

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة سعيدة د.مولاي الطاهر
Université de Saida Dr MOULAY Tahar



N° d'Ordre

كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم الفيزياء
Département de Physique

Mémoire pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT

En Physique

Spécialité : ... PHYSIQUES COMPUTATIONNELLE.....

Thème

Calcul numérique des sections efficaces d'ionisation de molécules d'intérêt biologique et prédiction des propriétés physiques des DMS

Présenté par : Mm DEROU Naima

Soutenu le :.....

Devant le jury composé de :

01 EL KEURTI Mohammed	Pr Université de Saida- Dr Moulay Tahar	Président
02 SAHLAOUI Mohammed	Pr Ecole supérieur en sciences appliquées ESSA Tlemcen	Rapporteur
03 LASRI Boumediene	Pr Université de Saida- Dr Moulay Tahar	Co- Rapporteur
04 ZEMOULI Mostefa	Pr Université de Saida- Dr Moulay Tahar	Examineur
05 KAAROUR Abdelkarim	MCA Université de Saida- Dr Moulay Tahar	Examineur
06 BADAOUI Abdelhamid	MCA Centre universitaire Naama	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce travail

*À ma Mère qui suivait de près mon
avancement de puit des années,*

À la mémoire de mon Père,

À ma lune de vie ma petite fille ALLAA REDJA

À mes frères, mes sœurs

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier *Dieu (ALLAH)* tout puissant à qui j'exprime ma gratitude, de m'avoir accordé la santé, le courage et la force pour mener à ce point, à ce moment. Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'encadrement et le soutien de nombreuses personnes qui d'une manière ou d'une autre a contribué et apporté leur aide précieuse à la réalisation de cette thèse.

C'est avec une profonde gratitude que je saisis ce moment pour adresser mes sincères remerciements à ceux qui ont rendu cela possible.

Mes sincères remerciement vont à mon directeur de thèse Monsieur le professeur **SAHLAOUI MOHAMMED** pour ses conseils et sa compréhension.

Je voudrais exprimer ma gratitude et à remercier vivement mon Co-encadrant Monsieur le Professeur **LASRI BOUMADIENE** pour ses précieuse conseils, pour leur aide depuis mon master et durant toutes ces années.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur le Professeur **DOUMI BENDOUMA** pour leur aide et leur soutien inestimables, pour les nombreux encouragements ce qui a grandement remonté ma morale, pour toujours été accessible.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur le professeur **EL KEURTI Mohammed** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury, et mes plus sincères remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail :

Monsieur le professeur **ZEMOULI Mostefa**, Monsieur le professeur **KAAROUR Abdelkrim**, Monsieur le professeur **BADAOUI Abdelhalim** du centre universitaire de NAAMA.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres de mon comité de formation doctorale de physique :

Monsieur le professeur **EL KEURTI Mohammed**, Monsieur le professeur **LASRI Boumediene**, Monsieur le professeur **ZAMOULI Mostefa**, Monsieur le professeur **AMARA Kada**, Monsieur le professeur **DOUMI Ben douma**, Monsieur le professeur **DJAAFRI Taib**, et Monsieur le professeur **MESKINE Mohamed**.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres de mon laboratoire de recherche de physique sans exception, et toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réalisation de ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

Liste des abréviations

DM : diamagnétique

PM : paramagnétique

FM : ferromagnétique

AFM : antiferromagnétique

FiM : ferrimagnétique

GMR : la magnéto-résistance géante

MRAM :

HMF : les matériaux semi-métalliques ferromagnétiques

DFT : la théorie de la fonctionnelle de la densité

KS : Kohn-Sham

HK : Hohenberg-Kohn

HF : Hatree-Fock.

XC : Potentiel d'échange -corrélation

LDA : Approximation de la densité locale.

LSDA : Approximation de la densité polarisée en spin locale.

GGA : Approximation du gradient généralisé.

TB-Mbj : Potentiel de Becke Johnson modifier par Tan-Blaha .

FP-LAPW : Ondes planes augmentés linéarités à potentiel

MT : Muffin-Tin

E_f : Energie de Fermie.

DOS : Densités d'états.

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilués

Liste des tableaux

Tableau 1 : Calculs des paramètres des réseaux (a), des modules de compressibilité (B) et ses premières dérivées (B') des composés GaSb, Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb, Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb et Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb.

Tableau 2 : Calculs du gap direct (E^{IT}) de GaSb, et des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (GDMF) and gaps demi-métalliques (GDM) des spins minoritaires des composés Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb, Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb, et Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb.

Tableau 3 : Calculs des moments magnétiques totaux et partiels des atomes Cr, Ga, Sb et dans les sites interstitiels des composés Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb, Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb, et Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb.

Tableau 4 : Calculs des différences des énergies des séparations entre les bords des bandes de conduction (eV) et de valence (eV), et les constantes d'échanges et des matériaux Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb, Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb, et Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb.

Liste des figures

Figure 1-1: (a) Structure cristalline de semi-conducteur CdTe dans la phase zinc blende, (b) la substitution cationique de Cd^{2+} par Mn^{2+} dans la maille CdTe.

Figure 1-2: : Moments magnétiques : (a) moment magnétique orbital, (b) moment magnétique de spin.

Figure 1-3 : (a) L'aimantation en fonction du champ magnétique. (b) Variation thermique de la susceptibilité. Elle est indépendante de la température pour les matériaux diamagnétiques.

Figure 1-4 : Arrangement diamagnétique des spins atomiques dans un cristal.

