.75$, les alliages ont une structure cubique appartenant au groupe spatial No.221, tandis que pour $x = 0.50$ l'alliage a une structure tétragonale du groupe spatial P4/mmm n° 123.

Les valeurs du rayon muffin-étain des atomes qui caractérisent l'alliage examiné $Sr_{1-x}Mn_xS$ sont de 2,2 ; 2,00 ; 1,60 a.u pour Sr, Mn et S respectivement. On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 10^{-4} Ry. Quant à l'intégration de la zone de Brillouin, elle est effectuée avec $8 \times 8 \times 8$ K points.

Afin de représenter les propriétés optiques, le calcul SCF (potentiel du calcul de convergence) est effectué pour un très grand nombre de k-points, nous avons utilisé une amende de 7000 k-points dans la zone de Brillouin pour avoir une convergence bien précise. La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que les états Sr : Kr ($5s^2$), Mn : Ar ($4s^2 3d^5$) and S : Ne ($3s^2 3p^4$), soient considérés comme étant des états de valence, et les autres sont traités comme des états de cœur.

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$ sous température élevée et haute pression, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye. Dans ces derniers calculs, nous utilisons le pseudo code Gibbs [5].

IV.2 Etude du binaire SrS

Avant de passer aux calculs des propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$, on va étudier les propriétés de SrS, car les grandeurs structurales et électroniques qui caractérisent ce dernier sont nécessaires pour nos calculs.

IV.2.1. Les propriétés structurales

Dans le but de confirmer la structure la plus stable pour le composé SrS, nous réalisons l'optimisation structurale dans la structure NaCl (B1) et CsCl (B2) en ajustant l'équation d'état empirique de Murnaghan [6] pour les états ferromagnétiques (FM). Pour deux structures cubiques, les atomes de Sr et S sont situés respectivement à (0, 0, 0) et (0,50, 0,50, 0,50). Il est vérifié que le composé SrS est plus stable dans B1 que dans la structure B2 qui apparaît sur la figure IV.1.

Dans notre cas, afin d'étudier les propriétés structurales telles que les constantes de réseau (a_0), le module de masse (B_0) et leurs dérivées de pression (B_0') pour le composé SrS, nous avons ajusté la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Le tableau IV.1 inclut nos résultats de prédiction pour le composé SrS, la valeur expérimentale [7] et les calculs théoriques précédents [8 - 10] sont donnés à titre de comparaison.

En effet, une surestimation du paramètre de maille par rapport à la valeur expérimentale en utilisant l'approximation GGA a été notée. Elle est de l'ordre de 0.61 % pour le composé binaire SrS.

D'autre part, le module de compressibilité adopte un comportement contraire au paramètre du réseau, il est sous-estimé par l'approximation GGA. Les sous estimations par rapport à valeur expérimentale pour le composé SrS est d'environ 18.64 %. En comparant nos prédictions avec ceux réalisés par d'autres méthodes de premier principe, nous affirmons en général qu'il y a un très bon accord entre nos valeurs obtenues et celles des autres travaux.

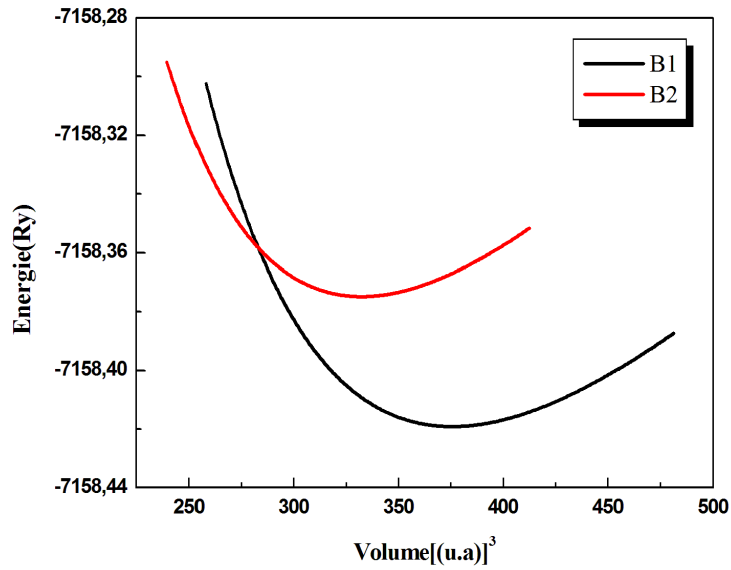


Figure IV.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour SrS dans la structure NaCl (B1) et CsCl (B2).

Tableau IV.1 : Le paramètre du réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B_0' du composé binaires SrS à l'équilibre dans la phase rock-salt, calculées par l'approximation GGA.

SrS	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
Notre calcul	6.061	47.184	4.109
Résultat expérimental	6.024 ^a	58 ^a	-
Résultats théoriques	6.035 ^b , 6.076 ^c , 5.774 ^d	48 ^b , 47 ^c , 62 ^d	3.96 ^b , 4.19 ^c

^aRéférence. [7], ^b Référence. [8], ^c Référence. [9], ^d Référence. [10].

IV.2.2. Les propriétés électroniques

IV.2.2.1 La structure de bande

La figure IV.2 montre la structure de bande électronique de composé binaire SrS calculée le long de différentes lignes de symétrie de la première zone de Brillouin. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau IV.2.

D'après la figure, nous observons que le binaire SrS dans la phase NaCl est un semi-conducteur à gap indirect E_{Γ}^X , car le maximum de la bande de valence se situe au point de haute symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction est au point de haute symétrie X.

La valeur du gap trouvée par notre calcul est en accord avec d'autres calculs semblables R Khenata et al. [9], L. Y. Lu et al [11]. Le désaccord avec l'expérience [12] s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consistent en la sous-estimation du gap [13].

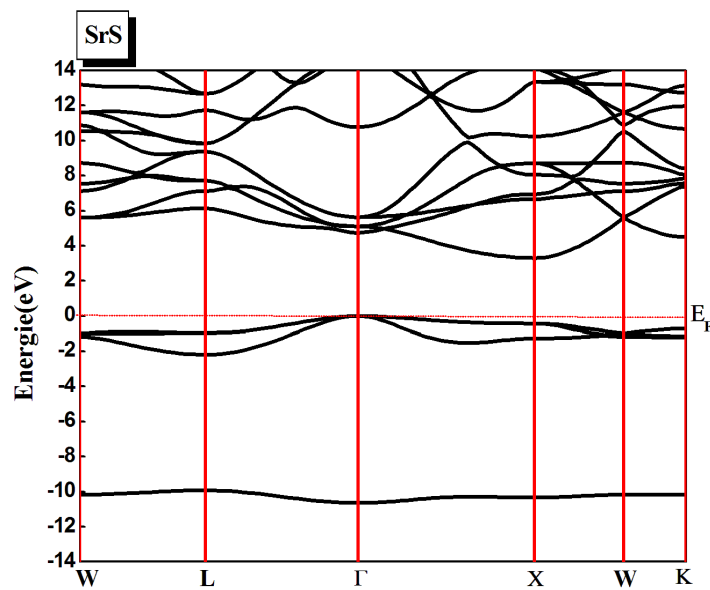


Figure IV.2 : Structure de bandes d'énergie du composé SrS dans la phase rock-salt calculée par l'approximation mBJ-GGA.

Tableau IV.2 : Valeurs du gap énergétique E_g en eV de SrS dans la phase rock-salt calculées par l'approximation mBJ-GGA.

composé	Eg (eV)		
	Notre etude	Exp	Autres calculs
SrS [Γ -X]	3.30	4.32 ^a	2.45 ^b , 2.60 ^c
SrS [Γ - Γ]	-	5.387 ^a	3.74 ^b , 3.88 ^c

^a Référence. [12], ^b Référence. [9]. ^c Référence. [11]

IV.2.2.2 Densité d'états électronique (DOS)

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetés, entre -14 et 16 eV calculés par l'approximation mBJ-GGA sont illustrées sur la figure IV.3, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. De manière générale, il existe trois régions principales pour le composé SrS.

Du DOS partiel, nous pouvons voir que la première région entre -10,70 eV et -9,85 eV est dominée par les états s de l'atome S, alors que dans la région suivante juste en dessous du niveau de Fermi est principalement composée par les états p de l'atome S avec une petite contribution des états p et d de l'élément Sr.

Concernant la bande de conduction, on distingue une région composée principalement par les états s, p de l'atome Sr et les orbitales p de l'élément S avec la principale contribution des orbitales d de Sr.

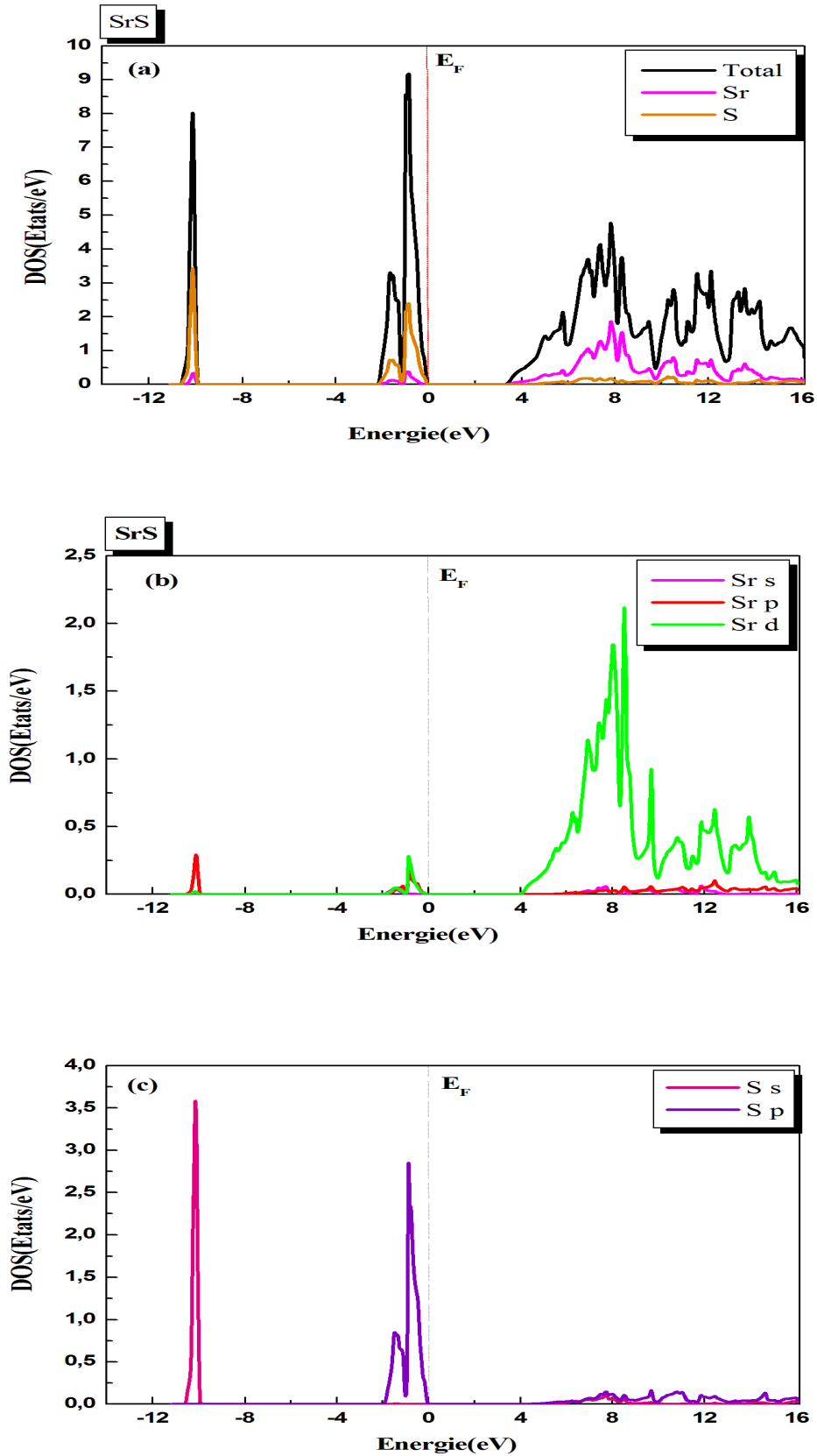


Figure IV.3 : Courbes de densités d'états électroniques totale et partielle du composé SrS dans la phase rock-salt calculée par l'approximation mBJ-GGA.

IV.3 Etude des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75)

IV.3.1 Introduction

Dans cette section, nous étudions les effets de l'impureté (Mn) magnétique sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et les propriétés optiques du semi-conducteur SrS. La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code (WIEN2K), basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet ainsi que la méthode des orbitales locales (FP-LAPW+lo) et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce matériau a attiré l'attention des chercheurs en raison de son utilisation technologique potentielle. Nous avons effectué cette étude, en considérant trois alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0.25$ et $x = 0.50$ et $x = 0.75$) sont obtenus par remplacement de l'atome Sr par des atomes (Mn).

Dans un premier temps, on détermine tout d'abord la phase magnétique la plus stable parmi les trois phases ferromagnétiques (FM), antiferromagnétique (AFM) et paramagnétiques (PM) ; ensuite, on étudie les propriétés électroniques, magnétiques, thermodynamiques et les propriétés optiques dans la structure la plus stable pour voir le comportement des différents alliages.

IV.3.2. Propriétés structurales

IV.3.2.1. Etude de la stabilité des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75)

Pour trouver l'état magnétique favorable de chaque alliage, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les alliages ternaires $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ calculées dans les différentes phases ferromagnétiques, antiferromagnétiques et paramagnétiques. Les calculs ont été exécutés à l'aide de l'approximation PBE-GGA.

Les figures - IV 4, IV. 5, IV.6 sont représentées l'énergie totale en fonction du volume pour (a) $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$, (b) $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et (c) $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ dans les différents états magnétiques de FM, État AFM et NM. En utilisant l'énergie totale de l'état fondamental, nous trouvons que les différences énergétiques totales ($E_{NM}-E_{FM}$) sont égales à 0,2462, 0,4464 et 0,5150 eV et ($E_{AFM}-E_{FM}$) sont égales à 0,0246, 0,0348 et 0,0352 eV. Par conséquent, les valeurs positives des différences d'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$, à $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$, confirment que la structure magnétique la plus stable est la structure FM.

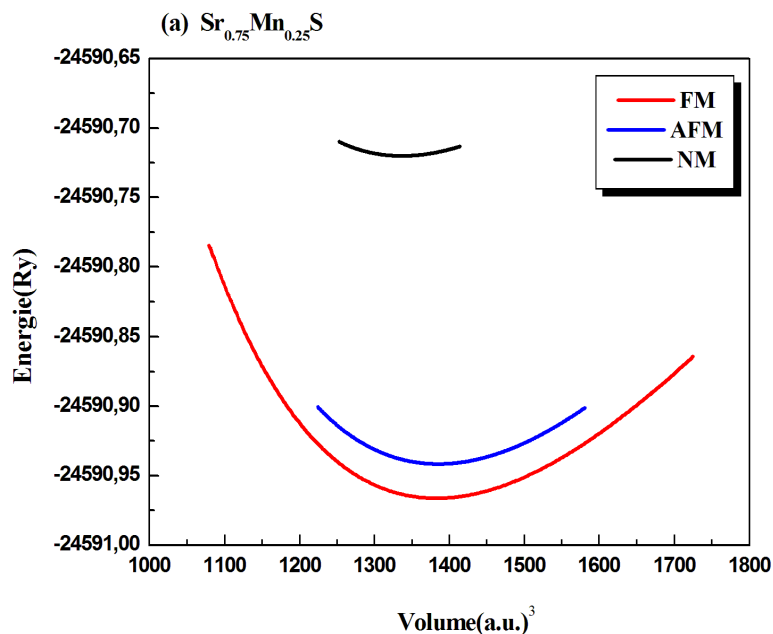


Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ dans la phase rock-salt calculée par l'approximation GGA.

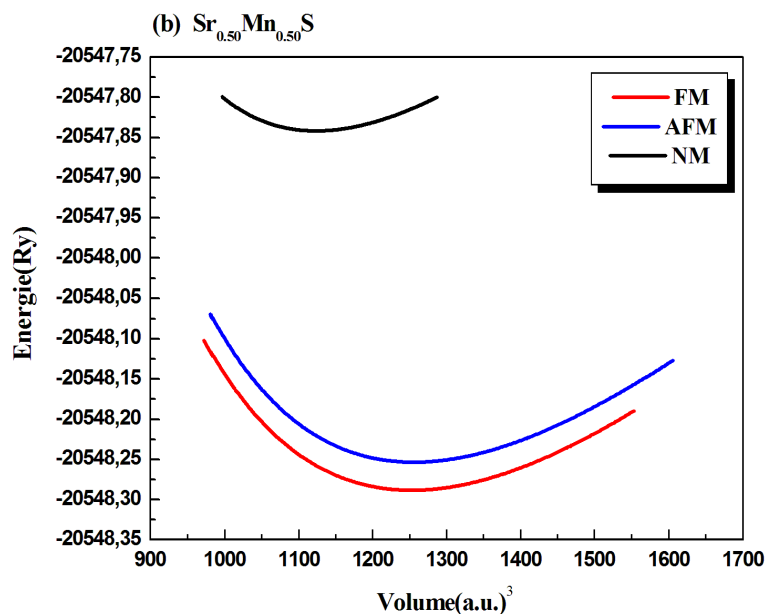


Figure IV.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ dans la phase rock-salt calculée par l'approximation GGA.

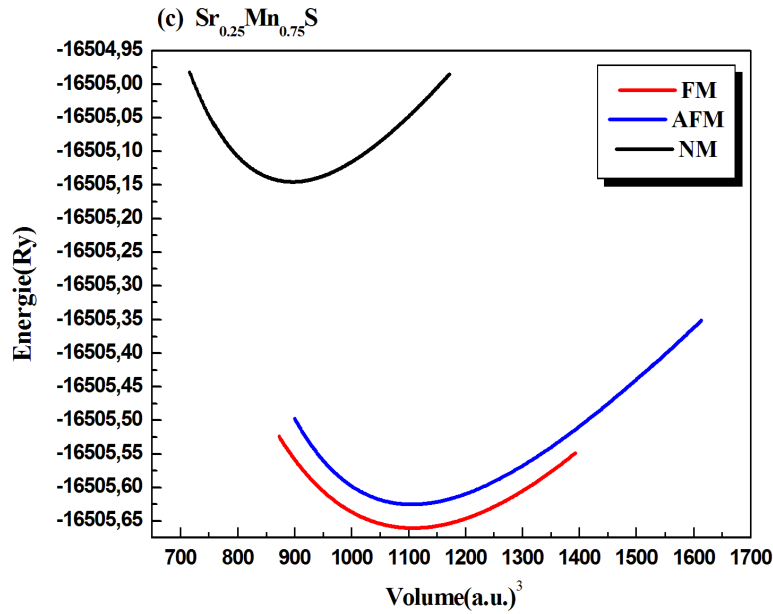


Figure IV.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage ternaire $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ dans la phase rock-salt calculée par l'approximation GGA.

IV.3.2.2. Détermination des paramètres structuraux des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25$, 0.50 et 0.75)

Dans le tableau IV. 3, on présente les résultats numériques du paramètre de réseau et du module de compressibilité et sa dérivée des différents alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25$, 0.50 et 0.75) dans la phase ferromagnétique.

Habituellement, dans le traitement des alliages, on suppose que les atomes sont situés aux sites de réseau idéaux et le paramètre cristallin optimisé pour un alliage ternaire $A_{1-x}B_xC$ d'après la loi de Vegard [14] s'écrit comme suit :

$$a_{(A_{1-x}B_xC)} = (1-x)a_{AC} + x a_{BC} \quad (IV.1)$$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les constantes de réseau d'équilibre des composés binaires AC et BC respectivement, $a_{(A_{1-x}B_xC)}$ est la constante de réseau d'alliage. Cependant, une violation de la loi de Vegard a été signalée dans les alliages de semi-conducteurs à la fois expérimentalement [15, 16] et théoriquement [17-18]. Par conséquent, la constante de réseau de l'alliage peut s'écrire [19] :

$$a_{(A_{1-x}B_xC)} = (1-x)a_{AC} + x a_{BC} - x(1-x)b \quad (IV.2)$$

Où b est le paramètre de "bowing".

Les résultats obtenus pour la dépendance de la composition du paramètre de réseau d'équilibre calculés pour l'alliage $Sr_{1-x}Mn_xS$ sont montrés sur la figure IV.7. Une petite déviation de la loi de Vegard est clairement visible pour cet alliage avec un paramètre de bowing vers le haut égal à $-0,49 \text{ \AA}$.

Nous avons observé que l'augmentation de la compressibilité s'accompagne avec la diminution de la constante de réseau et il convient de mentionner que les semi-conducteurs des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ sont devenus plus durs. D'autre part, nous avons remarqué qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques des paramètres structuraux pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) à comparer avec les prédictions de notre travail.