Figure 1-5 : (a) paramagnétisme des atomes libre. (b) arrangement paramagnétique des spins atomiques après l'application du champ magnétique.

Figure 1-6 : (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué. (b) Variation thermique de $1/\chi$.

Figure 1-7 : Matériaux ferromagnétiques avec des moments magnétiques identiques et parallèles

Figure 1-8 : Arrangement antiferromagnétique des spins atomiques dans un cristal.

Figure 1-9 : (a) Variation de l'aimantation sous le champ appliqué. (b) variation thermique.

Figure 1-10 : Arrangements ferrimagnétique des spins atomiques dans un cristal.

Figure 1-11 : Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non-magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi métallique. ().

Figure 1-12 : La courbe de Beth–Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.

Figure 1-13 : Représentation schématique du caractère ondulatoire et alterné en signe des électrons de conduction dans un couplage RKKY.

Figure 1-14 : Moments magnétiques locaux Mn^{+2} couplés de façon antiferromagnétique avec les porteurs itinérants.

Figure 2-1 : (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel[14].

Figure 2-2 : Organigramme du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Figure 2-3 : Répartition de la maille unitaire : une région interstitielle et des régions sphériques.

Figure III.1 : Structures des composés $Ga_{1-x}Cr_xSb$. **(a)** GaSb, **(b)** $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$,

Figure III.2 : Variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $Ga_{1-x}Cr_xSb$. **(a)** GaSb, **(b)** $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$, **(c)** $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$ et **(d)** $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$

Figure III.3 : Structures de bandes polarisées en spin du composé GaSb.

Figure III.4 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$.

Figure III.5 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$.

Figure III.6 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$.

Figure III.7 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$.

Figure III.8 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$.

Figure III.9 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$.

Figure III.10 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$.

Figure III.11 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$.

Figure III.12 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$.

Résumé

Dans cette thèse nous vision des méthodes de calculs de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, utilisé pour prédire l'évolution des différents propriétés physique tel que les constantes des réseaux, les structures électroniques, les caractères semi-métalliques et les propriétés ferromagnétiques du semi-conducteur binaire GaSb, après son dopage au Cr. les calculs des propriétés est bases sur la méthode d'onde planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPM) ainsi que l'approximation du gradient généralisées (GGA-WC) et l'approximation TB-mBJ implémentées dans le programme de simulation WIEN2K.

Ce travail consiste à évaluer l'impact des éléments ajoutés à la matrice semi-conducteur GaSb sur les propriétés des composés finaux. Aux premier temps nous sommes intéressés aux valeurs des paramètres structuraux calculés avec la proche GGA-WC, les résultats obtenus ont montrés une déviation décroissante en fonction de la composition (x) ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) de l'élément dopé Cr, notons aussi avec l'augmentation de (x) une réduction de la constante de réseau, qui conduit à une augmentation inévitable de la valeur du module de compressibilité des matériaux $Ga_{1-x}Cr_xSb$.

Dans un deuxième temps les résultats obtenus du gap direct réalisé avec les potentiels TB-mBJ est en bon accord avec ceux réalisés par TB-mBJ et HSE06.

Les propriétés magnétiques et électroniques étudié des composés $Ga_{1-x}Cr_xSb$ basés sur TB-mBJ présentent des moments magnétiques entiers de $3 \mu_B$ par atome de Cr qui les rendent semi-métallique. Les composés $Ga_{1-0.75}Cr_{0.25}Sb$, $Ga_{1-0.5}Cr_{0.5}Sb$, $Ga_{1-0.25}Cr_{0.75}Sb$ présentent des gaps semi-métalliques de 0.583, 0.429 et 0.167 eV avec les polarisations de spin 100%.

Clés : GaSb substitué par Cr. Comportement semi-métallique. Ferromagnétisme. Spintronique

Abstract

In this thesis we review the calculation methods of the density functional theory DFT, used to predict the evolution of different physical properties such as lattice constants, electronic structures, semi-metallic characters and ferromagnetic properties of the binary semiconductor GaSb, after its doping with Cr. The calculations of the properties are based on the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPM) as well as the generalized gradient approximation (GGA-WC) and the TB-mBJ approximation implemented in the WIEN2K simulation program.

This work consists in evaluating the impact of the elements added to the GaSb semiconductor matrix on the properties of the final compounds. At first we are interested in the values of the structural parameters calculated with the GGA-WC approach, the results obtained showed a decreasing deviation depending on the composition (x) ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) of the Cr doped element, let us also note with the increase of (x) a reduction of the network coefficient, which leads to an inevitable increase in the value of the bulk modulus of the materials $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$.

Secondly, the results obtained from the direct gap carried out with the TB-mBJ potentials are in good agreement with those carried out by TB-mBJ and HSE06.

The studied magnetic and electronic properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ compounds based on TB-mBJ exhibit integer magnetic moments of $3 \mu_B$ per Cr atom which make them semi metallic. The compounds $\text{Ga}_{1-0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{1-0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{1-0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ exhibit semi metallic gaps of 0.583, 0.429 and 0.167 eV with 100% spin polarizations.

Keywords: Cr-substituted GaSb. Half-metallic behavior. Ferromagnetism. Spintronic.

ملخص

في هذه الأطروحة ننظر إلى طرق حساب نظرية الكثافة الوظيفية لـ DFT، المستخدمة للتنبؤ بتطور الخواص الفيزيائية المختلفة مثل ثوابت الشبكة، والهياكل الإلكترونية، والخصائص شبه المعدنية والخواص المغناطيسية الحديدية للموصل الثنائي شبه GaSb، بعد مقارنته. المنشطات باستخدام الكروم تعتمد حسابات الخصائص على طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة بكامل طاقتها (FP-LAPM) بالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم (GGA-WC) وتقريب TB-mBJ المطبق في برنامج محاكاة WIEN2K .