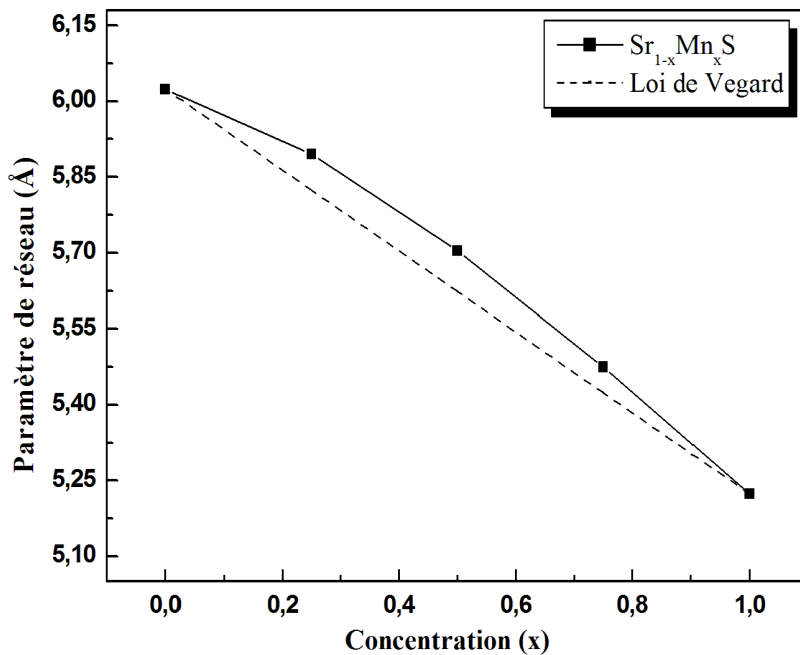


Figure IV.7 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Sr_{1-x}Mn_xS$ (ligne continue), comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard (ligne pointillée).

Tableau IV.3 : Le paramètre du réseau a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) à l'équilibre dans phase rock-salt, calculées par l'approximation PBE-GGA.

Alliage	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
$Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$	5.895	51.258	4.219
$Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$	5.704	56.610	3.928
$Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$	5.475	59.210	2.754

IV.3.3 Propriétés électroniques

Avec l'approximation mBJ-GGA, on a étudié les propriétés électroniques des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase ferromagnétique en utilisant nos paramètres de réseau calculés.

IV.3.3.1 Structures de bandes électroniques

En tenant compte les structures de bande électroniques pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ trouvées pour spin up et spin down en phase FM sont affichés sur les figures IV.8, IV.9, IV.10, où la direction de rotation (spin up et spin down) est prise comme direction de rotation de Mn et le niveau de Fermi est fixé à zéro. En examinant ces figures pour tous les alliages étudiés, on peut relever les notes suivantes :

Les structures de bandes polarisées en spin pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25,0.50,0.75$) présentent un comportement semi-conducteur pour les deux canaux de spin (up et down), pour plus de précisions, nous pouvons voir que dans le cas des états de spin majoritaires, les bandes de valence supérieures sont plus proches du niveau de Fermi que du minimum de la conduction bandes qui se déplacent vers des énergies plus élevées, tandis que les états de spin minoritaires montrent que les bandes interdites sont symétriques autour du niveau de Fermi.

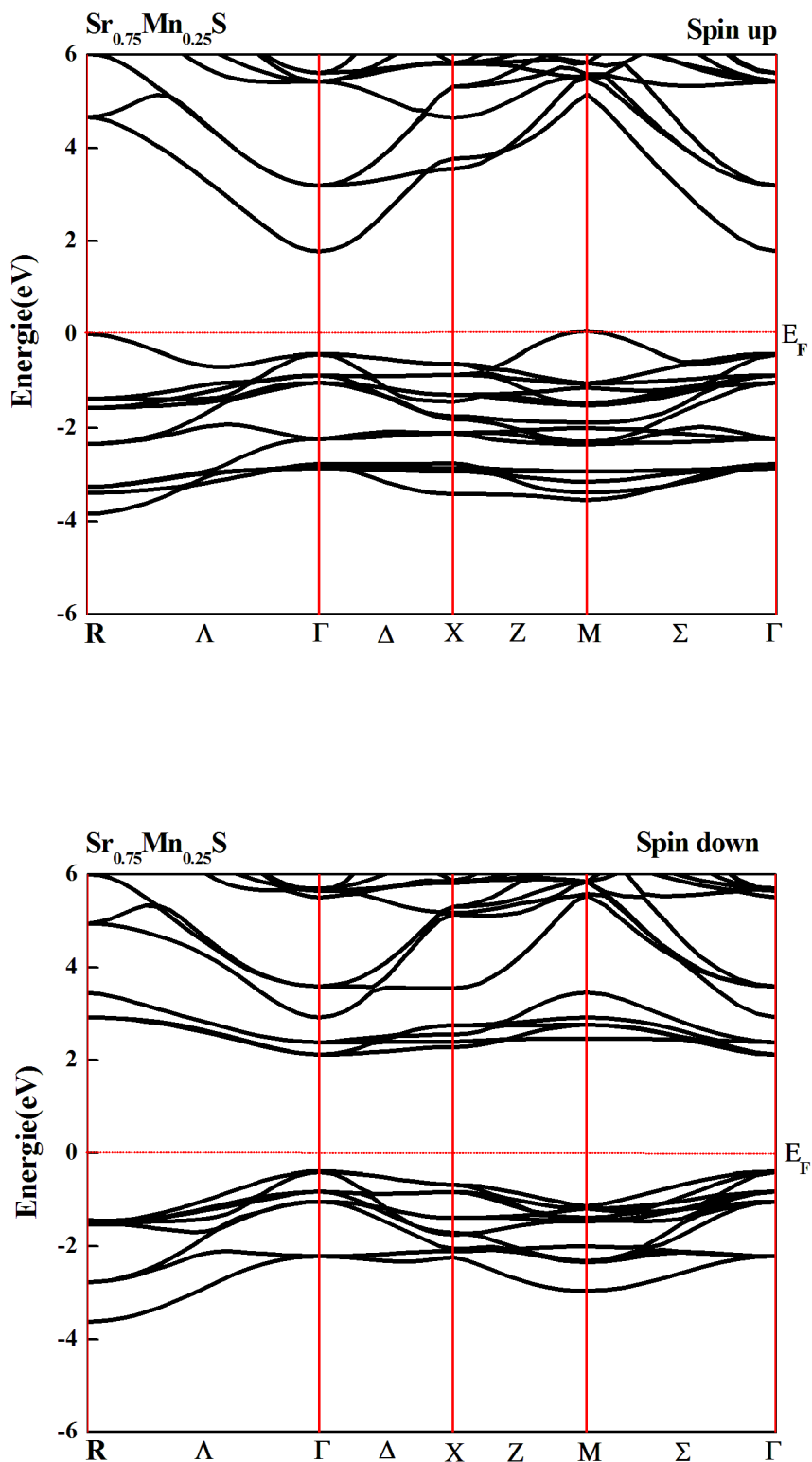


Figure IV.8 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ calculées avec l'approximation mBJ-GGA

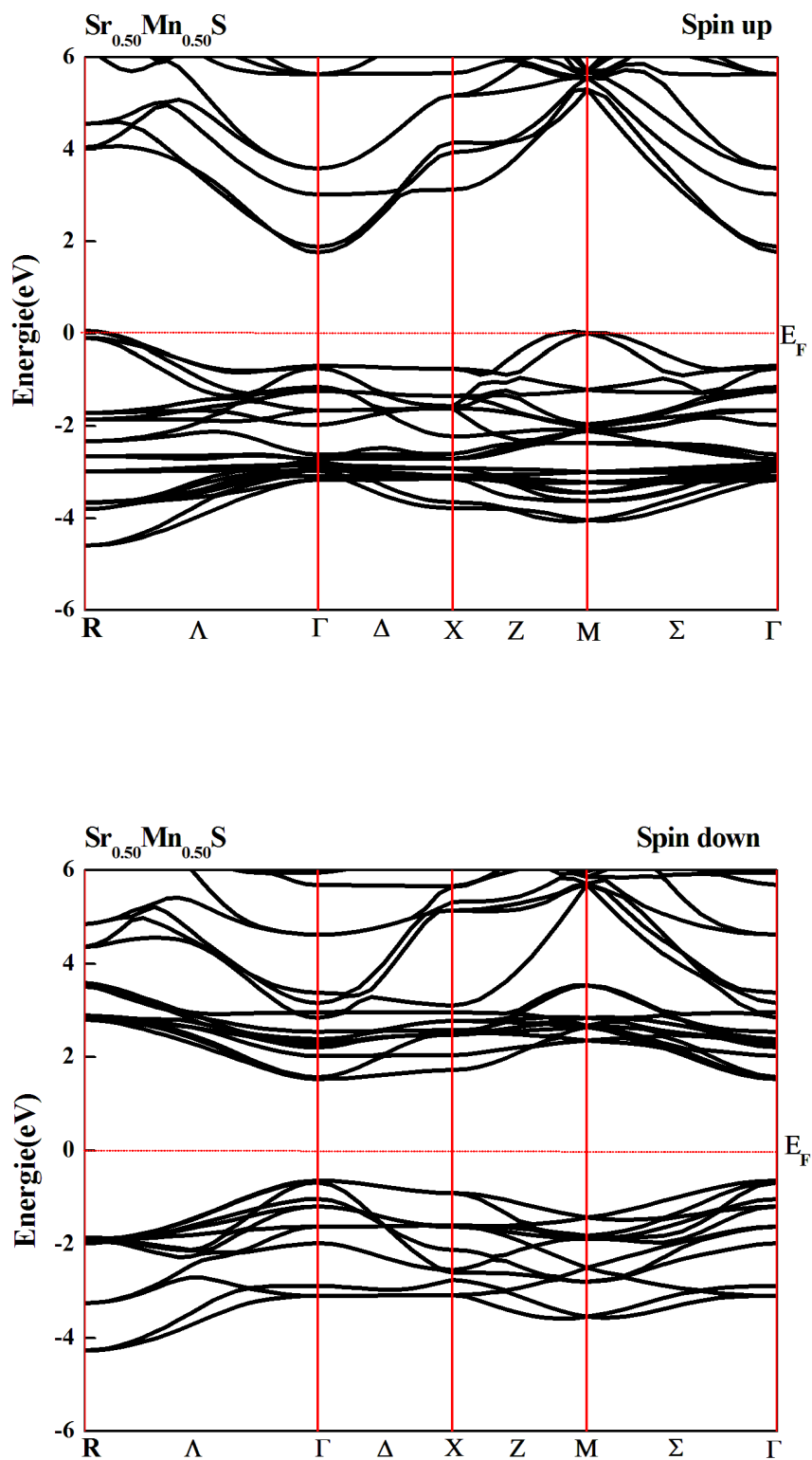


Figure IV.9 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ calculées avec l'approximation mBJ-GGA

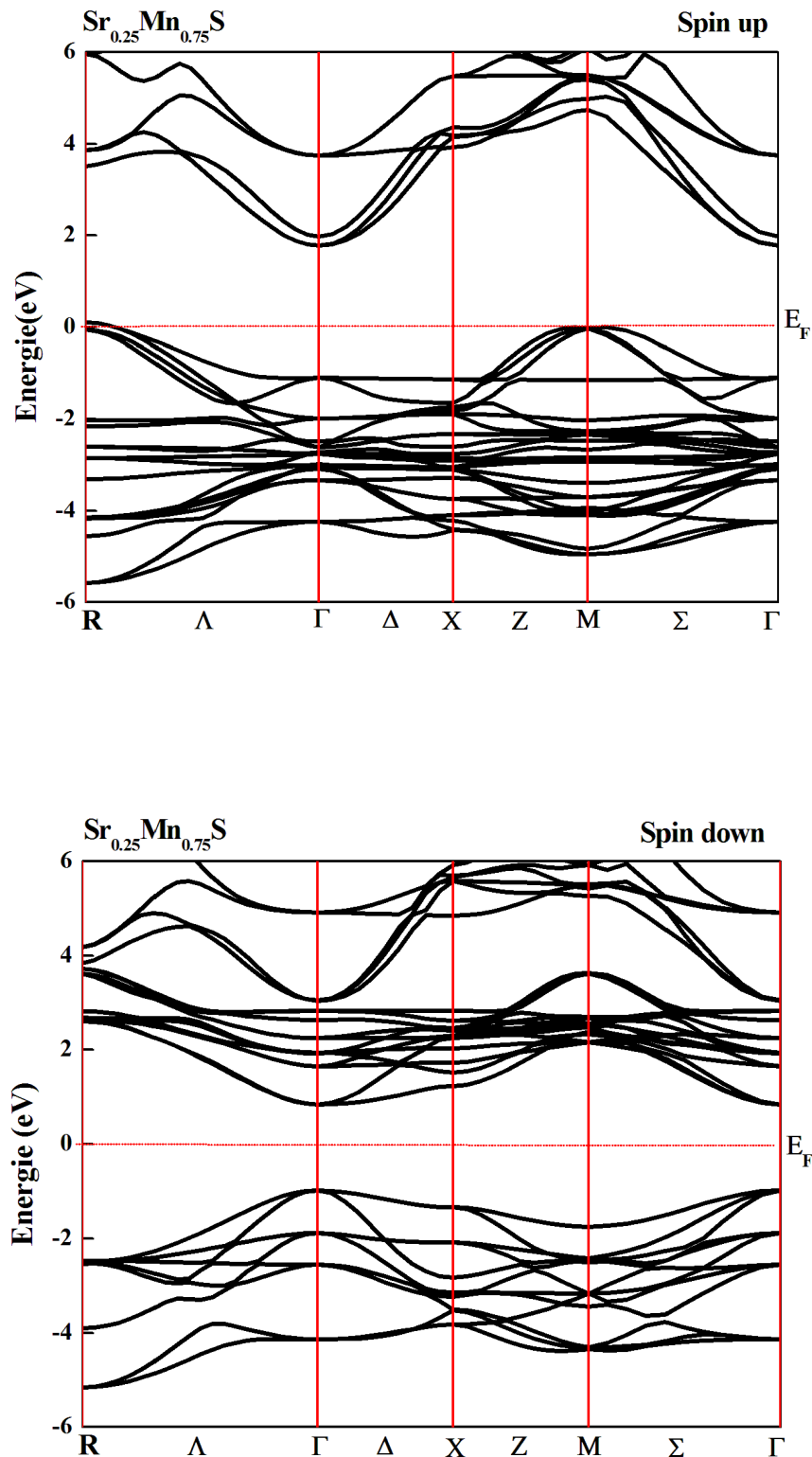


Figure IV.10 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ calculées avec l'approximation mBJ-GGA

Nous pouvons également remarquer que les états de spin down ont des bandes interdites directes aux points de symétrie élevés pour les alliages donnés, car le haut des bandes de valence est situé au point gamma de la zone Brillouin et au minimum de la conduction bandes est également situé au point gamma.

Cependant, nos calculs de gap d'énergie E_g (eV) sont donnés dans le tableau IV.4. Nous avons observé que les valeurs calculées de gap d'énergie E_g (eV) diminuaient avec l'augmentation de la concentration de Mn, ce qui signifie que ces résultats font de ces alliages un nouveau candidat potentiel pour les dispositifs spintroniques.

Tableau IV.4. Valeurs du gap d'énergie des spins minoritaires $E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV) des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$).

Alliage	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)
$Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ [$\Gamma-\Gamma$]	2.512
$Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ [$\Gamma-\Gamma$]	2.165
$Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ [$\Gamma-\Gamma$]	1.811

IV.3.3.2 densité d'état électronique (DOS)

Après avoir analysé la structure de bande électronique des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$), on va dans ce qui suit réaliser 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 et pour détecter le mécanisme qui a conduit à générer l'état de ferromagnétisme. Les courbes du (TDOS) et du (PDOS) pour $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$, $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$, respectivement, sont présentés sur les figures IV.11, IV.12, IV.13.

Selon les courbes TDOS, à cause de l'interaction d'échange entre S-3p et Mn-3d, certains états sont élevés au niveau de Fermi (E_F) dans le cas du spin majoritaire. Alors que dans le cas du spin minoritaire, nous avons noté que la densité totale de l'état est nulle au niveau de Fermi ($N \downarrow (E_F) = 0$) pour les concentrations ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$), qui affirment que les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ avec ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) sont des semi-conducteurs.

Selon la théorie du champ cristallin [20,21], les courbes PDOS des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ avec ($x = 0,25, 0,50$ et $0,75$) présentent que les états 3d (Mn) connaissent une dégénérescence dictée par l'environnement octaédrique (La phase rock-salt) de manganèse. Les états 3d (Mn) sont éclatés en deux niveaux désignés par le t_{2g} triplement dégénérés (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et les états e_g doublement dégénérés ($d_z^2, d_x^2-y^2$). L'étude détaillée de ces alliages révèle que la 3d (Mn) était centrée dans la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) des deux cas de spin. De plus, on note que le pic des états « e_g » est supérieure à celle des états « t_{2g} » à cause de l'environnement octaédrique de l'atome Mn. On peut examiner les courbes PDOS de nos systèmes ternaires en divisant l'intervalle -6 (eV) à +6 (eV) en deux régions comme suit :

- $-3.5 \text{ (eV)} < E < (E_F)$: les états électroniques qui occupent cette intervalle résultent principalement de l'hybridation entre les orbitales "3d - e_g " "3d - t_{2g} " du Mn et les orbitales "3p "S, "5s "Sr pour les spins majoritaires.
- $1.5 \text{ (eV)} < E < 6 \text{ (eV)}$: sur cette région interviennent les états "3d- e_g " et "3d - t_{2g} " de Mn pour le cas des spins minoritaires et leur contributions est dépendante de la concentration du dopant (Mn) dans les alliages.

D'autre part, la présence d'états électroniques au niveau de Fermi n'a pas été observée pour toutes les compositions étudiées. Au vu de ces résultats, on peut dire que les trois alliages ternaires ont donc un caractère semi-conducteur ferromagnétique.

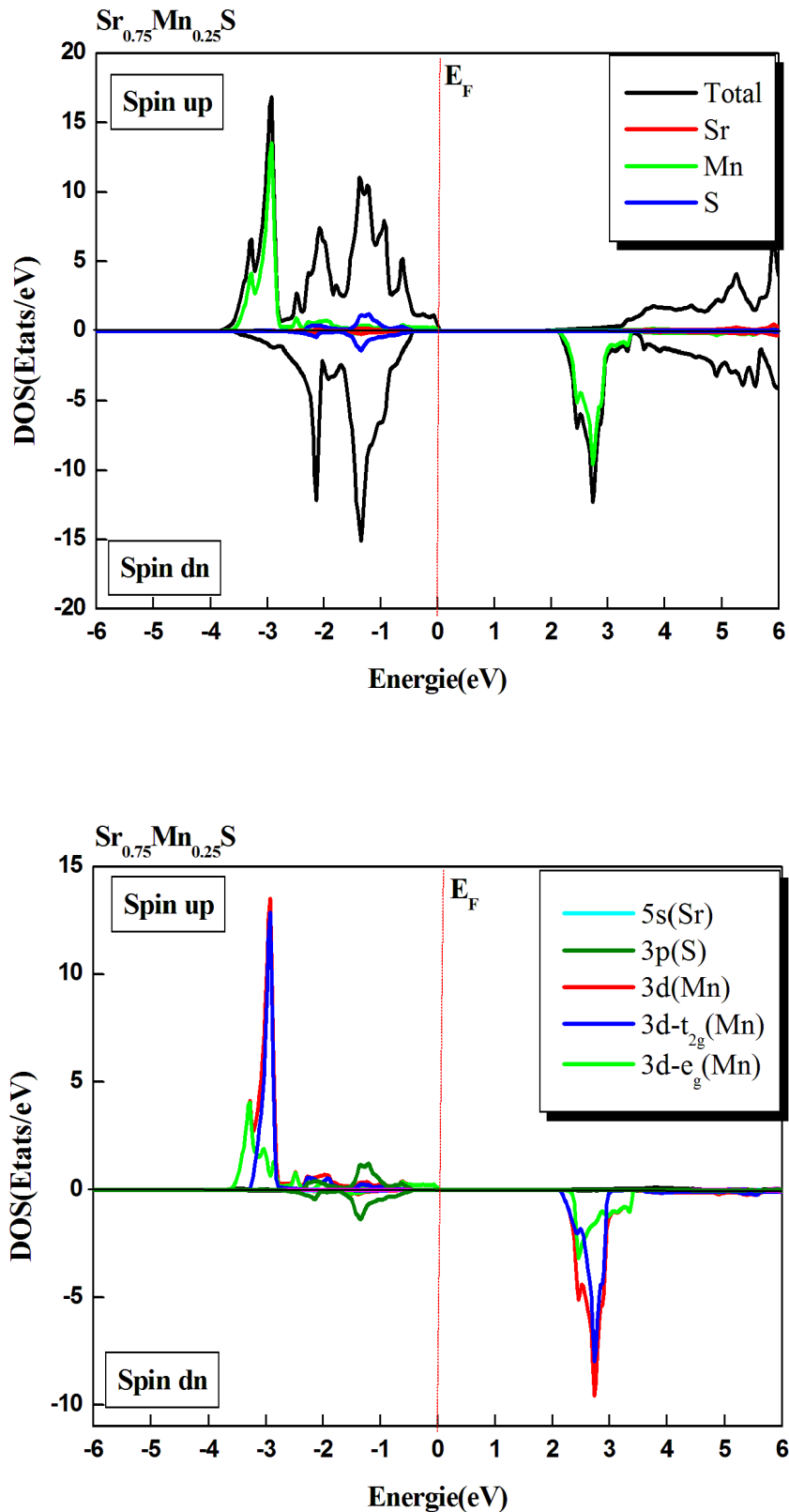


Figure IV.11 : Courbes de densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin de l'alliage ternaire $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$.