يتكون هذا العمل من تقييم تأثير العناصر المضافة إلى مصفوفة أشباه الموصلات GaSb على خواص المركبات النهائية. في المرحلة الأولى نهتم بقيم المعلمات الهيكلية المحسوبة بإغلاق GGA-WC، وأظهرت النتائج المتحصل عليها انحرافًا متناقصًا اعتمادًا على تركيبة (x) (x = 0.25، 0.5، 0.75) للمخدر العنصر Cr، لنلاحظ أيضًا مع زيادة (x) انخفاض في مراقبة الشبكة، مما يؤدي إلى زيادة حتمية في قيمة معامل الانضغاطية للمواد-Ga1-xCrxCrSb.

ثانيًا، النتائج التي تم الحصول عليها من الفجوة المباشرة التي تم تنفيذها مع إمكانات TB-mBJ تتفق بشكل جيد مع تلك التي نفذتها TB-mBJ و HSE06.

تُظهر الخصائص المغناطيسية والإلكترونية المدروسة لمركبات Ga1-xCrxCrSb المستندة إلى TB-mBJ لحظات مغناطيسية صحيحة تبلغ 3 μ B لكل ذرة كروم مما يجعلها شبه معدنية. تحتوي المركبات Ga1-0.429Cr0.583Sb، Ga1-0.5Cr0.5Sb، Ga1-0.75Cr0.25Sb على فجوات شبه معدنية تبلغ 0.583، 0.429 و 0.167 eV مع استقطابات دورانية 100%.

الكلمات المفتاحية GaSb المطعم بـ Cr . السلوك النصف معدني . المغناطيسية الحديدية .

سيبترونيك

Table des matières

DEDICACES.....	2
REMERCIEMENTS.....	3
LISTE DES ABREVIATIONS.....	I
LISTE DES TABLEAUX.....	II
LISTE DES FIGURES.....	III
RESUME.....	V
ABSTRACT.....	VI
ملخص.....	VII
TABLE DES MATIERES.....	VIII
I. INTRODUCTION GENERALE :.....	1
Chapitre I	
I.1. LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES DMS.....	8
I.1.1. INTRODUCTION :.....	8
I.1.2. DEFINITION :.....	8
I.3. LE MAGNETISME.....	10
I.3.1. INTRODUCTION :.....	10
I.3.2. NOTION DE MAGNETISME.....	10
I.3.3. DIFFERENTES CLASSES DES MATERIAUX MAGNETIQUES.....	11
I.3.4. LES MATERIAUX DIAMAGNETIQUES :.....	11
I.3.5. LES MATERIAUX PARAMAGNETIQUES :.....	12
I.3.6. Les matériaux ferromagnétiques.....	13
I.3.7. Les matériaux antiferromagnétiques.....	14
I.3.8. Les matériaux ferrimagnétiques.....	15
I.3.9. Les métaux semi-métalliques.....	16
I.4. LES INTERACTIONS MAGNETIQUES.....	18
I.5. INTERACTION ENTRE PORTEURS LOCALISES ET DELOCALISES DANS LES DMS.....	18
<i>I.6. Les interactions entre ions magnétiques.....</i>	20
I.6.1 Le super-échange (SE).....	20

I.6.2.DOUBLE ECHANGE DE ZENER	20
I.6.3ECHANGE DIRECT	20
I.7 Le mécanisme RKKY	21
I.8. LA SPINTRONIQUE	23
Chapitre II	
II. 1.L'EQUATION DE SCHRÖDINGER.....	26
II. 2.APPROXIMATION DE BORN –OPPENHEIMER.....	28
II.3. APPROXIMATION DE HARTEE.....	29
II.4. APPROXIMATION HARTREE –FOCK	31
II.5. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	32
II.5.1. THEOREME DE DENSITE DE HOHENBERG ET KOHN	32
II.5.2. THEOREME KOHN-SHAM.....	34
II.6. FONCTIONNELLE D'ECHANGE –CORRELATION.....	39
II.6.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE.....	39
II.6.2. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE DE SPIN.....	40
II.6.3. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE :.....	41
II.6.4. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES APW	41
II.6.5. POTENTIEL DE BECKE ET JOHNSON MODIFIE (MBJ).....	42
II.6.6. METHODE ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES LAPW	43
II.6.7. METHODES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL COMPLET FP-LAPW	44
II.7. FORMULATION COMPUTATIONNELLE :	44
II.7.1. LE CODE WIEN2K :.....	45
II.7.2. LE CALCUL.....	45
II.7.3. CALCUL AUTO-COHERENT (SCF).....	46
II.7.4. CALCUL DES PROPRIETES.....	46
II.7.5 MATERIEL ET METHODES.....	52
Chapitre III	
III.1. METHODES ET DETAILS DE CALCULS :.....	52

III.2. PROPRIETES STRUCTURALES DES COMPOSES GA1-XCRXSB :	53
III.2.1. STRUCTURES CRISTALLINES :	53
III.2.2. STABILITE THERMODYNAMIQUE :	54
III.2.3. PARAMETRES STRUCTURAUX :	56
III.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPOSES GA1-XCRXSB :	57
III.3.1. STRUCTURES DE BANDES :	58
III.3.2. DENSITES D'ETATS ELECTRONIQUES (DOS) :	63
III.4. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES GA1-XCRXSB :	66
III.4.1. MOMENTS MAGNETIQUES :	66
III.4.2. PARAMETRES D'ECHANGES MAGNETIQUES :	69
CONCLUSION :	76