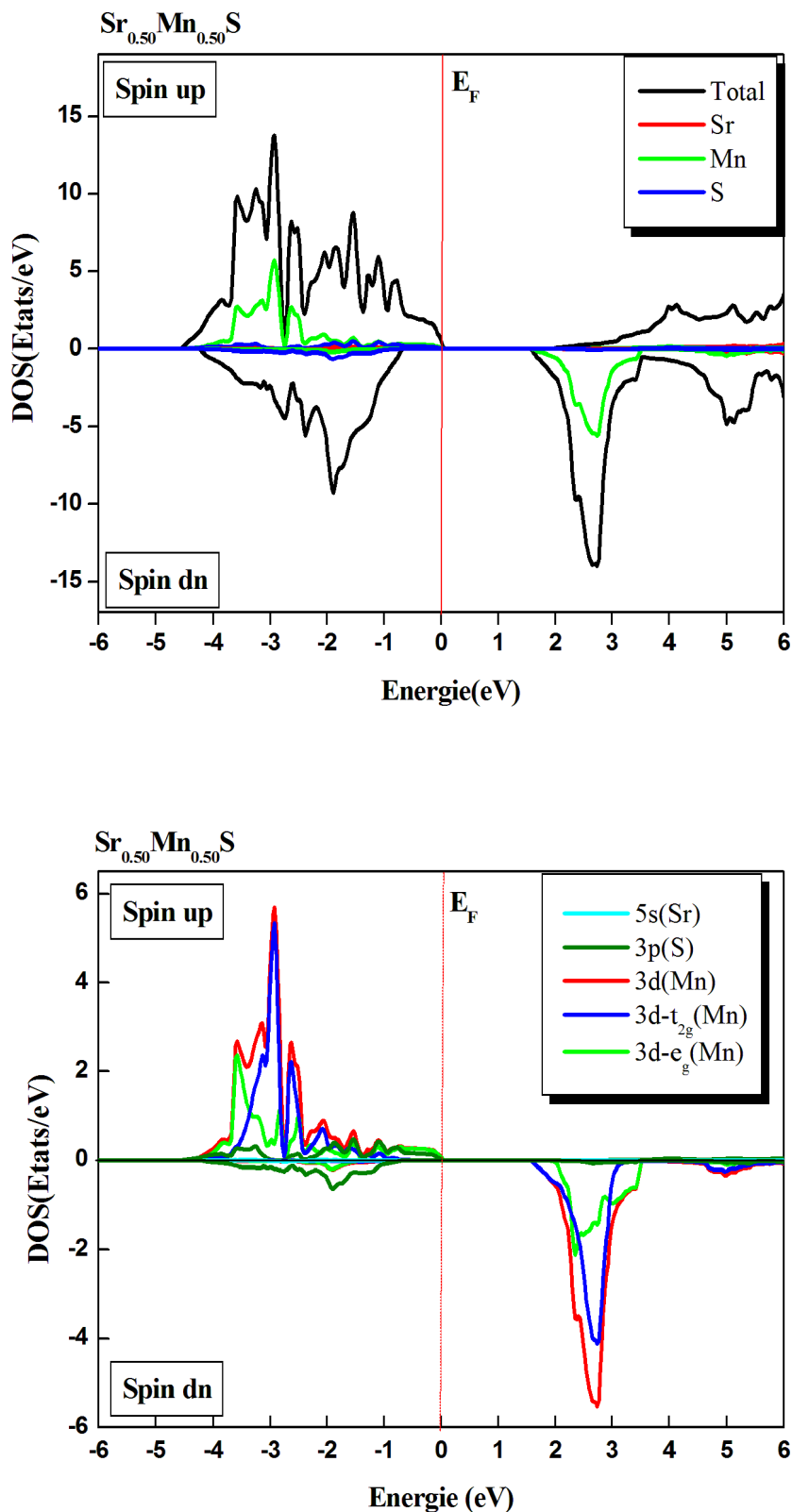


Figure IV.12 : Courbes de densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin de l'alliage ternaire $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$.

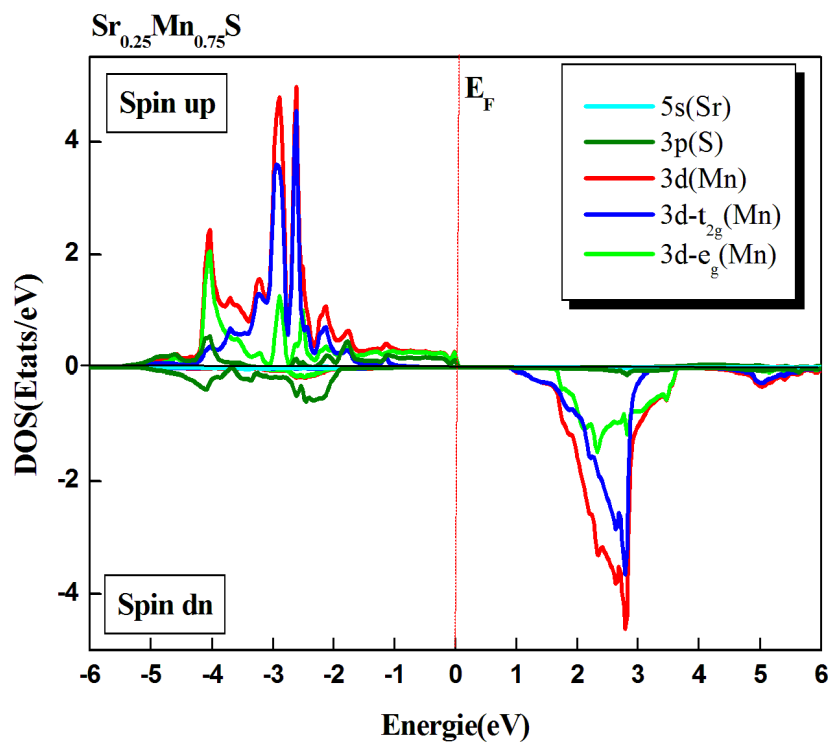
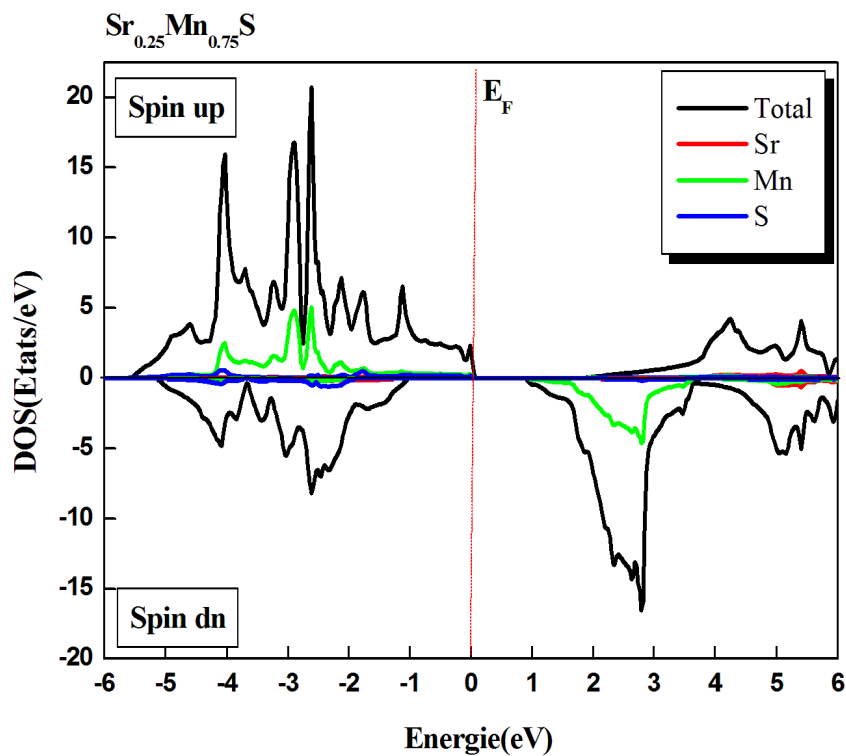


Figure IV.13 : Courbes de densités d'états électroniques totales et partielles dépendant du spin de l'alliage ternaire $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$.

IV.3.4. Propriétés magnétiques

Dans cette section, on présente les propriétés magnétiques. Pour se faire, les moments magnétiques totaux et locaux des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$, ont été calculés avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.3.4.1 Moments magnétiques totaux et locaux

Les résultats des moments magnétiques totaux et locaux de plusieurs sites pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$, de concentration différente $x = 0,25, 0,50, 0,75$ sont regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau III.5 : Moment magnétique total (M_{tot} en μ_B) par atome Mn, moments magnétiques locaux des éléments Sr, Mn, S pour $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

Alliage	$Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$	$Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$	$Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$
M_{tot}	5.00076	5.00088	5.00112
M_{Mn}	4.42463	4.39737	4.36052
M_{Sr}	-0.00002	0.00068	0.00324
M_S	0.03193	0.05689	0.07161

En raison de l'hybridation entre les états Mn-3d, Sr-p et S-p, nous avons remarqué la réduction des moments magnétiques totaux de l'atome de manganèse (Mn) et nous avons également observé l'apparition du petit moment magnétique local sur le cation (Sr^{2+}) et sur l'anion (S^{2-}) qui sont non magnétiques. De plus, la configuration de valence électronique de l'atome Mn dans les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ devient Mn^{+2} ($d^5-t_{2g}^3e_g^2$). Selon la théorie du champ cristallin [20,21], les états de (Cr) se divisent en états t_{2g} de plus basse énergie et e_g de plus haute énergie, (Figure IV.14).

Pour toutes les études des alliages effectuées ici, le moment magnétique total par atome, exprimé en unités de Bohr magneton, calculé à l'aide de l'approximation mBJ-GGA. On note que le

moment magnétique total de valeur $5 \mu_B$ par atome de Mn est indépendant de la concentration de Mn pour les alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

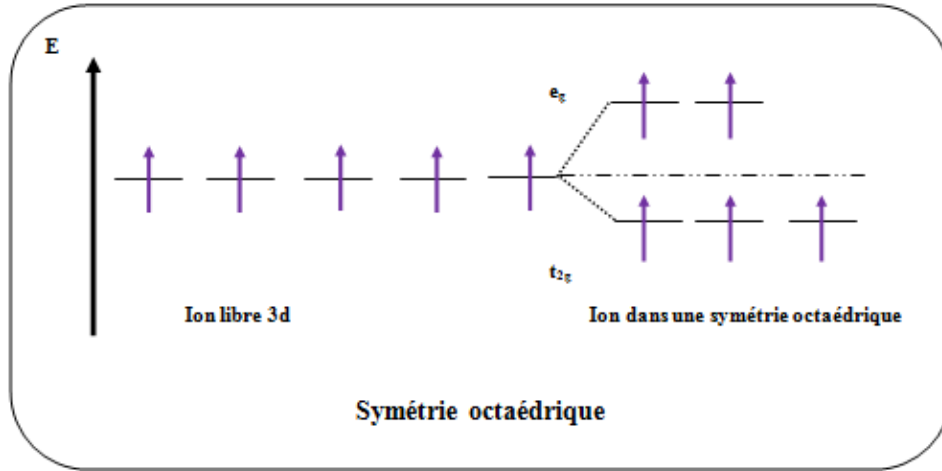


Figure IV.14 : Ion (Mn^{2+}) libre et dans une symétrie octaédrique.

IV.3.4.2 Constantes d'échange

Les structures de bande et les propriétés magnétiques peuvent être utilisées pour calculer deux paramètres importants sont les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ relatives aux hybridations respectives s-d et p-d provenant de la bande de conduction et de valence. Ces constantes d'échange décrivent également comment les bandes de valence et de conduction sont affectées par le processus d'échange et de splitting et ils démontrent la force des couplages s-d et p-d. Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les expressions suivantes [22].

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.3})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (\text{III.4})$$

Où : $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ sont les splittings de bande de conduction et de valence, respectivement, x est la concentration du dopant ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) et $\langle S \rangle$ est la moitié de la valeur du moment magnétique calculé de Mn.

Les résultats de $\Delta_c^x(pd)$, $\Delta_v^x(pd)$, $N_0\alpha$ et $N_0\beta$, calculées dans la phase ferromagnétique des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.25,0.50,0.75$) sont présentées dans le tableau IV.6.

D'après le tableau, les valeurs de ces constantes ont des signes opposés pour l'alliage $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ ce qui montre que la constante d'échange négative $N_0\beta$ confirme le couplage d'échange

antiferromagnétique entre la bande de valence et les états 3d de Mn, tandis que le signe positif en $N_{0\alpha}$ confirme le couplage d'échange ferromagnétique entre la conduction bande et états 3d de Mn.

A l'exception du cas correspondant à $x = 0.50$ et $x=0.75$ les signes négatifs de $N_{0\alpha}$ et de $N_{0\beta}$ indiquent que l'interaction des états Sr (5s)-Mn (3d) et S(p)-Mn(3d) est de même nature. De plus, les résultats prévus de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ varient de $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ à $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ à $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ avec l'augmentation de la concentration en Mn confirme la nature magnétique de ces alliages et nous pouvons voir aussi que les valeurs de $N_{0\beta}$ sont plus négatives que les valeurs de $N_{0\alpha}$, ce qui signifie que le comportement ferromagnétique est très prometteur dans les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$.

Tableau IV.6 : Valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence $\Delta_x^c(pd)$ et de conduction $\Delta_x^c(pd)$ et des constantes d'échanges $N_{0\beta}$ et $N_{0\alpha}$ des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.25, 0.50, 0.75$), calculées par l'approximation (mBJ-GGA).

Alliage	ΔE_c	ΔE_v	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$	0.34634	-0.46413	0.55405	-0.74249
$Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$	-0.22598	-0.69257	-0.18075	-0.55395
$Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$	-0.93277	-1.0773	-0.49736	-0.57443

IV.3.5. Propriétés thermodynamiques

Dans cette section, nous présentons certaines propriétés thermodynamiques calculées des semi-conducteurs magnétiques dilués $Sr_{1-x}Mn_xS$, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye [23] qui est implémenté dans le programme Gibbs2. La méthode du calcul utilisée dans Gibbs2 est bien décrite dans la référence [24]. Les seules données nécessaires pour faire le calcul avec ce code sont les résultats obtenus par l'approximation (PBE- GGA) (l'énergie en fonction du volume $E(V)$).

L'effet de la température sur la capacité calorifique C_v , le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye θ_D est déterminé à partir des fonctions de Gibbs hors équilibre. Ces grandeurs thermodynamiques macroscopiques sont calculées dans l'intervalle de 0 à 1000 K pour la température, et entre 0 et 18 GPa pour la pression.

IV.3.5.1 La capacité calorifique à volume constant C_v

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour changer une masse unitaire d'une substance d'un degré de température. La capacité calorifique d'une substance est une des propriétés thermiques les plus importantes qui donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles.

La figure IV.15 (a) montre la variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température pour une pression de 0 GPa pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$). Tous les résultats du C_v des alliages étudiés ont un comportement identique avec la variation de la température. On observe que la capacité calorifique C_v à haute température tend vers la limite DeLong-petit [25] de 50 J / K.mol , également, on peut observer qu'à basses températures, l'augmentation des capacités calorifiques devient rapidement avec l'augmentation de la température à pression 0 GPa. Le C_v est proportionnel à T^3 , tandis qu'à une température supérieure à la température ambiante, une augmentation lente avec la température peut être observée, la capacité calorifique C_v à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ est de $47,53 \text{ J / K.mol}$, $47,24 \text{ J / K.mol}$, $46,82 \text{ J / K.mol}$ et $46,45 \text{ J / K.mol}$ pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$), respectivement.

D'un autre côté, les variations de la capacité calorifique C_v en fonction de la pression ont été présentées sur la figure IV.15 (b), ce qui suggère qu'il y a une diminution progressive de la capacité thermique avec l'augmentation de la pression.

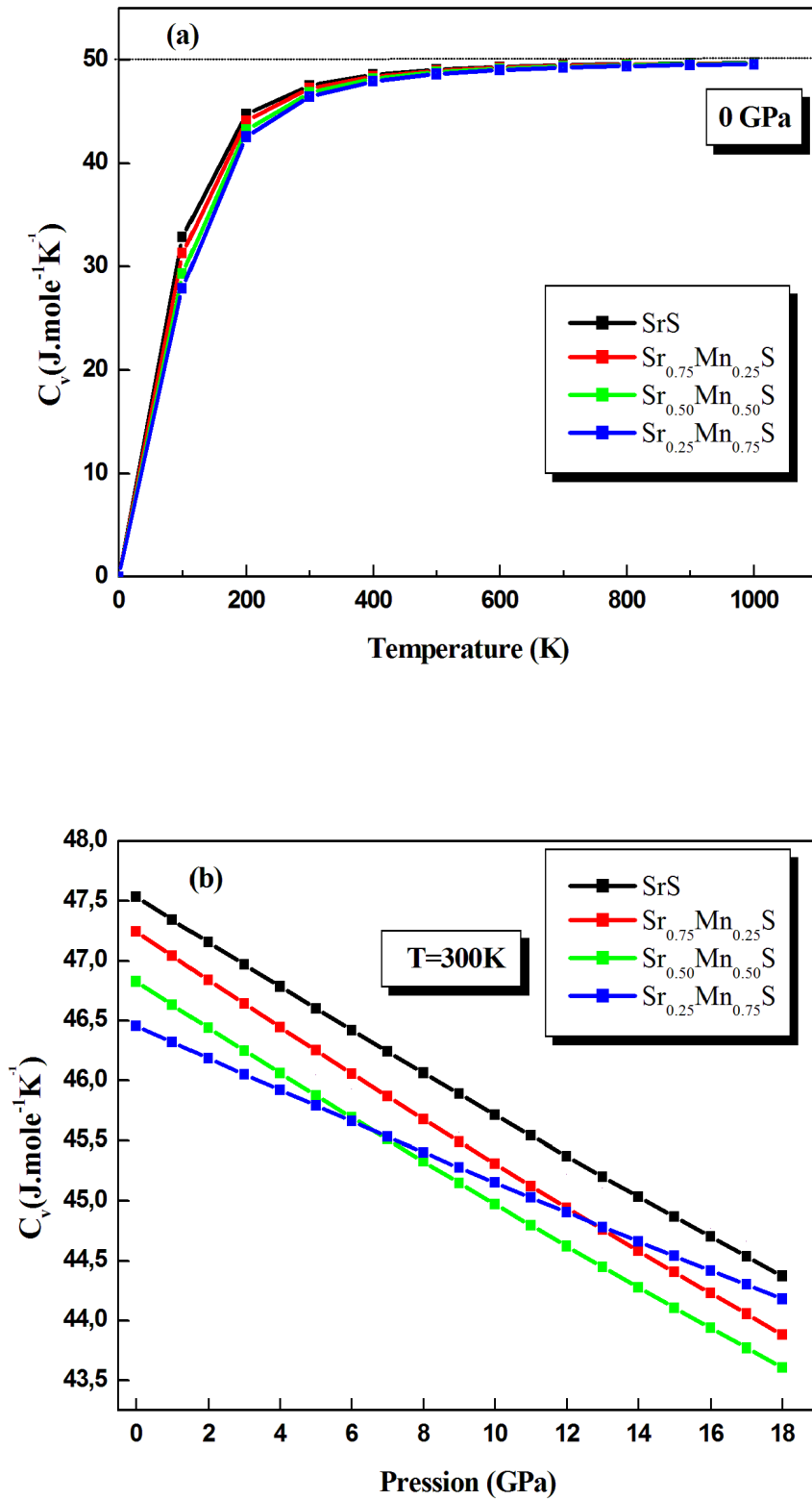


Figure IV.15 : La capacité calorifique C_v des alliages ternaires $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$), (a) en fonction de la température et (b) en fonction de pression.

IV.3.5.2 Coefficients de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et la forme de la matière. La figure IV.16 (a) montre les variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$).

À partir de cette figure, nous avons constaté qu'à pression 0 GPa le coefficient de dilatation thermique augmente fortement avec les augmentations de la température jusqu'à 200K. À partir de $T > 200K$, le coefficient de dilatation thermique augmente lentement avec l'augmentation de la température et devient presque linéaire, auquel cas une température élevée n'affecte pas la dilatation thermique.

Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique à $T = 300K$ et $P = 0$ GPa sont respectivement de $5,88 (10^{-5} / K)$, $6,03 (10^{-5} / K)$, $5,48 (10^{-5} / K)$ et $3,87 (10^{-5} / K)$. De plus, à partir de la figure IV.16 (b), une diminution rapide avec l'augmentation de la pression est remarquée.