Introduction générale

I. INTRODUCTION GENERALE :

L'électronique de spin ou spintronique est un domaine de recherche modèle qui utilise le spin intrinsèque de l'électron (son moment magnétique) ainsi que sa charge pour un traitement efficace des données dans les appareils électroniques. Il s'agit d'un domaine de recherche très intéressant pour ces composants en raison de leurs avantages multifonctionnels tels que les densités d'intégration plus élevées, une grande vitesse de traitement des données et non-volatilité [1-3]. Cependant, le traitement rapide de l'information constitue un élément important dans le développement des technologies des dispositifs électroniques [4]. C'est pourquoi les scientifiques cherchent à développer de nouveaux matériaux pour des applications en spintronique à base de semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors) (DMS) [3-5]. L'importance de ces matériaux provient de leurs doubles caractéristiques de spin et de charge, de leurs propriétés magnétiques résultant du magnétisme et de l'effet tunnel résonant influencé par le spin, qui favorisent le développement de caractéristiques électroniques et magnétiques en spintronique [6-8].

Les DMS sont des composés obtenus en dopant des semi-conducteurs de type III-V et II-VI avec des éléments magnétiques de métaux de transition ou de terres rares, dans lesquels leurs niveaux d ou f partiellement occupés font émerger le ferromagnétisme dans ces matériaux [9-11]. Les DMS à base des semi-conducteurs du groupe III-V ont de nombreuses applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la spintronique et des dispositifs électroniques à grande vitesse [12-15]. Parmi ces composés, le semi-conducteur d'antimoniure de gallium GaSb suscite progressivement un intérêt considérable et fait l'objet d'un nombre croissant de recherches, car il est considéré comme un matériau exceptionnel pour les lasers à semi-conducteurs, les cellules photovoltaïques, les transistors et les détecteurs infrarouges [16, 17]. Le composé GaSb est utilisé dans une large gamme de dispositifs optoélectroniques, tels que les photo-détecteurs, les photocellules et les diodes laser [18-21]. Il s'agit d'un semi-conducteur de type III-V, cristallisant dans la structure de blende de zinc avec un paramètre de réseau de 6.1 Å et une bande interdite de 0.72 eV [20, 22].

Le semi-conducteur GaSb dopé avec des éléments magnétiques de transition est considéré comme un matériau potentiel pour la spintronique selon plusieurs recherches scientifiques [22, 23]. C. Wang et al., [22] ont découvert que les matériaux $Ga_{1-x}Mn_xSb$

dopés au manganèse (Mn) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont ferromagnétiques avec une caractéristique demi-métallique et des températures de Curie élevées. Il a été montré que le semi-conducteur ferromagnétique à base de GaSb dopé au Fe possède une température de Curie élevée au-dessus de la température ambiante [23]. Le matériau GaSb dopé avec l'élément magnétique de transition de fer (Fe) est prédit comme un semi-conducteur ferromagnétique avec une température de Curie élevée [24]. De plus, M. Haneef et *al.*, [25] ont montré l'existence de la propriété demi-métallique dans le composé GaSb substitué par le chrome (Cr) et sa pertinence pour les applications spintroniques.

L'objectif de cette étude est d'obtenir les matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 de comportement magnétique à base du semi-conducteur GaSb en remplaçant les sites cationiques Ga dans le semi-conducteur GaSb par les atomes magnétiques de transition de chrome (Cr). Cependant, les spins magnétiques des états 3d localisés partiellement occupés des atomes de chrome Cr sont injectés dans les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, induisant le magnétisme dans ces matériaux et influençant leurs propriétés électroniques et magnétiques.

Nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques ferromagnétiques du semi-conducteur GaSb dopé avec des atomes magnétiques de chrome (Cr) aux sites cationiques tels que les matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 en utilisant les méthodes computationnelles telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [26, 27] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet [28] introduite dans le code WIEN2k [29], où le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [30] et le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [31, 32]. L'approximation GGA-WC a été utilisée pour calculer les paramètres structuraux car elle fournit de meilleurs résultats grâce à son développement de gradient de quatrième ordre [30, 33, 34]. Il est généralement connu que les approximations du gradient généralisé sous-estiment les valeurs des bands interdites des structures de bandes; nous avons donc utilisé le potentiel TB-mBJ qui améliore les structures électroniques et produit de meilleures valeurs des gaps pour les isolants et les semi-conducteurs [35, 36].

Notre étude de thèse de doctorat est présentée en trois chapitres. Le premier chapitre exprime des notions générales sur les semi-conducteurs magnétiques dilués, leurs importantes et applications. Les méthodes de calculs telles les méthodes d'approximations,

la DFT, et la méthode FP-LAPW ont été présentées dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les discussions et les interprétations des résultats des propriétés physiques obtenues telles que les paramètres structuraux, les structures de bandes et ses gaps, les densités d'états électroniques, les moments magnétiques et les constantes d'échanges magnétiques des matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux différentes concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Ce dernier chapitre a été terminé par une conclusion générale sur la performance magnéto-électroniques des composés demi-métalliques ferromagnétiques et leur potentiel utilisation dans les applications spintroniques.

Références :

- [1] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 5447-5451.
- [2] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, Optical, electrical and ferromagnetic studies of ZnO: Fe diluted magnetic semiconductor nanoparticles for spintronic applications, *Spectroc. Acta A*, 186 (2017) 120-131.
- [3] C. Senthilkumar, Synthesis and characterization of niobium doped titanium oxide for spintronics applications, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 35 (2023) 101021.
- [4] A.A. M'hid, M. Boughrara, G. Li, M. Kerouad, Q. Wang, First-principles investigations and Monte Carlo simulation of Ti and Cr-doped w-ZnO and (Ti, Cr) co-doped w-ZnO based magnetic semiconductors: Materials for spintronic applications, *J. Magn. Mater.*, 589 (2024) 171540.
- [5] S. Ghosh, C. Choubey, A. Sil, Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications, *Superlattices Microstruct.*, 125 (2019) 271-280.
- [6] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 965-974.
- [7] H. Ohno, Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, *Science*, 281 (1998) 951-956.
- [8] B. Poornaprakash, S. Ramu, K. Subramanyam, Y. Kim, M. Kumar, M.S.P. Reddy, Robust ferromagnetism of ZnO:(Ni+ Er) diluted magnetic semiconductor nanoparticles for spintronic applications, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 18557-18564.
- [9] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A. MacDonald, Theory of ferromagnetic (III, Mn) V semiconductors, *Rev. Mod. Phys.*, 78 (2006) 809.
- [10] T. Dietl, H. Ohno, Ferromagnetism in III–V and II–VI semiconductor structures, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 9 (2001) 185-193.
- [11] R. Zhao, R. Guo, Y. Peng, Y. Ge, Y. Liu, W. Wan, The unexpected magnetism in 2D group-IV-doped GaN for spintronic applications, *Phys. B: Condens.*, 666 (2023) 415087.
- [12] A. MacDonald, r.P. Schiffer, h.N. Samarth, Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (ga, mn) as, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 195-202.

- [13] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, v.S. von Molnár, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science*, 294 (2001) 1488-1495.
- [14] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Rev. Mod. Phys.*, 76 (2004) 323 (
- [15] Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, A.H. Reshak, First principles calculations of electronic structure and magnetic properties of Cr-based magnetic semiconductors $Al_{1-x}Cr_xX$ ($X= N, P, As, Sb$), *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 242-249.
- [16] Z. Zhu, J. Svensson, A.R. Persson, R. Wallenberg, A.V. Gromov, L.-E. Wernersson, Compressively-strained GaSb nanowires with core-shell heterostructures, *Nano Res.*, 13 (2020) 2517-2524.
- [17] L. Liang, K. Yao, N. Liu, Y. Shi, Y. Zheng, K. Ren, Q. Zhao, L. Li, D. Han, Generation of Q-switched pulses based on GaSb saturable absorber in an Er-doped fiber laser, *Infrared Phys. Technol.*, 128 (2023) 104521.
- [18] C. Alibert, A. Joullie, A. Joullie, C. Ance, Modulation-spectroscopy study of the $Ga_{1-x}Al_xSb$ band structure, *Phys. Rev. B*, 27 (1983) 4946.
- [19] P. Dutta, H. Bhat, V. Kumar, *Applied Physics Reviews*, *J. Appl. Phys*, 81 (1997).
- [20] A. Milnes, A. Polyakov, Gallium antimonide device related properties, *Solid State Electron.*, 36 (1993) 803-818.
- [21] S. Abroug, F. Saadallah, N. Yacoubi, Photothermal investigations of doping effects on opto-thermal properties of bulk GaSb, *J. Alloys Compd.*, 484 (2009) 772-776.
- [22] C. Wang, W. Wan, Y. Ge, Y.-H. Zhao, K. Zhang, Y. Liu, Electronic, magnetic, and optical properties of Mn-doped GaSb: A first-principles study, *Phys. B: Condens.*, 572 (2019) 225-229.
- [23] J.-Y. You, B. Gu, S. Maekawa, G. Su, Microscopic mechanism of high-temperature ferromagnetism in Fe, Mn, and Cr-doped InSb, InAs, and GaSb magnetic semiconductors, *Phys. Rev. B*, 102 (2020) 094432.
- [24] X.-l. Lin, C.-p. Niu, F.-c. Pan, H.-m. Chen, X.-m. Wang, The electronic structures and ferromagnetism of Fe-doped GaSb: The first-principle calculation study, *Phys. B: Condens.*, 521 (2017) 371-375.
- [25] M. Haneef, S. Arif, J. Akbar, A. Abdul-Malik, Theoretical investigations of half-metallicity in Cr-substituted GaN, GaP, GaAs, GaSb material systems, *J. Electron. Mater.*, 43 (2014) 3169-3176.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.

-
- [27] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [28] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*, Springer Science & Business Media, 2006
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave and local orbitals program for calculating crystal properties. In: Vienna, K. (ed.) University of Technology, Schwarz, (2001).
- [30] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 235116.
- [31] A.D. Becke, E.R. Johnson, Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction: High-order dispersion coefficients, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006).
- [32] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 226401.
- [33] M. Sajjad, S. Manzoor, H. Zhang, N. Noor, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, The half-metallic ferromagnetism character in $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ (Y= Se and Te) alloys: an ab-initio study, *J. Magn. Magn. Mater.*, 379 (2015) 63-73.
- [34] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, F. Dahmane, Y. Mogulkoc, A. Tadjer, First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ (Z= S, Se and Te)($x= 0.25$), *Superlattices Microstruct.*, 88 (2015) 139-149.
- [35] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Effects of doping of calcium atom (s) on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenides-A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW methodology, *Solid State Sci.*, 71 (2017) 92-110.
- [36] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Tadjer, A. Sayede, Recent insights into electronic performance, magnetism and exchange splittings in the Cr-substituted CaO, *Front. Chem.*, 8 (2020) 526.