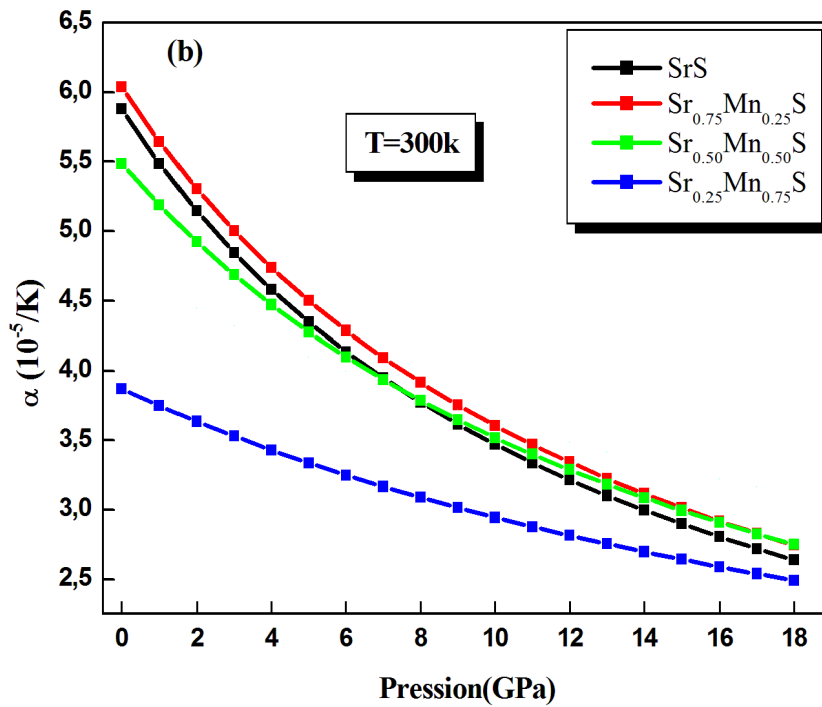
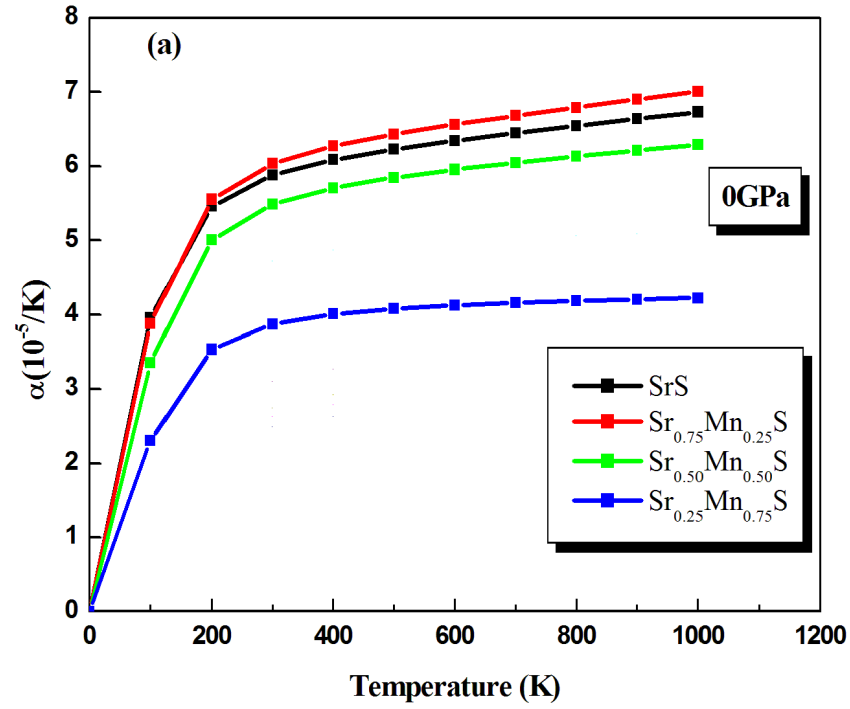


Figure IV.16 : Les coefficients de dilatation thermique des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$), (a) en fonction de la température et (b) en fonction de pression.

IV.3.5.3 Température de Debye T_D

La température de Debye est une propriété thermique importante qui est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Ainsi, la température de Debye calculée pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) par rapport à la concentration x et à la température T est illustrée sur la figure IV.17 (a).

Nous avons noté que la température de Debye est presque constante de 0 à 100 K et décroît linéairement avec l'augmentation de la température de $T > 200$ K.

La figure IV.17 (b) montre également que lorsque la température est constante $T = 300$ K, il y a une augmentation linéaire de la température de Debye avec une pression croissante. En conséquence, la fréquence de vibration des particules change sous l'effet de la pression et de la température.

Les valeurs calculées de la température de Debye à $T = 300$ K et $P = 0$ sont respectivement de 296,32 K, 314,79 K, 339,88 K et 360,92 K pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ avec $x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$.

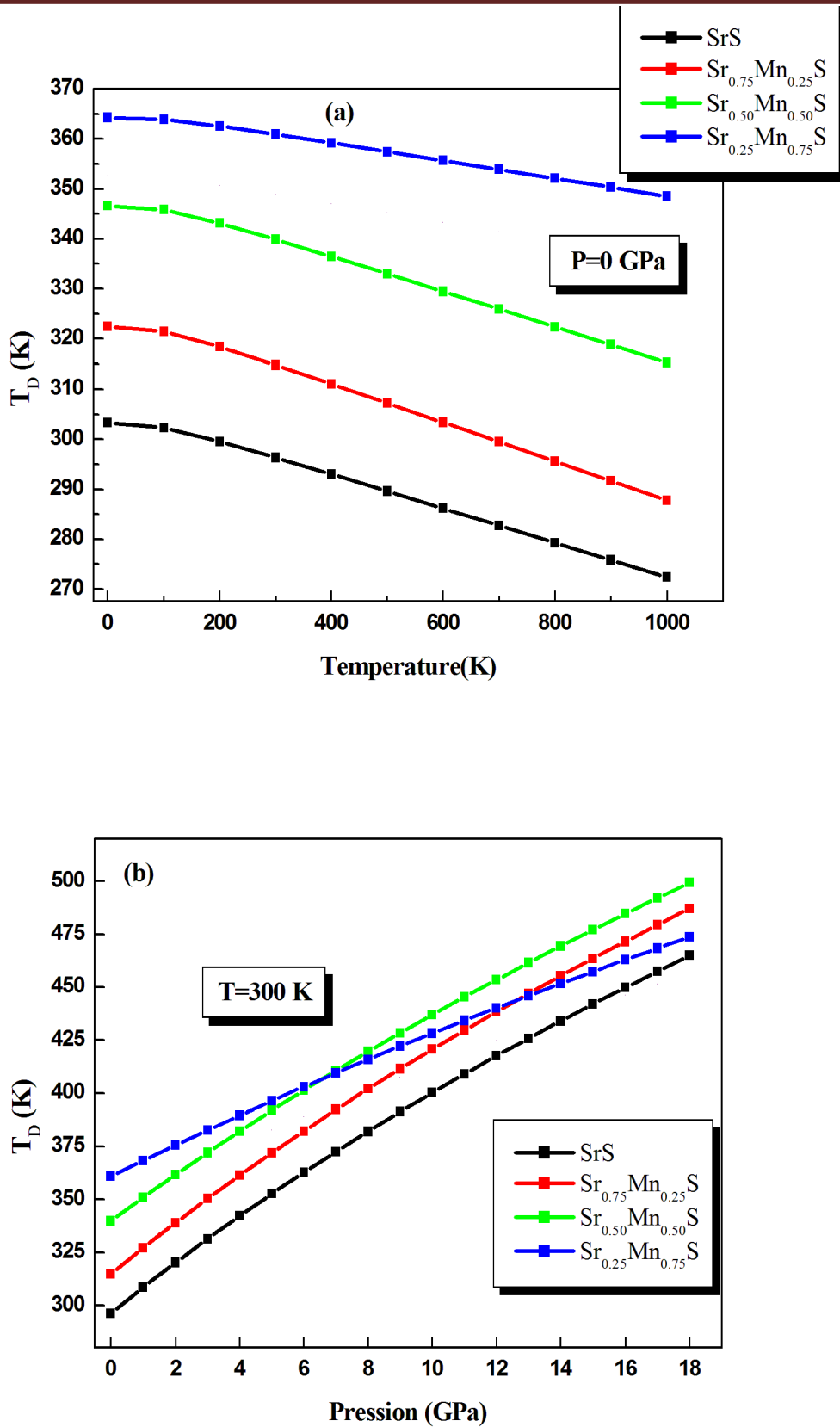


Figure IV.17 : La Température de Debye des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$), (a) en fonction de la température et (b) en fonction de pression.

IV.3.6. Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [26].

Les propriétés optiques d'un matériau, peuvent être identifiées par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, au sens large du terme, c'est-à-dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec un champ électromagnétique externe.

Les propriétés optiques des matériaux se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

Absorption fondamentale : Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu'il y a absorption.

Emission spontanée : Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y a émission spontanée.

Emission stimulée : Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

L'absorption de la lumière par un milieu optique est caractérisée par son coefficient d'absorption α . Ceci est défini comme la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Si le rayon se propage dans la direction z et l'intensité à une position z est $I(z)$, la décroissance de l'intensité sur un matériau d'épaisseur dz est donnée par [27] :

$$dI = -\alpha dz * I(z) \quad (\text{IV.5})$$

Ceci peut être intégré pour obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (\text{IV.6})$$

Où I_0 est l'intensité optique à $z = 0$. L'absorption, dépendante de la fréquence de l'onde lumineuse.

IV.3.6.1 Rappel théorique

IV.3.6.1.1 Calcul de la réponse d'un système à une excitation électrique

La détermination du comportement d'un diélectrique soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par cette onde. Nous ne donnerons ici que les grandes étapes de ce calcul. Précisons tout de même que les formules sont obtenues dans le cadre suivant [28-29] :

- i. Approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer. Les mouvements nucléaires et électroniques sont séparés, il n'y a donc pas de couplage électron-phonon, et les transitions indirectes sont interdites.
- ii. Approximation de Koopman. Les effets de polarisation dynamique par le trou créé lors de la promotion d'un électron sont négligés. Ceci implique que les excitons ne sont pas pris en compte.
- iii. Nous considérons uniquement des alliages dont la bande de valence est pleine et la bande de conduction vide, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte d'une absorption due à la présence de porteurs libres (transitions intra-bande).

Prenons, pour simplifier, le cas d'une onde se propageant selon y , les champs électrique et magnétique étant polarisés selon z et x , respectivement. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$W(t) = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{m} p \cdot A + \frac{e}{m} S \cdot B + \frac{e^2}{2m} A^2 \quad (\text{IV.7})$$

e et m étant la charge et la masse de l'électron, respectivement, \mathbf{A} l'opérateur vecteur potentiel duquel dérive le champ électromagnétique, \mathbf{p} l'opérateur d'impulsion, \mathbf{S} l'opérateur de spin et \mathbf{B} l'opérateur champ magnétique. Pour une intensité de la source suffisamment faible (cas général), le dernier terme est négligeable, il est possible de développer la fonction exponentielle en puissance de $q \cdot y$

$$e^{i(qy-wt)} = e^{iwt} [1 - iqy + \dots] \quad (\text{IV.8})$$

Le rapport entre les deux premiers termes est de l'ordre de grandeur de a_0/λ , (a_0 le rayon de Bohr) soit environ 10^{-4} pour le domaine UV-visible. De plus, pour le premier terme, sachant que :

$$A = A_0 e_x e^{i(qy-wt)} + A_0^* e_x e^{-i(qy-wt)} \quad (\text{IV.9})$$

L'approximation dipolaire électrique consiste à ne garder que le premier terme du développement et à négliger la partie magnétique. Ajoutons que nous ne prenons en compte que le premier terme de l'équation (IV.9) (terme d'absorption) et que nous négligeons le second (terme d'émission). L'opérateur de perturbation dipolaire électrique s'écrit alors :

$$W(t) = W_{DE}(t) = \frac{-eE}{m\omega} p_z \sin \omega t \quad (\text{IV.10})$$

Cet Hamiltonien peut être exprimé de manière équivalente (en effectuant un changement de jauge) par :

$$W(t) = W_{DE}(t) = -D.E = e E Z \cos \omega t \quad (\text{IV.11})$$

Où D est le moment dipolaire électrique associé à l'électron et Z la polarisation. Cette formule exprime plus clairement le fait que la perturbation est reliée au moment dipolaire électrique induit. Si nous appliquons ceci au cas d'une onde quelconque d'opérateur de polarisation e, le nombre de transitions par unité de temps et de volume induit par une radiation de pulsation ω est alors [30] :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (\text{IV.12})$$

Où e est le vecteur de polarisation du champ, i et f caractérisent les états initiaux et finaux et BZ représente la première zone de Brillouin. Le terme $\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$ représente les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps et de volume divisée par le flux énergétique. W est donc directement relié à α par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{u.(c/n)} \quad (\text{IV.13})$$

où u est la densité d'énergie du flux, le produit de cette densité u par la vitesse de la radiation dans le matériau (c/n) donnant le flux énergétique. De plus

$$u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} \text{ et } \alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc}$$

On obtient donc, pour le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe, ε_2

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi e^2}{\omega^2 m^2} \right) \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad (\text{IV.14})$$

Nous retrouvons le lien que nous cherchions entre la composante imaginaire de la fonction diélectrique et le moment dipolaire induit. De manière générale, les parties réelle et imaginaire d'une fonction réponse sont liées par les transformations de Kramers-Kronig si cette fonction respecte trois conditions :

- i. Les pôles de la fonction se trouvent tous situés en dessous de l'axe des réels.
- ii. La fonction tend vers 0 quand la fréquence tend vers l'infini.
- iii. La partie réelle est paire par rapport à la fréquence ($f1(\omega) = f1(-\omega)$), alors que la partie imaginaire est impaire ($f2(\omega) = -f2(-\omega)$).

Dans le cas de la polarisabilité, $\alpha = \alpha + i\alpha$, ces conditions sont respectées. On a alors les relations de Kramers-Kronig [31].

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.15})$$

$$\alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.16})$$

où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV.17})$$

D'où la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être extraite à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega) = \text{Re}(\varepsilon(\omega)) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.18})$$

Dans le cas de l'indice de réfraction n et de ε_1 , la condition ii n'est pas respectée, puisqu'ils tendent vers 1 quand la fréquence tend vers l'infini. Ceci est aisément contourné en utilisant les fonctions $N-1$ et $\varepsilon-1$, qui ont, elles, le bon comportement asymptotique. On a alors les relations :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.19})$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.20})$$

Ou encore

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.21})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.22})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [32] [33] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{C} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV.23})$$

IV.3.6.1.2. Détermination de la fonction diélectrique par le code *Wien2k*

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. À cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k .

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans *Wien2k* pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la **figure (IV.18)**.

- ❖ La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{jk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$.
- ❖ Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 13.5 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.
- ❖ L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel *Wien2k*. On encadre les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

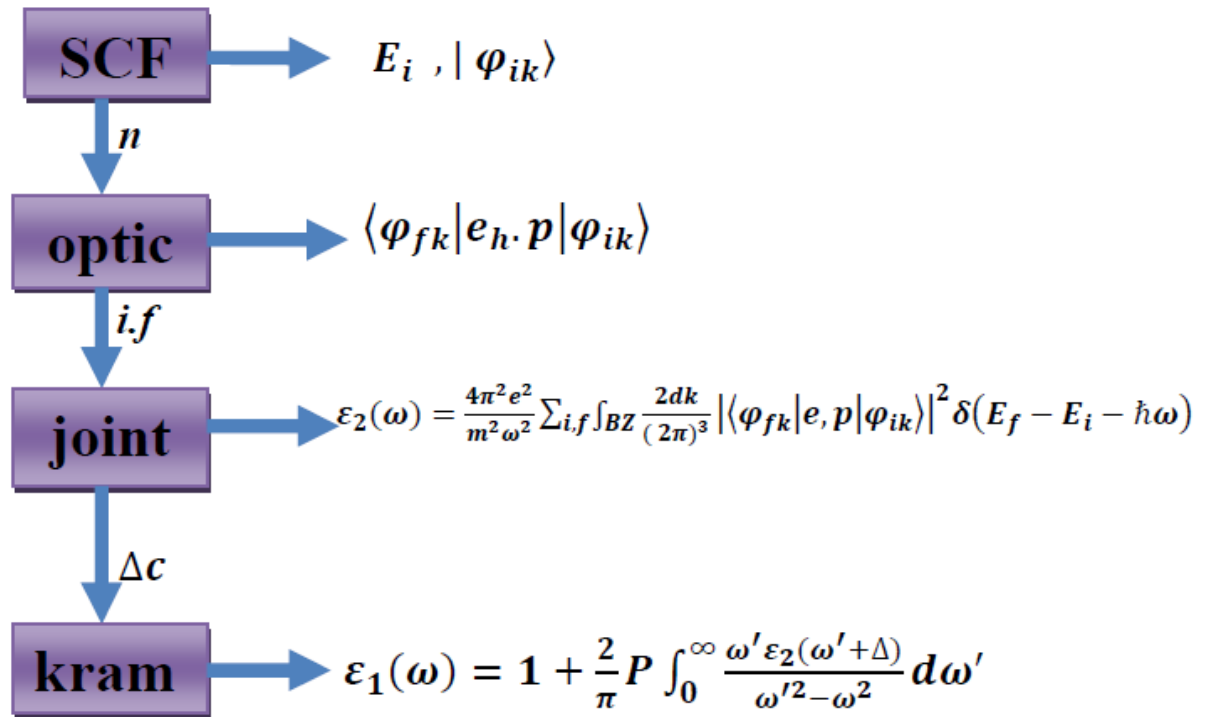


Figure IV.18 : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

IV.3.6.1.3. Résultats et discussions :

Cette section traite des propriétés optiques des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) qui sont étudiées. Les mesures optiques des alliages donnés sont définies par la constante diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$, également par l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$.

La fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ d'un solide qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique, est le $\epsilon(\omega)$ peut être écrit sous la forme $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, avec $\epsilon_1(\omega)$ est la partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Ici, la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution interbande à la partie imaginaire de $\epsilon(\omega)$ est calculée en additionnant les transitions d'états occupés à non occupés sur la zone de Brillouin, et la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ peut-être extraite à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Pour caractériser toutes ses propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Le calcul des propriétés optiques possibles exige un nombre de 7000 des points k dans la zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

IV.3.6.1.3. a. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La figure IV.19 illustre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$). L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée à l'absorption des ondes électromagnétiques, elle part d'une valeur presque nulle à des fréquences inférieures, puis elle monte à l'absorption maximale. À partir de cette courbe, qui reflète l'absorption du matériau, nous constatons que la valeur de la partie imaginaire à fréquence nulle de la fonction diélectrique est d'environ de 2,95 eV pour SrS, ce qui est lié aux transitions de la valence à la bande de conduction. Cependant, pour $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$ la valeur est d'environ 1,94 eV, 1,61 eV et 1,40 eV, respectivement, ce qui peut être lié à l'incorporation d'ions Mn et à l'hybridation p-d. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent au gap optique ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$.

De plus, l'absorption maximale est respectivement de 4,47 eV, 7,93 eV et 4,63 eV pour ces matériaux. C'est-à-dire la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre des pics principaux dans la région des UV.

L'absorption optique de l'alliage $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ est supérieure à celle des autres alliages tels que $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ avec l'approximation mBJ-GGA. En utilisant les parties imaginaires calculées de la fonction diélectrique, comme nous l'avons testé, on peut estimer d'autres propriétés optiques.

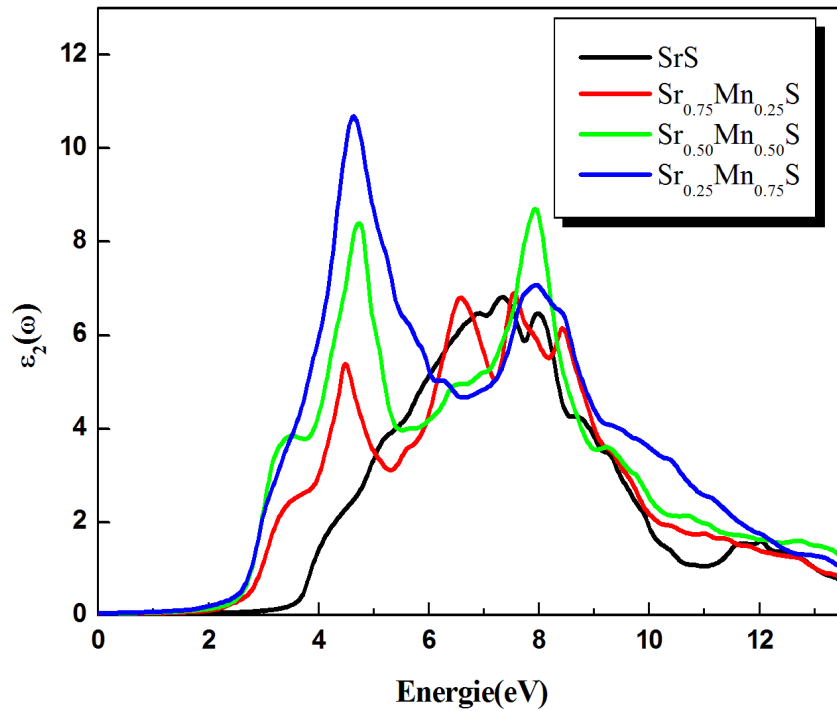


Figure IV.19 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x= 0.0.0.25.0.50.0.75$) avec l'approximation mBJ -GGA.

IV.3.6.1.3. b Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) est représentée sur la figure IV.20. Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail pour les alliages ternaires. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et correspondant aux énergies 8,20 eV, 8,58 eV, 8,12 eV et 8,53 eV pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ avec $x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$, respectivement, correspond

au zéro du parti réel de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. D'autre part, nous avons remarqué que le coefficient d'extinction d'alliage $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ est supérieur à celle des autres alliages tels que $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$.