Chapitre I

I. LES SEMI-CONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUES DMS

I.1. INTRODUCTION :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS pour *Diluted Magnetic Semiconductor*) ou semi-conducteurs semi-magnétiques sont des matériaux alliant à la fois des propriétés magnétiques et les propriétés semi-conducteurs intrinsèques.

Dans les années 70 les DMS ont commencés à voir le jour avec l'introduction des ions de matériaux de transition tel que Mn, Fe, Co, de manière aléatoire à la place d'éléments spécifique du groupe (II) dans des composés semi-conducteurs (II-VI). Entre temps le premier semi-conducteur magnétique dilués à base de semi-conducteur III-V fabriqué en incorporant du Manganèse (Mn) dans le composé InAs [1]. L'InMnAs montre des propriétés ferromagnétiques. Le plus étudiés des DMS et le composé qui a détient le record de la plus grande température de curie ces GaMnAs, $T_c = 173\text{K}$ [2].

Ces substances offrent une riche plate-forme pour les recherches théoriques et expérimentales, permettant aux chercheurs d'explorer les idées fondamentales de la physique de la matière condensée. Ce qui fait des semi-conducteurs un sujet de recherche fascinant ces les interactions complexe entre les électrons de la bande conductrice, tel que les porteurs de charges ou les états d'impureté, et les moments magnétiques des ions constitutifs.

Ces interactions amènes à plusieurs phénomènes électroniques, la magnétorésistance, la rotation magnéto-optique, les transitions semi-conducteur-métallique [3].

L'intérêt actuel porte sur les DMS, consiste un objectif principal du dopage des semi-conducteurs conventionnels avec des éléments magnétiques, est les rendre ferromagnétiques sans modifier leurs propriétés semi-conductrices à température ambiante, et les améliorés pour l'utilisation en spintronique.

I.2. DEFINITION :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont le symbole $A_{1-x}M_xB$ avec **AB** est semi-conducteur peut appartenir aux groupes : II-VI, IV-VI, III-V, IV, II-IV-VI, substitués par des ions magnétiques (porteurs des moments magnétiques) généralement la série d'ions des matériaux de transition TM caractérisés par la sous couche 3d où par la sous couche 4f (les terres rares), qui sont injectés avec faibles quantités [4].

La dénomination (dilués) provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice. Exemple, le premier DMS étudié est le composé $Cd_{1-x}Mn_xTe$, les ions Mn^{2+} magnétiques occupent les sièges des atomes de Cd^{2+} non magnétique en faible quantités, ce composé se cristallise en zinc blende [5].

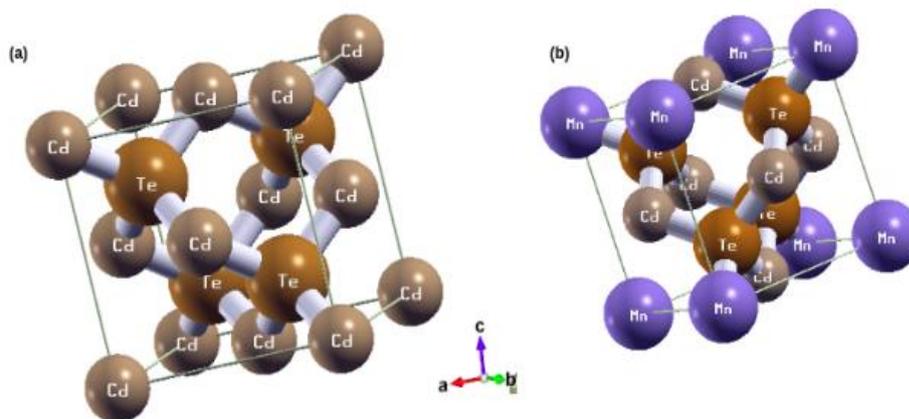


Figure 1-1 (a) Structure cristalline de semi-conducteur CdTe dans la phase zinc

blende, (b) la substitution cationique de Cd^{2+} par Mn^{2+} dans la maille CdTe.

Dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, les électrons ou les trous (les porteurs de charges) du semi-conducteur interagissent via l'interaction d'échange de coulomb avec les spins localisés des ions magnétiques introduit [6].

Un couplage entre les moments magnétiques localisés et les spins des porteurs itinérants, est induit par les interactions d'échanges, qui conduit à un alignement parallèle ou opposé des spins et des ions magnétiques selon l'interaction d'échange d-d est respectivement ferromagnétique ou antiferromagnétique.

I.3. LE MAGNETISME

I.3.1. INTRODUCTION :

Le magnétisme est une partie de la physique, il occupe une place remarquable qui fait référence à l'étude de la description des propriétés fondamentales de la matière et ses actions.

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physique dans lesquels les matériaux exercent des influences ou des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Il est connu depuis des milliers années, au cours du temps a connu une croissance et une importance technologique, les matériaux magnétiques sont présentés partout en électronique, électromécanique et électricité, cette croissance des matériaux magnétiques a permis à la science de s'ouvrir à un nouveau domaine appelé Spintronique qui exploite les deux propriétés de l'électron sa charge et son spin.

I.3.2. NOTION DE MAGNETISME

Un atome est constitué d'un noyau, et autour de ce noyau, les électrons se rassemblent et tournent, ce mouvement résulte un moment magnétique dite moment orbitale. En parallèle de ce mouvement chaque électron fait un moment de rotation sur lui-même qui résulte un autre moment magnétique appelé le moment de spin (moment de rotation).