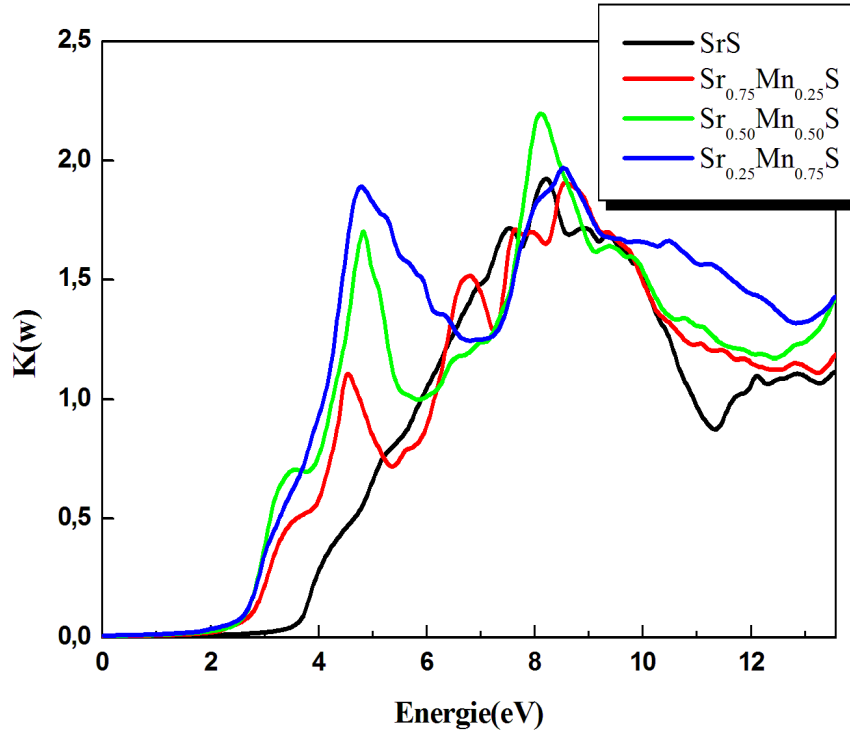


Figure IV.20 : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$) avec l'approximation mBJ-GGA.

IV.3.6.1.3. c. Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire au moyen des transformations de Kramers-Kronig [34] comme le montre la figure IV.21. Nous observons que les spectres optiques des alliages ternaires obtenus dans cette étude sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics). La Figure IV.21 montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique des alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$.

La figure montre qu'à partir des résultats du $\epsilon_1(0)$ la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs. Le pic principal est suivi d'une structure oscillant autour de zéro, puis le spectre devient négatif. Le pic avec l'intensité la plus élevée est observé dans le alliage $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$. Ici, le constant diélectrique statique calculé $\epsilon_1(0)$ est la quantité la plus importante de $\epsilon_1(\omega)$ qui dépend de la bande interdite, on peut voir qu'un petit intervalle d'énergie donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$. Cela peut être expliqué par le modèle de

Penn $\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{h\omega p}{E_g} \right)^2$ [35]. Nous avons trouvé les valeurs de $\epsilon_1(0)$ comme suit : 3,86, 4,56,

5,32 et 6,08 pour $Sr_{1-x}Mn_xS$ avec $x = 0,0, 0,25, 0,50$ et $0,75$, respectivement. Notre estimation de

la constante diélectrique statique pour SrS est comparée à la valeur théorique 5,28 rapportée dans la référence [36]. Il a également été observé qu'il y a une augmentation des constantes diélectriques statiques avec l'augmentation de la concentration x. On peut voir une isotropie dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour tous les alliages.

Le spectre de $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ est un pic de haute intensité autour de 3,06 eV et 2,97 eV pour $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et 2,94 eV pour $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$. La partie réelle de la fonction diélectrique est annulée aux énergies 7,98 eV, 8,35 eV, 7,96 eV et 8,14 eV pour SrS, $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ respectivement.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la figure IV.22 où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ étudié à une valeur maximale aux énergies de 4,9 eV, 4,2 eV, 3,0 eV et 4,2 eV pour SrS, $Sr_{0.75}Mn_{0.25}S$ et $Sr_{0.50}Mn_{0.50}S$ et $Sr_{0.25}Mn_{0.75}S$ respectivement. La valeur plus élevée de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est importante pour l'optique. Il est clair qu'il y a une augmentation des valeurs de l'indice de réfraction $n(0)$ de ces matériaux qui à une valeur allant de 1,96 à 2,46. En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence, on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption.

IV.3.6.1.3. d Le coefficient d'absorption

Les coefficients d'absorption calculés pour $Sr_{1-x}Mn_xS$ par rapport à la concentration x sont présentés dans la figure IV.23. Il est évident que les nouveaux pics d'absorption augmentent avec l'augmentation de la composante Mn. D'après cette figure, on observe également que le coefficient d'absorption atteint sa valeur maximale à des énergies plus élevées.

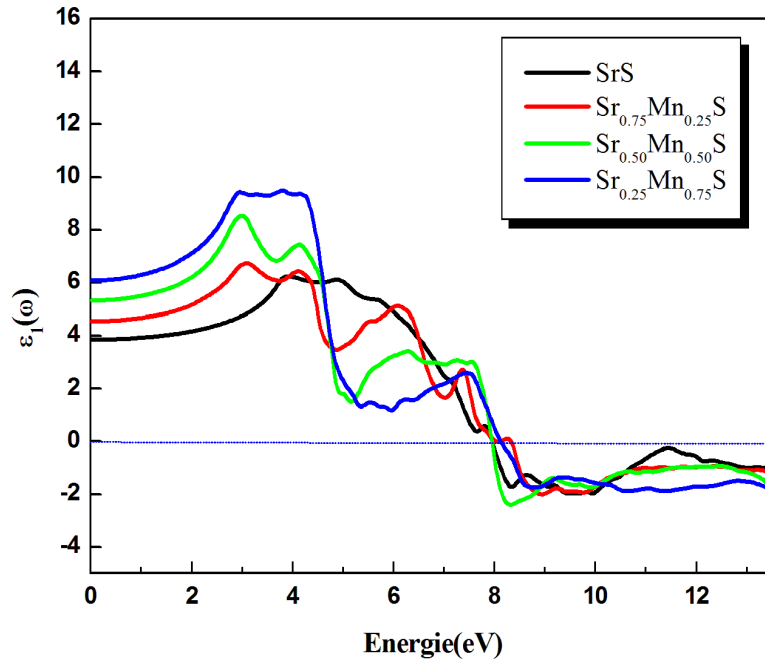


Figure IV.21 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) avec l'approximation mBJ -GGA

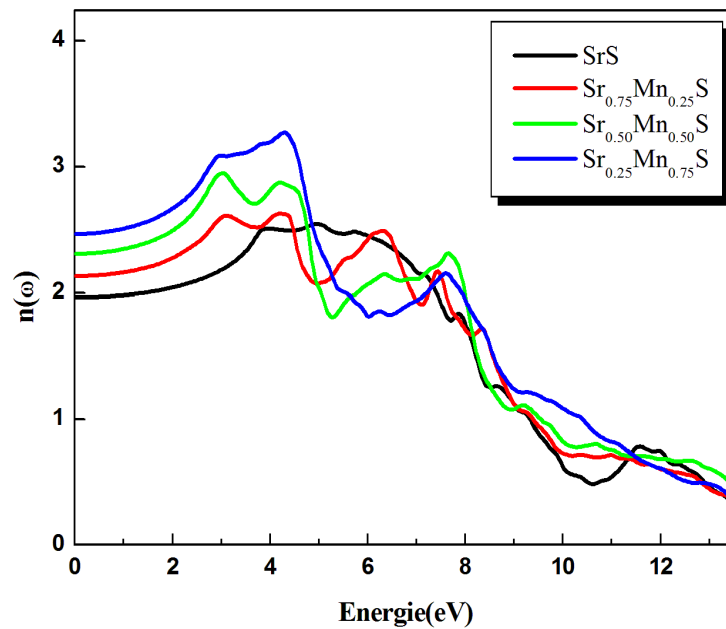


Figure IV.22 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) avec l'approximation mBJ -GGA.

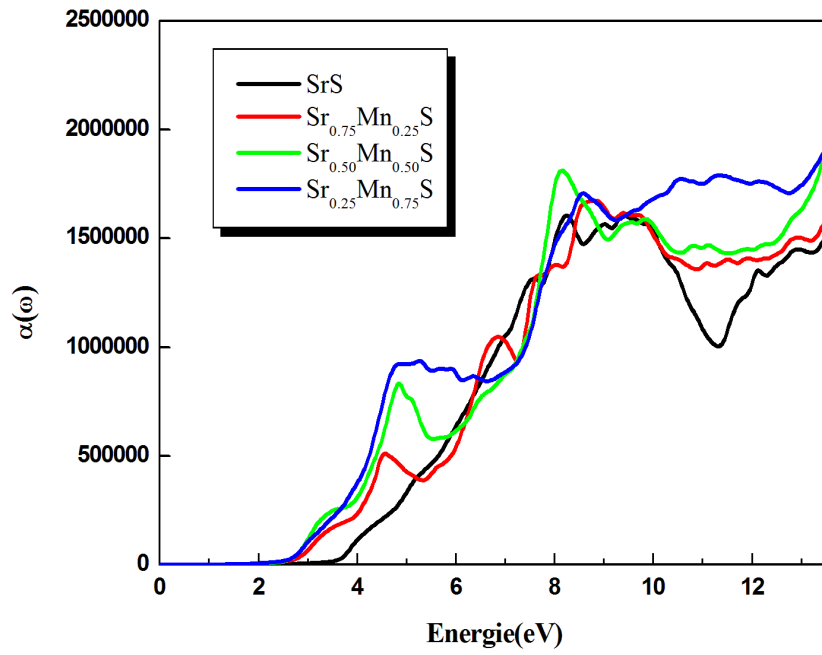


Figure IV.23 : Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x=0.0.0.25.0.50.0.75$) avec mBJ -GGA.

Références du chapitre IV

- [1] O.K. Andersen, *Physical Review B* **12**, 3060(1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865(1996).
- [4] F. Tran, P. Blaha, *Physical review letters* **102**, 226401(2009).
- [5] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Computer Physics Communications* **158**, 57-72(2004).
- [6] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, **30**, 244(1944).
- [7] K. Syassen, *Phys. Status Solidi A* **91**, 11-15 (1985).
- [8] S. Uğur, *Materials Science and Engineering B* **162**, 116-119(2009).
- [9] R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* **339**, 208-215 (2003).
- [10] I.S. Banu, M. Rajagopalan, B. Planivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, *Journal of low temperature physics* **112**, 211-226(1998).
- [11] L. Y. Lu, J. J. Tan, O. U. Jia, and X. R. Chen, *PhysicaB (Amsterdam)* **399**, 66-69 (2007).
- [12] Y. Kaneko and T. Koda, *Journal of Crystal Growth* **86**, 72-78(1988).
- [13] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2000).
- [14] L. Vegard, *Physics* **5**, 17-26 (1921).
- [15] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard and G. Landwehr, *Applied Physics Letters* **69**, 97-99(1996).
- [16] J.P. Dismukes, L. Ekstrom and R.J. Poff, *the Journal of Physical Chemistry* **68**, 3021-3027 (1964).
- [17] Z. Charifi and N. Bouarissa, *Physics Letters A* **234**, 493-497 (1997).
- [18] F. El Haj Hassan, *Physica Status Solidi b* **242**, 909-915 (2005).
- [19] Z. Charifi, F.El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S .J. Hashemifar and Akbarzadeh, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 7077(2005).
- [20] J.H. Van Vleck, *Physical Review* **41**, 208(1932).
- [21] H. Bethe, *Termaufspaltung in kristallen. Annalen der Physik* **395**, 133-208(1929).
- [22] S .Sanvito, P. Ordejón, & N.A. Hill. *Physical Review B* **63**, 165206 (2001).

- [23] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Computer Physics Communications* **158**, 57-72(2004).
- [24] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Computer Physics Communications* **182**, 2232-2248(2011).
- [25] S.Ram, M.R. Chauhan, K. Agarwal, V. Kanchana, *Philosophical Magazine Letters* **91**, 545-553 (2011).
- [26] S. Adachi, *Journal of applied physics* **61**, 4869-4876 (1987).
- [27] B.P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 659-676(2007).
- [28] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique II, Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris* (1980).
- [29] F. Goubin, *Thèse de doctorat d'état, Université de Nantes* (2003).
- [30] G. Harbeke, in *Optical properties of solids (Ed.: F. Abelès)*, North-Holland, Amsterdam p. 23 (1972).
- [31] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, et M. Rabah, *Computational Materials Science* **38**, 29-38(2006).
- [32] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational materials science* **58**, 71-76(2012).
- [33] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Physical Review B* **12**, 5016(1975).
- [34] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson and S. R. Kurtz, *Physical Review Letters* **82**, 1221(1999).
- [35] D. R. Penn, *Physical Review* **128**, 2093(1962).
- [36] A. Shaukata, Y. Saeeda, S. Nazirb, N. Ikramb, M. Tanvee , *Physica B* **404** , 3964-3972(2009).

Chapitre V

*Etude des semi-conducteurs
magnétiques dilués
 $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$)*

V.1 Méthode de calcul adoptée pour les alliages ternaires $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$)

Dans ce travail, nous avons effectués des séries de calculs pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$). La modélisation des alliages sélectionnés a été réalisée par des supercellules répétées de huit atomes. Les systèmes ont été examinés dans la phase rock-salt. Les énergies totales ont été étudiés en utilisant la méthode des ondes plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) [1] implémenté dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3].

Dans cette approche, la cellule unitaire simulée est partagée en deux régions (Muffin-Tin et interstitielle). Les calculs ont été effectués avec le code WIEN2K [4]. Dans ces calculs effectués pour la région interstitielle, la coupure d'énergie RMTKmax = 8, les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10$. Quant au critère de convergence pour l'énergie totale, il est choisi égal à $10^{-4}Ry$.

Nous choisissons les valeurs RMT de manière à ce qu'elles soient aussi larges possible. Pour une bonne convergence d'énergie, nous avons utilisé $10 \times 10 \times 10$ K points dans la Zone Brillouin (BZ). Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew et al [5] a été appliquée, cette approximation est une forme de GGA (approximation du gradient généralisé) avec un spin polarisé, qui a été utilisé spécialement pour l'étude des propriétés des matériaux magnétiques.

Une supercellule à huit atomes ($1 \times 1 \times 1$) est construite, en substituant un atome de Sr par un atome de Ti pour obtenir les alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ ou respectivement (Figure V. 1). Chacun des alliages est un cristal de structure cubique appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ No. 221.

La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que les états Sr : Kr ($5s^2$), Ti : Ar ($4s^2 3d^2$), S : Ne ($3s^2 3p^4$), Se : Ar ($3d^{10}4s^2 4p^4$) and Te : Kr ($5s^2 4d^{10} 5p^4$), soient considérés comme étant des états de valence, et le reste sont considérés comme des états de coeur.

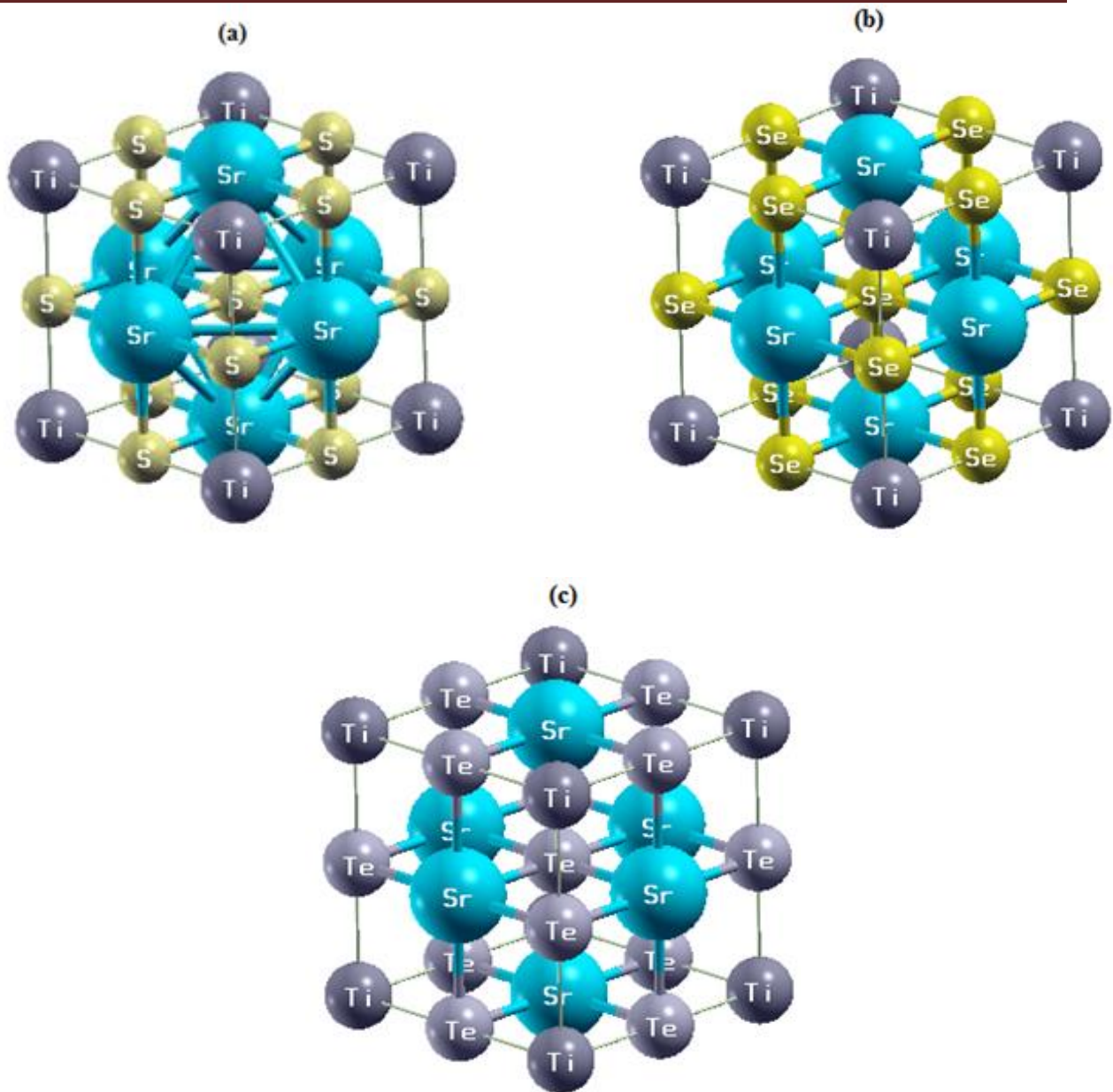


Figure V.1 : Structures cristallines des alliages ternaires : (a) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, (b) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et (c) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$.

V.2. Les propriétés structurales

Pour les propriétés structurales, on a déterminé la variation de l'énergie totale par rapport au volume des alliages ternaires $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$) dans les phases ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AFM) et non-magnétiques (NM).

D'après les Figures V. 2, V. 3, et V. 4 relatives aux alliages respectifs (a) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, (b) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$, et (c) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$, c'est la phase ferromagnétique qui est la plus stable car son énergie totale est plus basse par rapport à celles de la phase antiferromagnétique et non-magnétique. Les calculs ont été effectués à l'aide de l'approximation PBE-GGA.

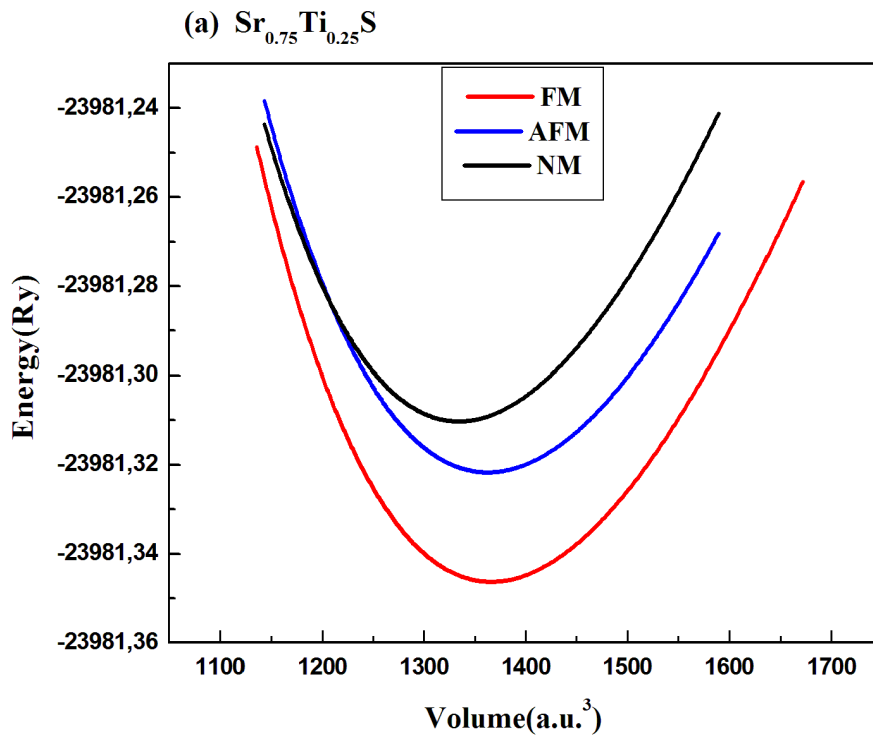


Figure V.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$.

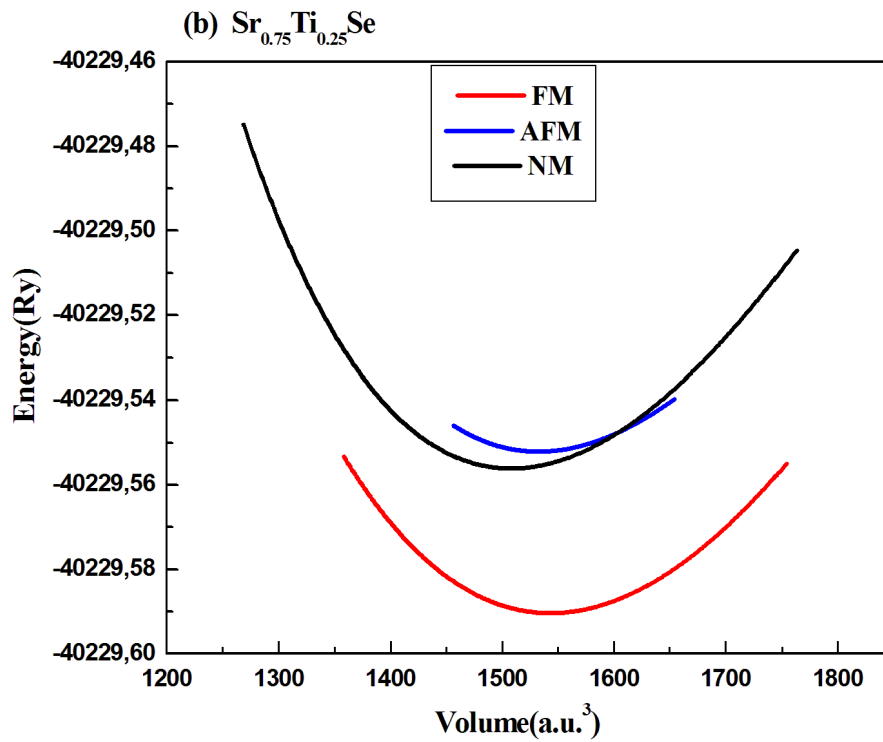


Figure V.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$.

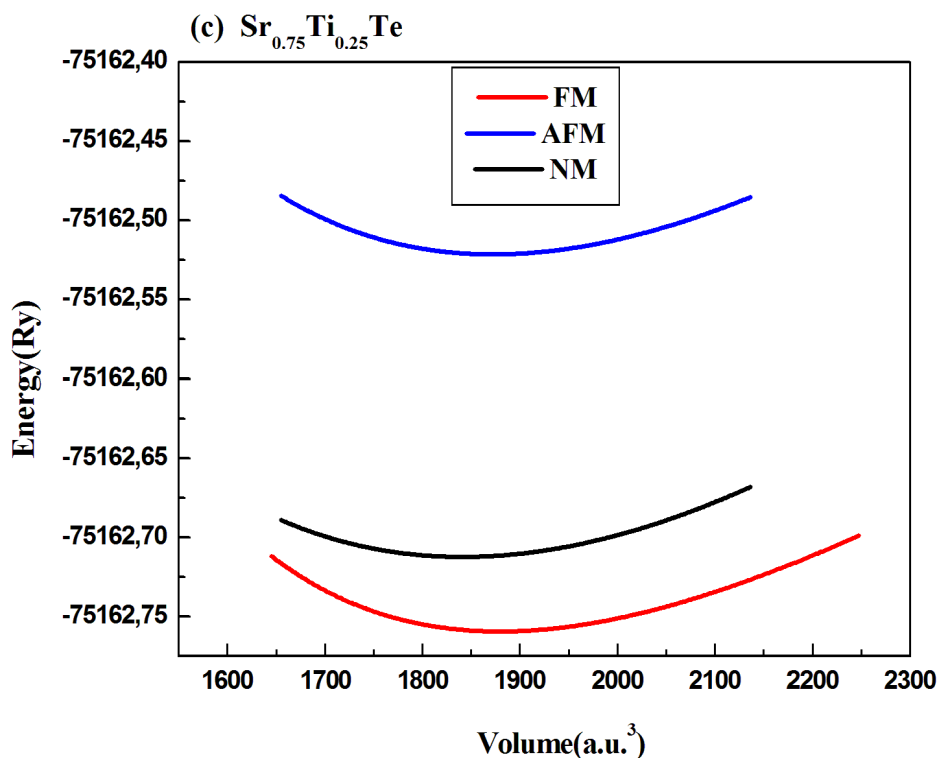


Figure V.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$.

Tableau V.1 : Valeurs calculées de la constante du réseau a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) des alliages ternaires $Sr_{1-x}Ti_xX$ ($X= S, Se, Te$) pour ($x= 0$ et 0.25). Les calculs sont effectués à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

Alliages	Paramètre de réseau a_0 (Å)			module de compressibilité B_0 (GPa)		
	Nos résultats	Exp	Résultats théoriques	Nos résultats	Exp	Résultats théoriques
SrS	6.061	6.024 ^a	6.076 ^d , 6.05 ^e	47.18	58 ^a	47 ^d , 48.30 ^e
SrSe	6.292	6.234 ^b	6.32 ^d , 6.29 ^e	45.82	45 ^b	41 ^d , 40.93 ^e
SrTe	6.729	6.659 ^c	6.76 ^d , 6.71 ^e	33.61	39.5 ^c	36 ^d , 32.07 ^e
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	5.872	-	-	53.65	-	-
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$	6.115	-	-	42.10	-	-
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	6.530	-	-	35.56	-	-

^a Référence. [6], ^b Référence. [7]. ^c Référence. [8], ^d Référence. [9]. ^e Référence. [10].

Dans le tableau V. 1, on présente les valeurs du paramètre du réseau a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) des différents composés binaires SrS, SrSe et SrTe et les alliages ternaires $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X= S, Se, Te$), comparées à d'autres valeurs expérimentales [6-8] et théoriques [9-11].

Il est à noter que nos valeurs prédites des constantes de réseau d'équilibre des composés SrX ($X = S, Se, Te$) sont quelque peu supérieures aux données expérimentales rapportées. La différence susmentionnée est essentiellement le résultat de l'approximation GGA-PBE, généralement, nos résultats prédits des semi-conducteurs binaires SrX ($X = S, Se, Te$) sont en accord très clair avec les mesures expérimentales [6-8] et les calculs théoriques [9-10].

On peut également remarquer à partir des résultats obtenus que la constante de réseau étudiée de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ est supérieur à celle de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$, alors que la constante de réseau de ce dernier est supérieure à celle de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$.

Par conséquent, les paramètres de réseau d'équilibre des $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) augmentent et les différences dans la constante de réseau sont liées au changement de tailles atomiques ($V_{Te} > V_{Se} > V_S$).

En ce qui concerne la compressibilité, nos résultats obtenus pour les composés binaires sont raisonnablement en accord avec les travaux expérimentaux [6-8] et théoriques [9,10], tandis que nous pouvons en outre remarquer que le module de compressibilité de SrX ($X = S, Se, Te$) et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) diminue à mesure que le numéro atomique de l'élément chalcogène augmente en passant de S à Se à l'atome Te, ce qui signifie que les matériaux deviennent plus compressibles.

De plus, il n'y a pas de résultats expérimentaux de paramètres structuraux pour les supercellules $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) pour les comparer avec les calculs de notre étude. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

V.3. Propriétés électroniques

Avec l'approximation GGA, on a étudié les propriétés électroniques des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) dans la phase ferromagnétique en utilisant nos paramètres de réseau calculés. Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons les courbes de bandes d'énergie ainsi que les courbes de densité d'états des différents alliages.

V.3.1 Structures de bandes d'énergie

L'importance des propriétés électroniques d'un système ; qui sont la structure des bandes et la densité d'état, c'est qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des bandes qui sont générées entre les différents atomes de ce matériau.

La réalisation de la structure de la bande électronique et de la densité des états est très importante dans le but d'élaborer la demi-métallicité dans $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les paramètres de réseau prédits présentés dans cette étude ont été utilisés pour calculer les caractéristiques électroniques des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$).

En tenant compte des structures de bandes électroniques des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ dans les deux états de spin, comme illustrés aux figures V.5, V.6, V.7

On peut voir que pour les spins majoritaires de tous les composés étudiés certaines bandes existent au niveau de Fermi, contrairement pour les spins minoritaires qui montrent une bande interdite qui sépare les états de valence des états de conduction.

Tous les alliages étudiés ont un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi où, en effet, on note un comportement métallique pour le canal spin up et un comportement semi-conducteur pour le canal spin down.

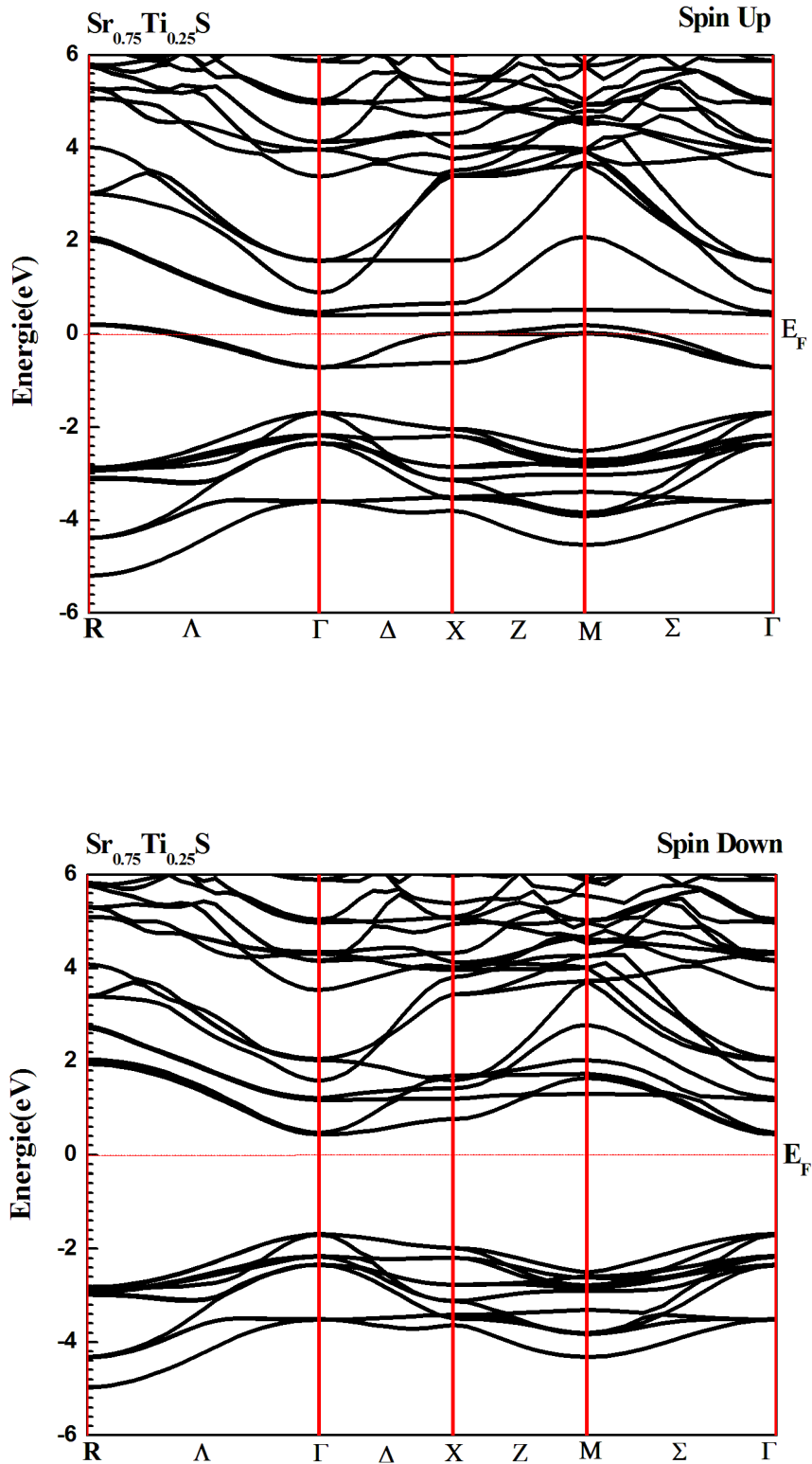


Figure V.5 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

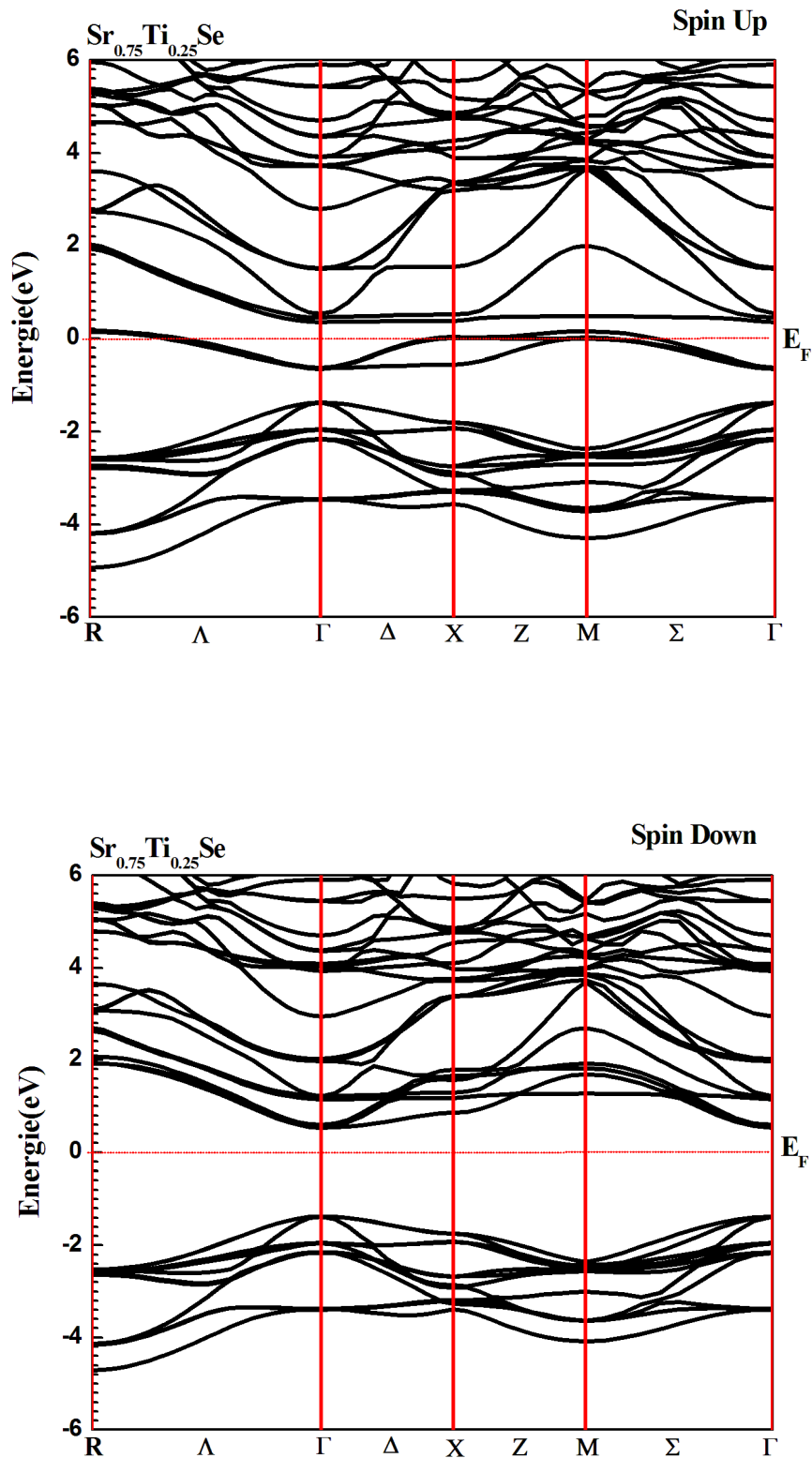


Figure V.6 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

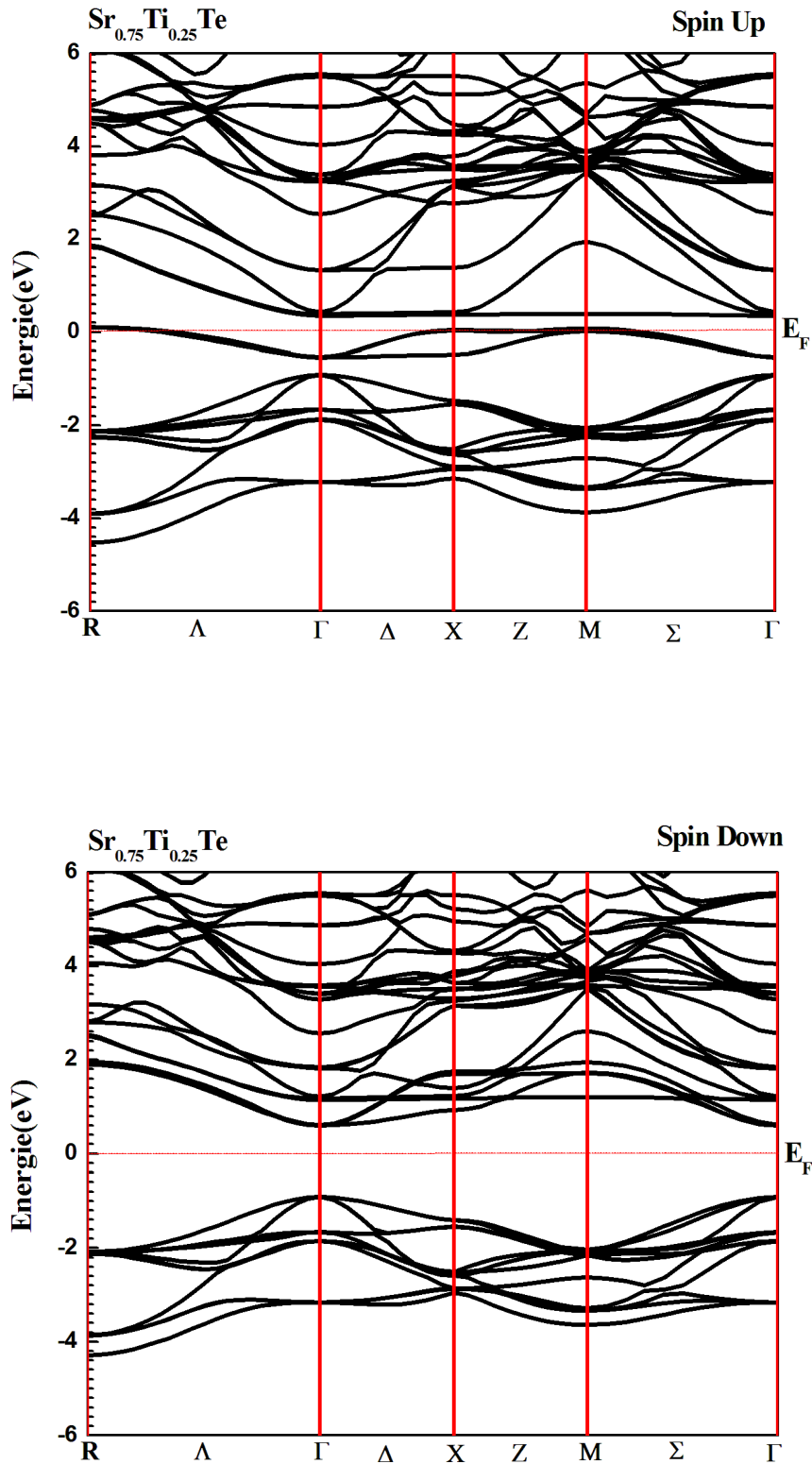


Figure V.7 : Structure de bandes d'énergie polarisées en spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ calculées avec l'approximation GGA-PBE.

Cela signifie que l'introduction du titane (Ti), dans les semi-conducteurs hôtes SrS, SrSe et SrTe, peut donner naissance à un ordre magnétique dans les alliages ternaires.

Selon les structures de bandes calculées avec la méthode GGA-PBE, une différence d'estimation de la largeur de gap énergétique entre les bandes de valence et de conduction peut être notée. Comme observé également sur les Figures IV.5, IV.6.a et IV.7, pour les spins minoritaires, un gap énergétique direct (bande interdite) apparaît dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ de haute symétrie autour du niveau de Fermi indiquant le caractère semi-conducteur des alliages.

Les valeurs calculées du gap (E_g) dans la configuration spin down et du gap demi-métallique (G_{HM}) pour les alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$) sont rapportés dans le tableau V. 2.

De plus, en ce qui concerne le gap G_{HM} , au niveau de Fermi, c'est un déterminant important pour l'utilisation de matériaux demi-métalliques qui est définie comme le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction de spin majoritaire (minoritaire) et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spin majoritaire (minoritaire).

Pour ce scénario particulier, les gaps demi-métalliques sont situés entre le minimum de bandes de conduction spin-minoritaire au niveau de Fermi avec les estimations suivantes, respectivement 0,43, 0,53 et 0,59 eV pour $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$. De plus, les gaps G_{HM} non nuls produisent un comportement demi-métallique correct, ce qui favorise les alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ en tant que concurrents viables pour les applications de spintronique.

Tableau V.2. Valeurs calculées par l'approximation GGA-PBE, du gap G_{HM} (eV) demi-métallique et des bandes interdites pour les spins minoritaires E_g (eV) pour les alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X= S, Se, Te$).