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont conséquence des moments magnétiques associés aux électrons.

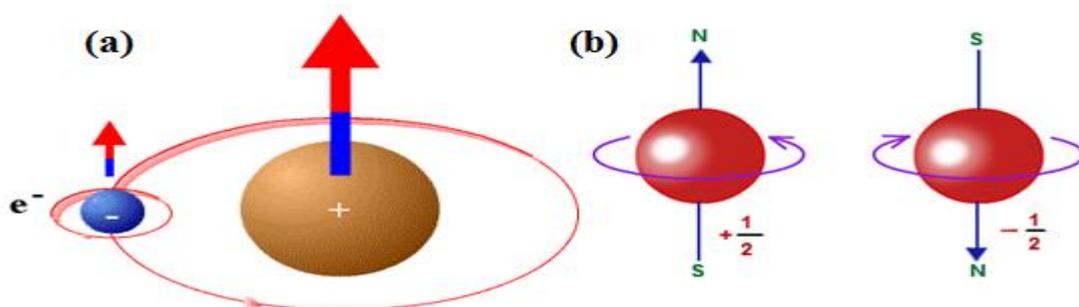


Figure 1-2 : Moments magnétiques : (a) moment magnétique orbital, (b) moment magnétique de spin.

✓ Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{h} \vec{l}$ Où $\mu_B = 9,87.10^{-24}$ A.m est la magnéto de Bohr et h la constante de Planck réduit.

✓ Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{h} \vec{S}$ Où g est le facteur de land équivalent 2 dans le cas de l'électron.

Chaque matériau a donc un comportement magnétique lié à sa nature selon ce comportement, ils sont classés en différents familles, lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur. C'est la susceptibilité magnétique qui détermine la catégorie du matériau.

I.3.3. DIFFERENTES CLASSES DES MATERIAUX MAGNETIQUES

La meilleure façon de la classification des différents types des matériaux est de d'écrire leurs comportements aux champs magnétiques. Généralement, les matériaux solides se partagent en deux grandes familles, de point de vue magnétique :

✓ **Matériaux magnétiques non ordonnés** : correspondent au magnétisme non coopératif, dans cette catégorie on trouve des diamagnétiques et des paramagnétiques.

✓ **Matériaux magnétiques ordonnés** : correspondent au magnétisme coopératif, une catégorie dans laquelle, on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

Le comportement magnétique des matériaux et selon leurs caractéristiques d'alimentations du champ magnétique et de la susceptibilité magnétique, on peut les classés dans les cinq grands groupes suivants.

I.3.4. LES MATERIAUX DIAMAGNETIQUES :

Le diamagnétisme est un phénomène magnétique fondamentale observé dans la plupart des matériaux, il est souvent faible et ne dépend pas de la température.

Lorsqu'un matériau diamagnétique est exposé sous l'application du champ magnétique, il développe une alimentation opposée à la direction du champ magnétique (tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ)

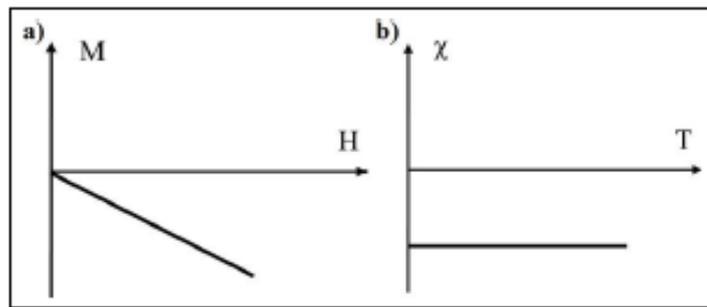


Figure 1-3: (a) L'aimantation en fonction du champ magnétique. (b) Variation thermique de la susceptibilité. Elle est indépendante de la température pour les matériaux diamagnétiques.

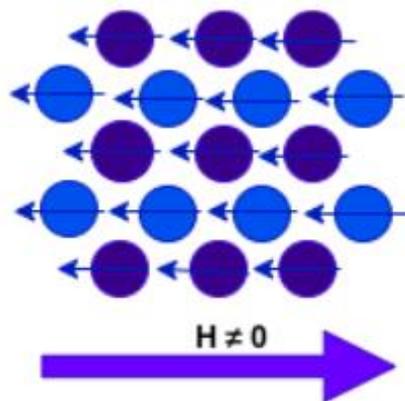


Figure 1-4: Arrangement diamagnétique des spins atomiques dans un cristal.

Le moment magnétique de chaque atome s'oppose au champ magnétique extérieur.

Il existe plusieurs matériaux se rangent dans cette catégorie comme l'argent et le cuivre.

I.3.5. LES MATERIAUX PARAMAGNETIQUES :

Un matériau paramagnétique présente au moins un spin électronique non apparié dans ses atomes ou ses molécules, ces électrons agissent comme un petit aimant.

Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ, parce que tous les électrons non appariés s'alignent de la même manière, ce qui provoque une augmentation d'aimantation au sein du matériau. Lorsque le champ externe est indispensable, les spins reprennent leur orientation aléatoire, le paramagnétisme est une réponse temporaire.