Alliage		E_g (eV)	G_{HM} (eV)
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	HMF	2.12	0.43
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$	HMF	1.91	0.53
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	HMF	1.50	0.59

V.3.2 densité d'état électronique (DOS)

La réalisation de la densité des états électronique (DOS) de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) a été considérée comme une étape nécessaire pour inspecter la nature demi-métallique et détecter le mécanisme qui a conduit à générer l'état de ferromagnétisme. Les figures V.8, V.9, V.10 présentent les courbes de densité d'états totale (TDOS) et de densité d'état partiel (PDOS) pour $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$.

Pour spin majoritaire de tous les systèmes est de nature métallique en raison des états 3d(Ti) qui traversent le niveau de Fermi avec une petite participation des états 3p (S), 4p (Se) et 5p (Te). Alors que le caractère semi-conducteur est préservé dans le DOS de spin minoritaire. La valeur de la densité d'états au niveau de Fermi (E_F) est finie pour la direction (spin- up) et nulle pour la direction (spin -down) ce qui donne une polarisation de spin de 100%. Nous avons réalisé à partir de nos résultats de densité d'états électronique que les systèmes $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$ et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ ont un caractère demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi.

Selon les courbes PDOS, on peut remarquer la présence des états triplement dégénérés de plus basse énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et doublement dégénérés de plus haute énergie e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$), ces derniers proviennent de la séparation des états 3d-Ti due au champ cristallin de symétrie octaédrique créé par les anions voisins. Les deux états t_{2g} et e_g sont séparés puisqu'il y a une forte interaction d'échange p-d entre les orbitales d (Ti) et p (S, Se, Te). On peut analyser les courbes PDOS pour les trois alliages ternaires en divisant l'intervalle -6 (eV) à +6 (eV) en trois régions comme suit :

- ❖ Dans la région située entre -4.5 (eV) et -1.5 (eV), les états électroniques qui occupent cet intervalle résultent principalement de l'hybridation entre les orbitales "3d - e_g " "3d - t_{2g} " du Ti et les états p des éléments (S, Se et Te) et les états "5s " du Sr pour les deux orientations de spin (up et dn).
- ❖ Pour la région entre -0.7 (eV) et 0.40 (eV), seuls les états t_{2g} (Ti) existent.
- ❖ Concernant l'intervalle où l'énergie est supérieure à 0.40 eV, on a une présence des états 3d de Ti avec une faible contribution des états p des éléments (S, Se et Te) et les états "5s " du Sr.

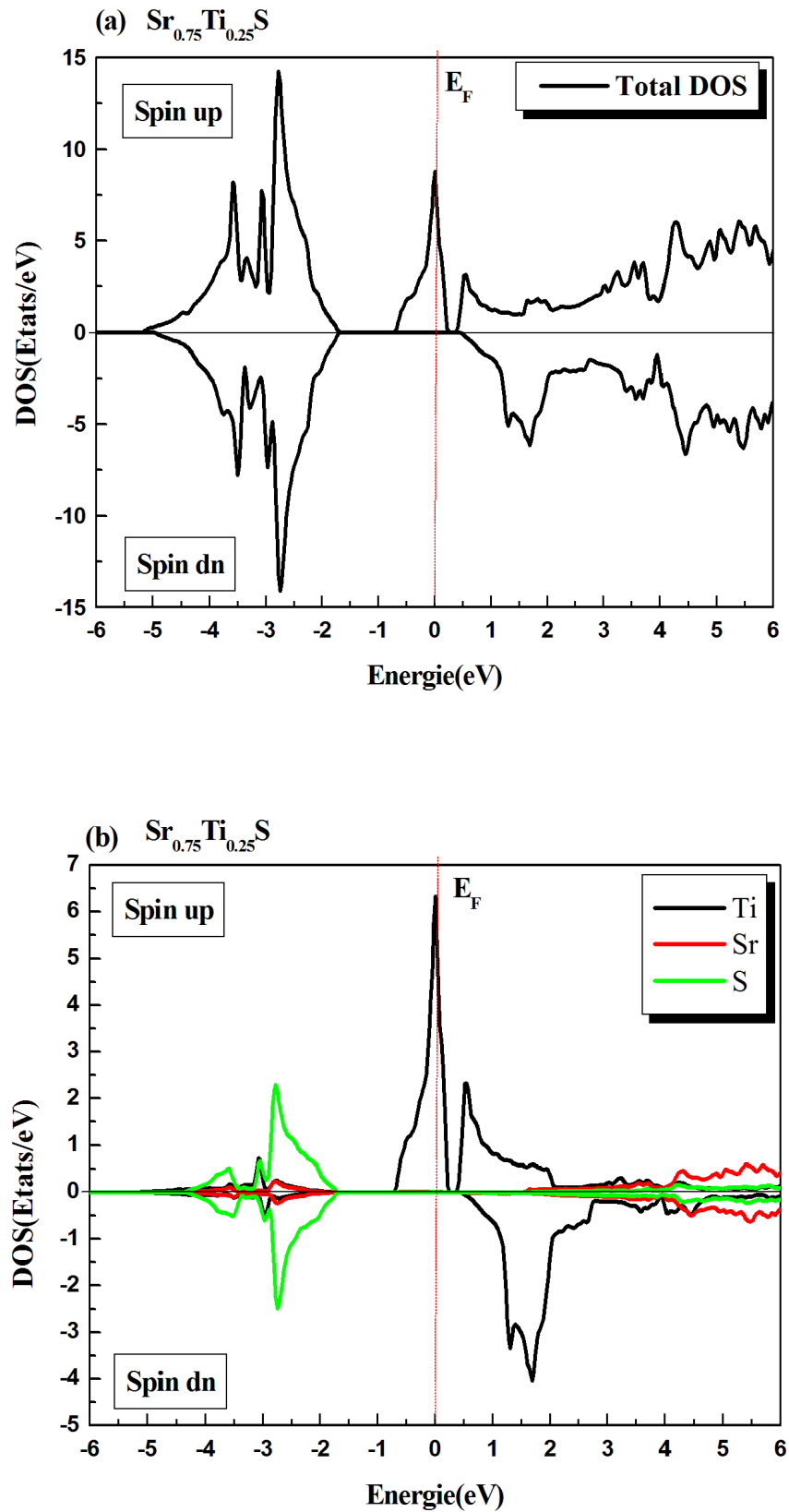


Figure V.8 : Courbes de densités d'états électroniques totales dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ et des éléments Sr, Ti et S.

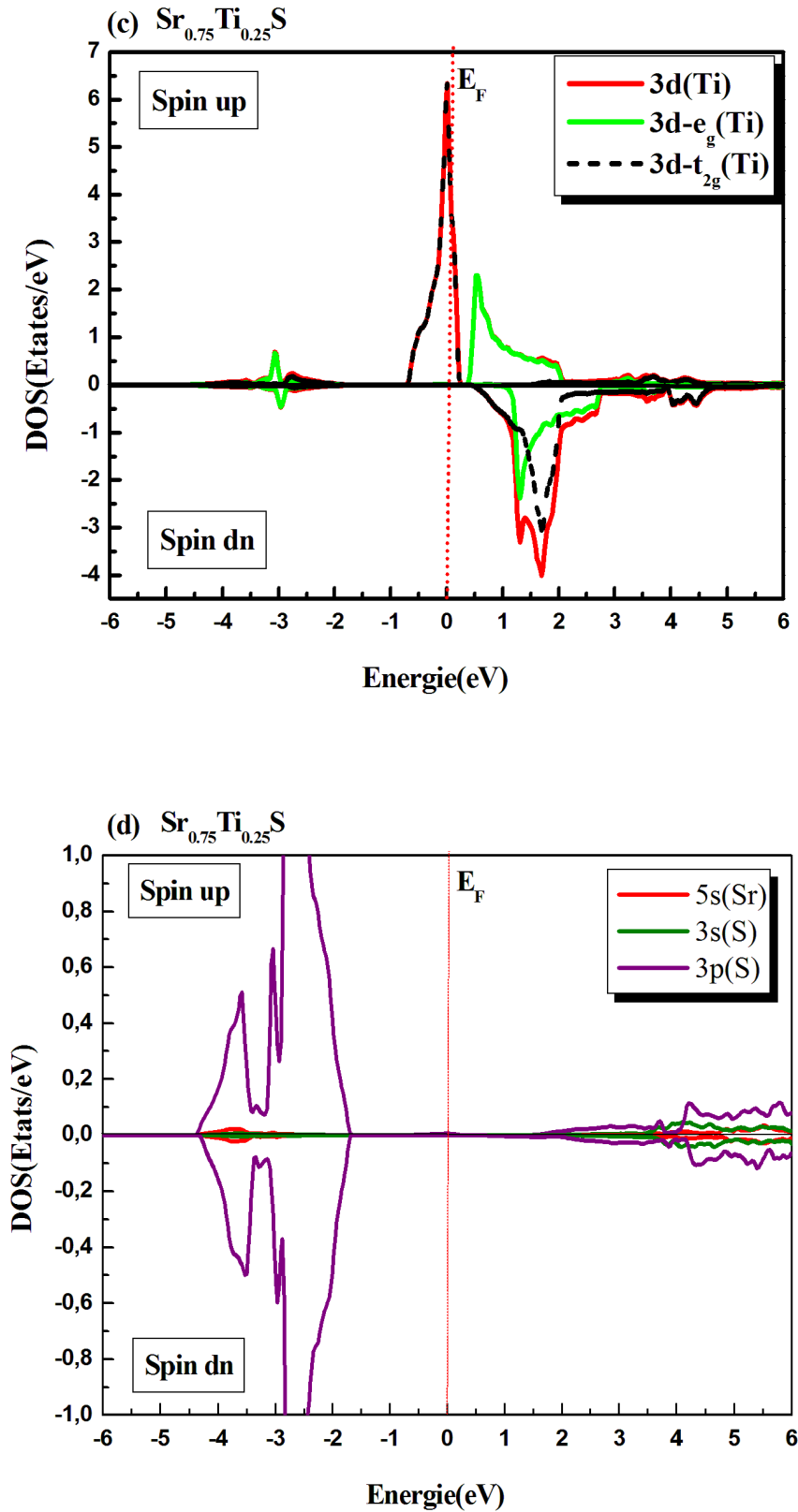


Figure V.9 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$.

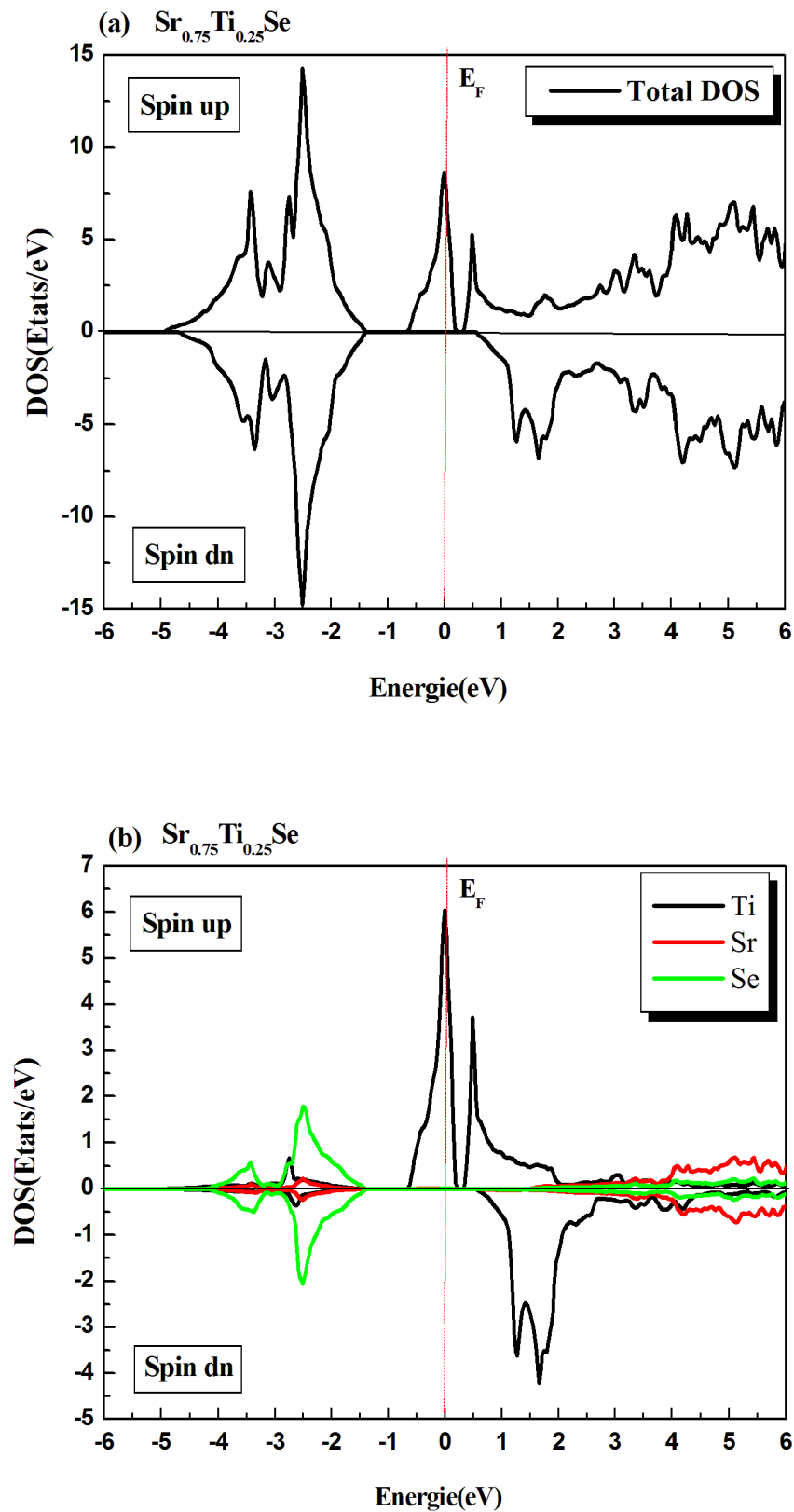


Figure V.10 : Courbes de densités d'états électroniques totales dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ et des éléments Sr, Ti et Se.

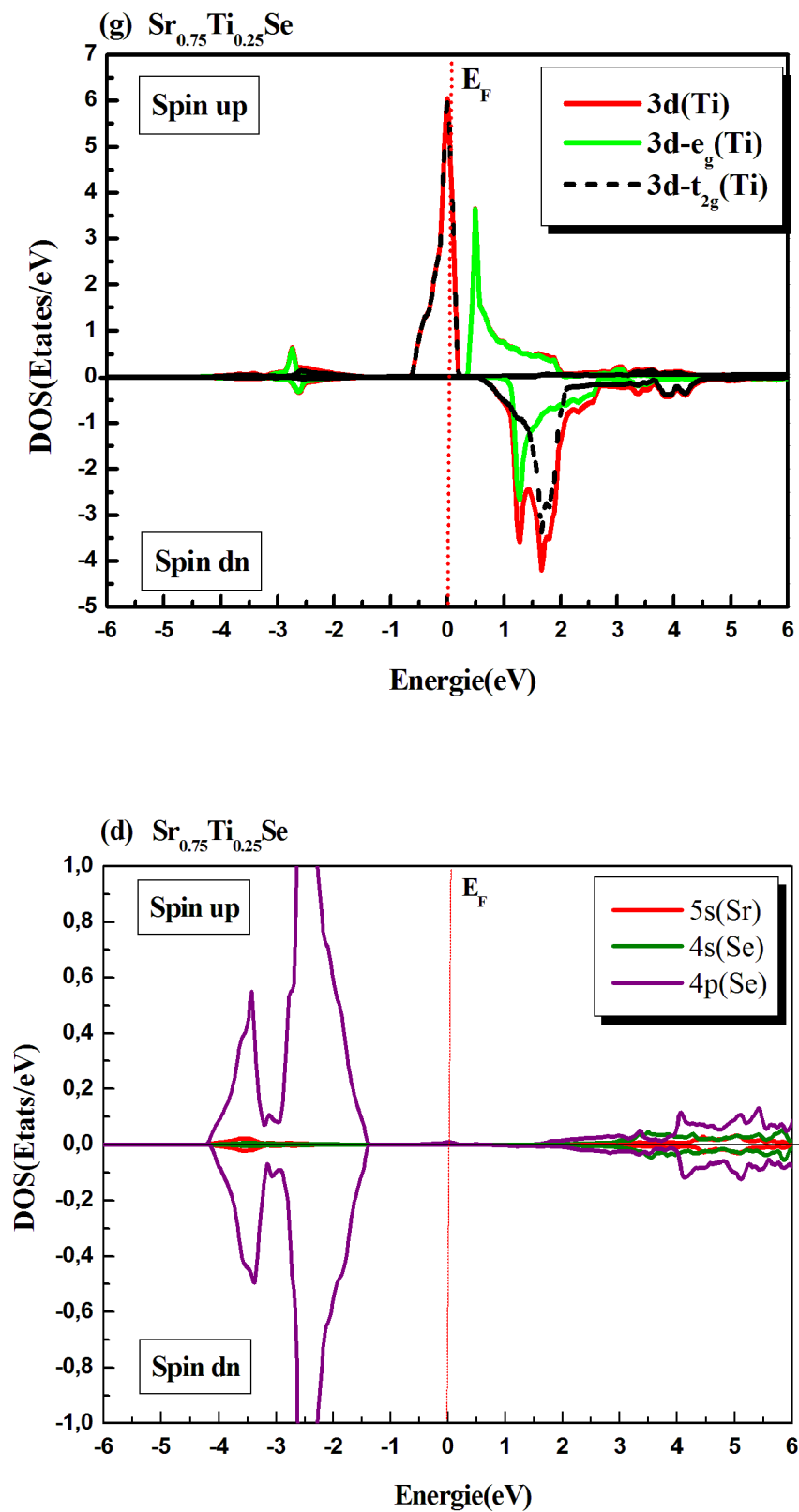


Figure V.11 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$.

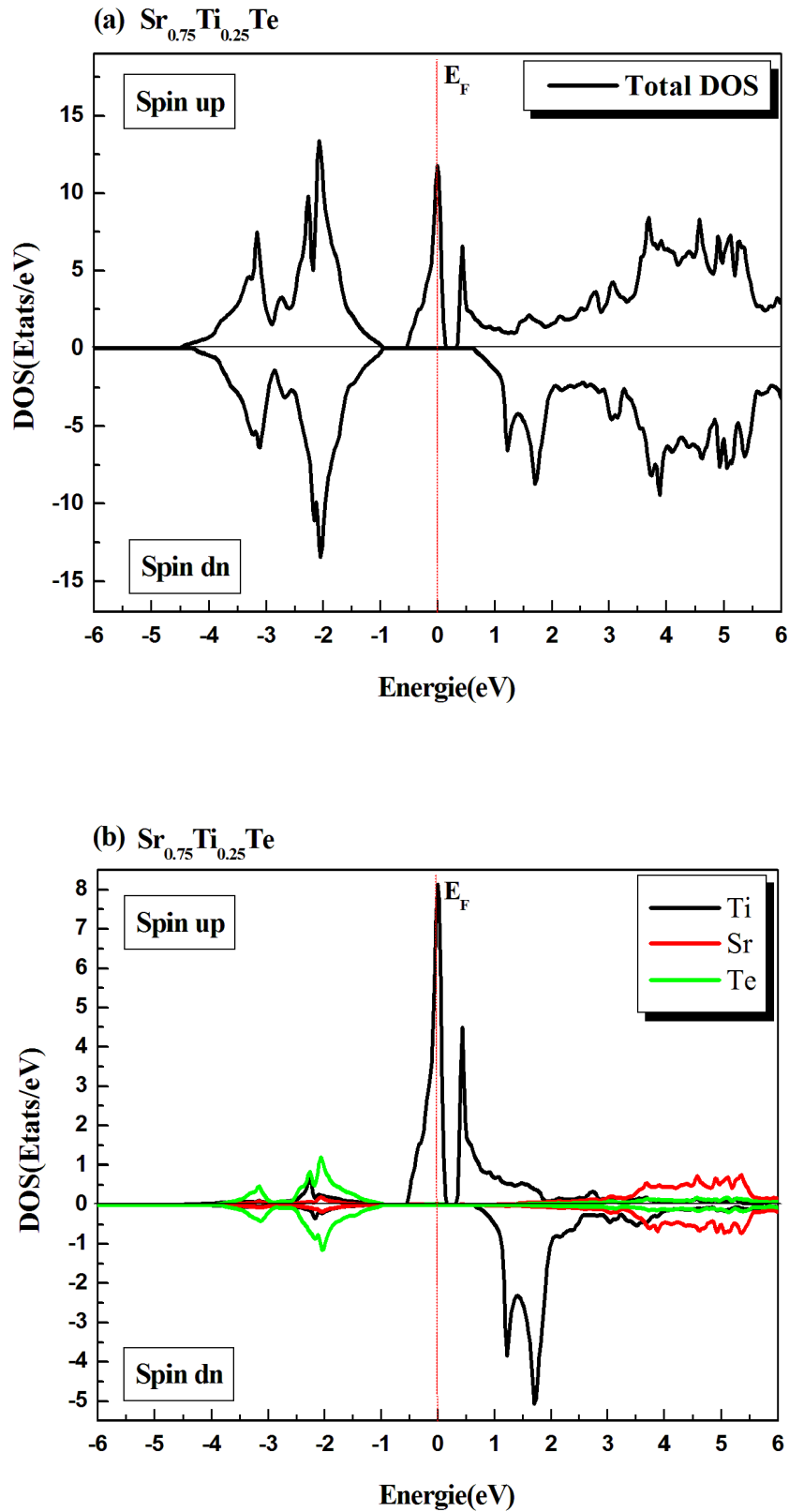


Figure V.12 : Courbes de densités d'états électroniques totales dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$ et des éléments Sr, Ti et Te.

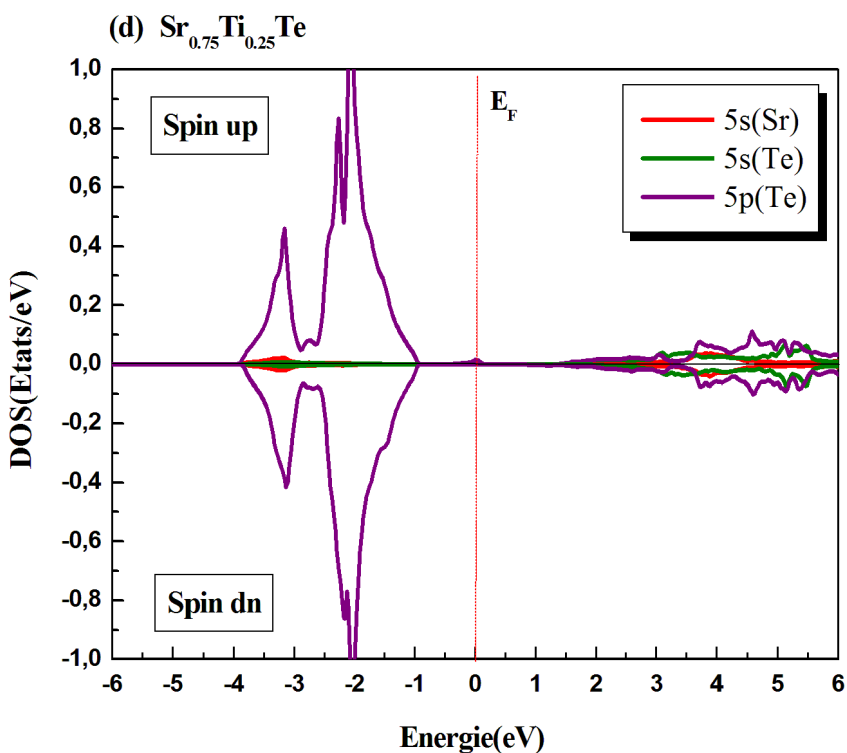
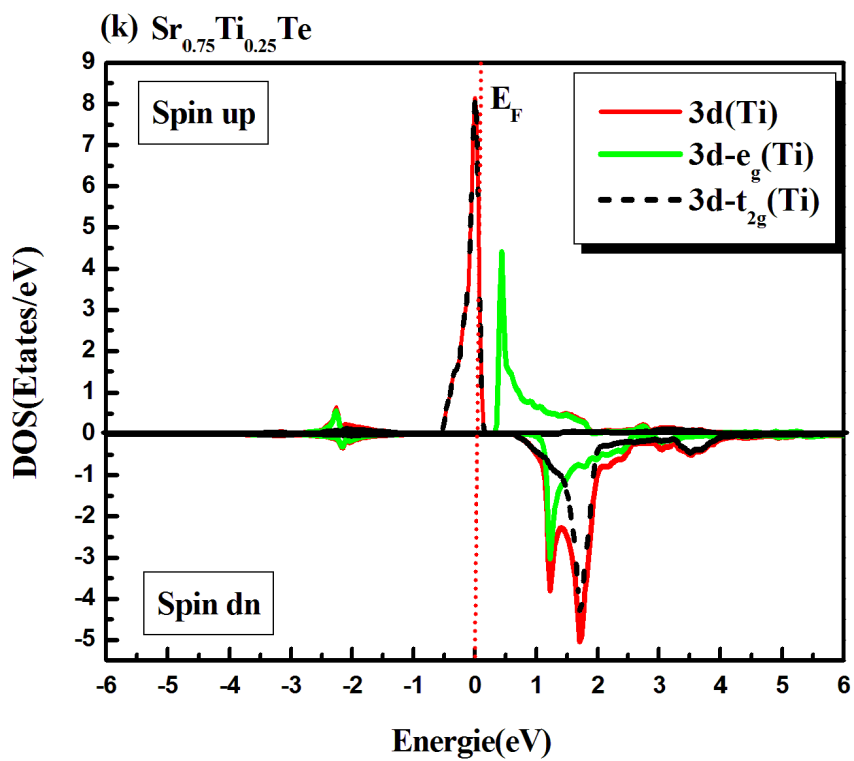


Figure V.13 : Courbes de densités d'états électroniques partielles dépendant du spin d'alliage $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$.

V.4. Propriétés magnétiques

Les calculs des premiers principes sont appliqués pour prédire les moments magnétiques (MM) des systèmes mentionnés dans cette section. Dans cette section, on examine les propriétés magnétiques. Pour ce 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 alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X(X= S, Se, Te)$, ont été calculés avec l'approximation GGA.

V.4.1. Moments magnétiques totaux et locaux

Les valeurs totales du moment magnétique des alliages de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X(X= S, Se, Te)$ ainsi que celles des moments magnétiques, calculées sur les sites atomiques de Sr, Ti, S, Se et Te sont rapportées dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Valeurs calculées du moment magnétique total (M_{Tot} en μ_B) des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X(X= S, Se, Te)$ et du moment magnétique local sur les différents sites atomiques en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Alliage	$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$	$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$
M_{tot}	2.00005	2.00006	2.00053
M_{Ti}	1.48431	1.45372	1.47012
M_{Sr}	0.00331	0.00268	0.00183
M_S	-0.01450	-	-
M_{Se}	-	-0.01965	-
M_{Te}	-	-	-0.01616

Les alliages sont obtenus en substituant un cation (Sr) par un atome de titane (Ti) ($4s^2 3d^2-t_{2g}^2 e_g^0$), où chaque atome Ti contribue avec deux électrons aux états de liaison des bandes de valence du semi-conducteur hôte. Par conséquent, la configuration de valence électronique de la bande de valence d'un atome de titane dans le semi-conducteur hôte devient Ti^{+2} ($4S^0 3d^2-t_{2g}^2 e_g^0$).

Comme indiqué sur les Figures V.9 et V.11 et V.13 et suivant la règle de Hund, les états de spin minoritaires 3d(Ti) sont vides, tandis que les états de spin majoritaires 3d(Ti) sont remplis. Les états 3d (Ti) se divisent en deux états : t_{2g} de plus basse énergie et e_g de plus haute énergie (Figure V.14). Cette dégénérescence est imposée par l'environnement octaédrique du titane.

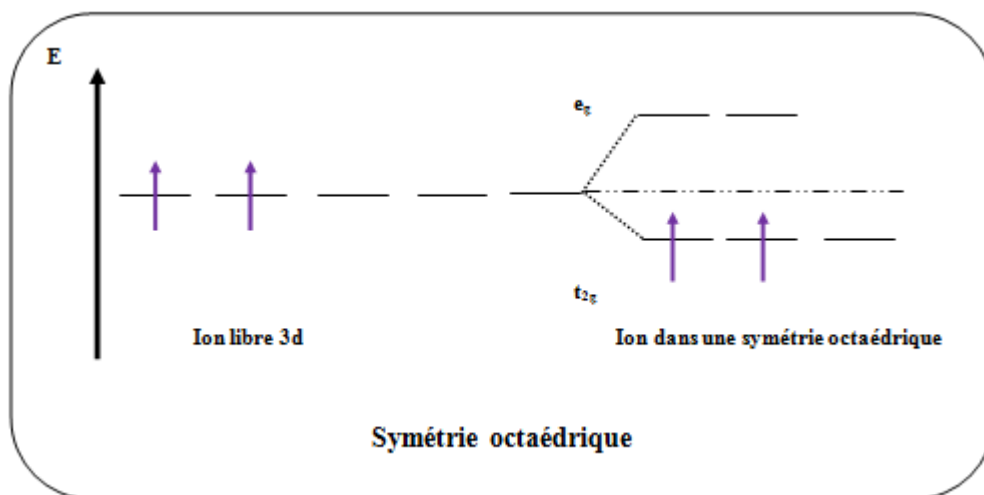


Figure V.14 : Ion (Ti^{2+}) libre et dans une symétrie octaédrique.

L'hybridation entre les états 3d (Ti) et p (S, Se et Te) produit les moments magnétiques totaux de l'atome (Ti) et nous avons également observé la production d'un petit moment magnétique local sur le site Sr et les éléments chalcogènes (S, Se et Te).

La valeur des moments magnétiques totaux de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X= S, Se, Te$) a été évaluée à $2\mu_B$ par atome de Ti où μ_B représente le magnéton de Bohr, la valeur intégrale du magnéton de Bohr est un comportement caractéristique de ferromagnétique demi-métallique pour $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$, et $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$.

Les moments magnétiques de Ti sont à l'origine de l'émergence des principales contributions des moments magnétiques totaux. Cependant, les moments magnétiques ont diminué moins que la valeur attendue de $2\mu_B$. Les contributions secondaires, à plus petite échelle, des moments magnétiques sont générées sur les sites non-magnétiques (Sr, S, Se et Te), tout cela grâce à l'hybridation p-d.

De plus, le signe négatif de la valeur des moments magnétiques locaux de (S, Se et Te) indique clairement qu'il existe une interaction antiferromagnétique entre les spins des éléments (S, Se, Te) et des spins de valence Ti. L'interaction ferromagnétique entre les spins magnétiques Sr et Ti est exprimée par les moments magnétiques positifs des éléments Sr.

V.4.2. Constantes d'échange

L'échange entre le moment local Ti et les porteurs produits joue un rôle fondamental dans la physique des semi-conducteurs magnétique dilué. Cet échange est caractérisé par deux constantes : l'échange s-d $N_0\alpha$ et l'échange p-d $N_0\beta$, qui décrivent l'interaction d'échange entre les états Ti-3d et le porte-électron des bandes de conduction et les trous des bandes de valence, respectivement. Ces constantes d'échange peuvent être déterminées avec les expressions mathématiques données par les équations V.1 et V.2 [11] [12] :

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

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

Où : $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ sont les splittings de bande de conduction et de valence, respectivement, x est la concentration du dopant ($x = 0.25$) et $\langle S \rangle$ est la moitié de la valeur du moment magnétique calculé de Ti.

Les résultats de $\Delta_x^c(pd)$, $\Delta_x^v(pd)$, $N_0\alpha$ et $N_0\beta$, calculées dans la phase ferromagnétique des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X(X=S, Se, Te)$ sont présentés dans le tableau V.4.

On peut remarquer que les paramètres d'échange ont des signes opposés ; par exemple, la constante d'échange $N_0\alpha$ est positive alors que la constante d'échange $N_0\beta$ est négative.

On peut donc dire qu'entre la bande de conduction de SrX(S, Se, Te) et les états 3d de Ti, le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de SrX(S, Se, Te) et les états 3d de Ti, le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Tableau V.4 : Valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence $\Delta_x^c(pd)$ et de conduction $\Delta_x^c(pd)$ et des constantes d'échanges $N_0\beta$ et $N_0\alpha$ des alliages $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X(X=S, Se, Te)$ calculées par la méthode (PBE-GGA).

Alliage	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	0.02967	-1.8964	0.11868	-7.5856
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Se$	0.18401	-1.53978	0.73604	-6.15912
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	0.24517	-1.02335	0.98068	-4.0934

Références du chapitre V

- [1] O.K. Andersen, *Physical Review B* **12**, 3060(1975).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B* **136**, 864 (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140** A1133 (1965).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria* (2001).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865(1996).
- [6] K. Syassen, *Phys Status Solidi A* **91**, 11(1985).
- [7] H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, *Physical Review B* **49**, 15341 (1994).
- [8] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Physical Review B* **32**, 4066(1985).
- [9] R. Khenata, H. Baltache, M. Rérat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, *Physica B* **339**, 208-215 (2003).
- [10] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, A. Mellouki, *Computational materials science* **50**, 1701-1710(2011).
- [11] S. Sanvito, P. Ordejón, & N.A. Hill. *Physical Review B* **63**, 165206 (2001).
- [12] H. Raebiger, A. Ayuela, A., R.M. Nieminen, *Journal of Physics : Condensed Matter* **16**, L457 (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce type de recherche résidait à découvrir une nouvelle efficacité matériau adapté au spintronique, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Pour cela, nous avons étudié des quelques propriétés physiques telles que (propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et optiques) des alliages $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pour concentration x ($x=0.0.25, 0.50, 0.75$) et l'alliage $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{X}$ ($\text{X}=\text{S, Se, Te}$), obtenus à partir du dopage des semi-conducteurs binaires CaS, SrS, SrSe and SrTe par des atomes magnétiques : le manganèse (Mn), le chrome (Cr) et le titane (Ti). On a effectué les calculs des différentes propriétés susmentionnées de ces systèmes en utilisant une méthode très efficace, non couteuse et applicable à plusieurs familles de matériaux dite méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) et implémentée dans le code WIEN2K, en utilisant les approximations GGA et mBJ.

Dans la première partie, nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales (paramètre du réseau, le module de compressibilité) et propriétés électroniques (structure de bande d'énergie et les densités d'états électroniques) du CaSe pur. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature et nous ont conduit à remarquer que la GGA surestime légèrement les paramètres structurales. Concernant les propriétés électroniques calculées dans le cadre de l'approximation GGA, nous avons constaté que le CaSe présentait un gap d'énergie indirecte E_{Γ}^{X} dans la direction $\Gamma \rightarrow \text{X}$, mais sa valeur est moindre, comparée à la valeur expérimentale, ceci ne peut être expliqué que par la déficience connu de la DFT.

Nous sommes passés, par la suite, à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x =0. 0.25 ,0.50$ and 0.75) cristallisant dans la structure du type B1. L'investigation des propriétés structurales a indiqué que ces matériaux étaient plus stables dans la phase ferromagnétique (FM) que dans la phase antiferromagnétique (AFM) ou paramagnétique (PM). Lorsqu'on substitue l'atome Cr par l'atome Ca, on remarque une diminution du paramètre de maille, expliquée par la réduction de rayon ionique de Cr^{2+} par rapport à celui du cation Ca^{2+} .

Cette diminution du paramètre du réseau entraîne systématiquement une diminution du volume de la cellule unitaire et par conséquent une élévation de la valeur du module de compressibilité. L'étude des propriétés électroniques : les bandes d'énergie électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), en spin polarisé, des alliages ternaires ferromagnétiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ ($x=0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$), dans l'approximation GGA, montre le

caractère ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100 % au niveau de Fermi, avec un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires et un comportement métallique pour les spins majoritaires. Le caractère demi-métallique dû à la forte hybridation p-d entre les états d de Cr et p de Se.

Pour toutes les concentrations choisies, les DMS $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ présentent un moment magnétique total, en magnéton de Bohr (μ_B), par atome de métal de transition de Cr égal à $4 \mu_B$. La valeur est indépendante de la concentration de Cr, ce qui confirme la demi-métallicité ferromagnétique de tous alliages. En effet, la valeur du moment magnétique est répartie dans les alliages sur les différents sites atomiques Cr, Ca et Se, elle est importante sur le site de l'élément magnétique et relativement faible sur les sites des autres atomes constituant les alliages. Ce phénomène de magnétisation de l'espace propre aux espèces atomiques non-magnétiques est expliqué par l'hybridation p-d entre les états d de Cr et p de Se qui réduit le moment magnétique de Cr au profit des autres atomes Ca et Se.

Par ailleurs, les valeurs négatives des constantes d'échange ($N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$) indiquent que l'interaction entre les états Ca (4s)-Cr (3d) et Se(p)-Cr (3d) est très forte. Sauf pour $x=0.25$, la valeur positive de $N_{0\alpha}$ et négative de $N_{0\beta}$ indiquent qu'entre la bande de conduction de CaSe et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de CaSe et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et optiques des alliages $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) dans la phase rock-salt, en utilisant une supercellule $1 \times 1 \times 1$ à symétrie cubique contenant huit atomes.

L'étude des propriétés structurales et thermodynamiques sont faites en utilisant l'approximation GGA, tandis que l'approximation mBJ a été utilisée dans le calcul des propriétés électroniques, magnétiques et optiques pour les alliages $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur hôte SrS, dans la phase rock-salt. Nous a permis de déterminer la valeur du paramètre cristallin à l'équilibre qui était assez rapprochée de la valeur expérimentale. Les valeurs des autres paramètres, tels que le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , ont été aussi calculées. L'analyse de la structure électronique du SrS confirme son caractère à gap indirect E_{Γ}^X , néanmoins sa valeur reste sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ceci est expliqué par la déficience de la DFT qui exclut les états excités.

Ensuite, une étude de premier principe sur les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ est effectuée en utilisant une supercellule $1 \times 1 \times 1$ à symétrie cubique contenant huit atomes parmi lesquels un, deux ou trois atomes de Ca sont substitués par des atomes Cr afin d'obtenir les concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 . Nous avons étudié la stabilité magnétique des alliages à travers le calcul de leurs courbes d'énergie totale. Les calculs ont concerné les trois phases Ferromagnétiques, Antiferromagnétiques et paramagnétiques. Les résultats de cette étude ont montré que tous les alliages sont stables dans la phase ferromagnétique.

L'incorporation d'élément magnétique Mn dans la maille cristalline de SrS au site de l'atome Sr a conduit à la diminution des paramètres de réseau avec l'augmentation de la concentration x et a conduit à l'augmentation de la dureté de nos alliages étudiés. L'analyse de la structure électronique polarisée en spin montre que les alliages ternaires $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) sont ferromagnétiques semi-conducteurs, présentant un gap direct E_{Γ}^{Γ} dans la direction Γ de haute symétrie de la zone de Brillouin. Le comportement semi-conducteur est caractérisé par un caractère semi-conducteur de spin majoritaire et un caractère semi-conducteur de spin minoritaire pour tous les alliages.

Les courbes de densité d'états montrent une forte hybridation de type p-d entre les états d de Mn et p de S expliquant l'origine du ferromagnétisme des alliages ; quant au moment magnétique total dans les alliages, sa valeur est entière égale à $5 \mu_B$ et qui est indépendante de la concentration. Cette valeur provient principalement d'atome magnétique Mn, avec une faible contribution des atomes Sr et S.

Les valeurs des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ ont été calculées pour comprendre quels types d'interactions existent dans nos alliages. Les valeurs négatives de $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ indiquent que l'interaction entre les états Sr (5s)-Mn (3d) et S(p)-Mn (3d) est de même nature. Sauf pour l'alliage $\text{Sr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{S}$ ce qui montre que la constante d'échange négatif $N_{0\beta}$ confirme le couplage d'échange antiferromagnétique entre la bande de valence et les états 3d de Mn, tandis que le signe positif en $N_{0\alpha}$ confirme le couplage d'échange ferromagnétique entre la conduction bande et états 3d de Mn. Les propriétés thermodynamiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 18 GPa et de température de 0 à 1000 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique et la température de Debye. Les données de nos recherches ont confirmé un comportement similaire pour tous les systèmes.

En fin de cette partie, nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, pour les alliages $Sr_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$), qui ont été évalués avec succès. En effet, tous les résultats observés sont prédictifs et représentent de précieuses références pour les prochains projets expérimentaux.

Le dernier parti de cette thèse est dédié aux calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages $Sr_{1-x}Ti_xX$ ($X=S, Se, Te$) où la concentration du dopant a été fixée à 25 %. Notre but était de voir l'influence du dopant Ti sur les différentes propriétés des chalcogénures de strontium ($SrS, SrSe$ et $SrTe$).

L'étude des propriétés structurales a montré que ces matériaux étaient plus stables dans la phase ferromagnétique que dans la phase antiferromagnétique et non magnétique et que l'augmentation de la concentration du Titane (Ti) a conduit à une diminution de paramètre de réseau accompagné par une augmentation de la dureté.

Toutes les DMS $Sr_{0.75}Ti_{0.25}X$ ($X=S, Se, Te$) présentent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin égale 100 % au niveau de Fermi et un moment magnétique total égal à $2 \mu_B$ dû à la forte hybridation p-d. D'après les valeurs positives et négatives obtenues des constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ respectivement, on a constaté qu'entre la bande de conduction des chalcogénures de strontium ($SrS, SrSe$ et $SrTe$) et les états 3d de Ti, le couplage d'échange est ferromagnétique ; par contre, entre la bande de valence des SrX ($X=S, Se, Te$) et les états 3d de Ti le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Cette recherche théorique sur les semi-conducteurs II-VI dopés au titane (Ti), au manganèse (Mn) et au chrome (Cr) est très intéressante, elle a indiqué que selon la nature du dopage, on peut trouver soit un semi-conducteur ferromagnétique, soit un demi-métal ferromagnétique.

En conclusion, cette étude offre des perspectives d'avenir étant donné que certains aspects n'ont pas encore été traités. C'est pourquoi nous prévoyons de compléter notre recherche de ces matériaux par les études suivantes :

- Etude d'autres propriétés physiques tel que : propriétés élastiques, dynamiques et mécaniques de ces matériaux.
- Reprise des calculs des propriétés magnétiques sur ces matériaux mais sous forme de couches minces avec l'analyse de l'effet de dopage et des défauts structuraux sur ses propriétés.