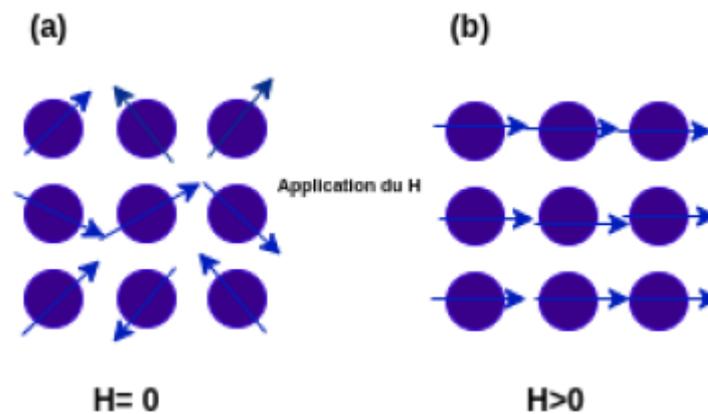


Figure 1-5 : (a) paramagnétisme des atomes libre. (b) arrangement paramagnétique des spins atomiques après l'application du champ magnétique.

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique χ positive, et inversement proportionnelle à la température (la loi du Curie).

Des exemples des matériaux paramagnétiques : le manganèse et tungstène.

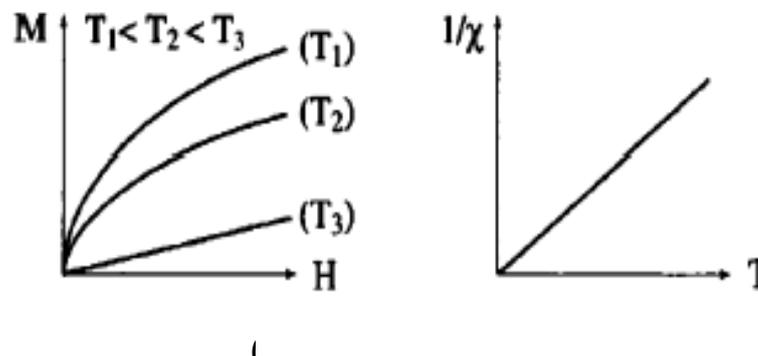


Figure 1-6: (a) Variation de l'aimantation sous champ appliqué. (b) Variation thermique de $1/\chi$.

I.3.5.1. LES MATERIAUX FERROMAGNETIQUES

Le ferromagnétisme est un phénomène au cours duquel les substances qui peuvent acquérir une aimantation considérable beaucoup plus forte que pour les diamagnétiques et les paramagnétiques, et même sans l'application du champ magnétique externe.

Les matériaux ferromagnétiques ont des moments magnétiques permanents identiques [7], qui interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns aux autres, les ferromagnétiques ont également une température de transition appelée

température de Curie [8], au-dessus de laquelle, il devient paramagnétique, leur susceptibilité magnétique X est positive et grande ($10^3 \times 10^6$) suivant la loi de Curie-Wiess [9].

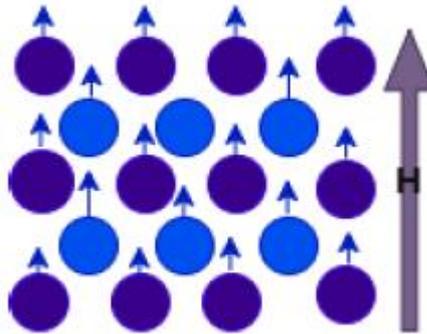


Figure 1-7 : Matériaux ferromagnétiques avec des moments magnétiques identiques et parallèles.

I.3.5.2. LES MATERIAUX ANTIFERROMAGNETIQUES

L'antiferromagnétisme définit des substances composées d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques caractérisées par un alignement antiparallèle en deux sous réseaux, et dont la somme des moments parallèles et antiparallèles résulte une aimantation globale nulle.

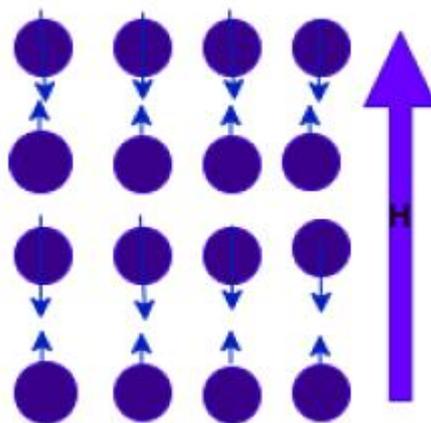


Figure 1-8: Arrangement antiferromagnétique des spins atomiques dans un cristal.

La susceptibilité est faible et positive, elle augmente sous l'agitation de la température jusqu'à une température critique dite température de Néel. Au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques.

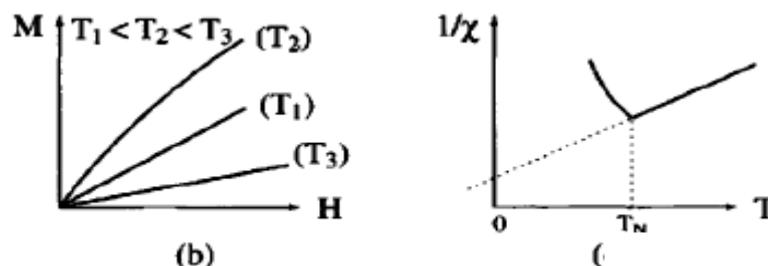


Figure 1-9: (a) Variation de l'aimantation sous le champ appliqué. (b) variation thermique.

Exemples des matériaux antiferromagnétiques : Oxydes, Chlorure et d'autres composés de transitions.

I.3.5.3. LES MATERIAUX FERRIMAGNETIQUES

Le ferrimagnétisme est l'une des nombreuses manifestations du magnétisme, il tire son nom des ferrites, des corps cristallins à base d'oxyde de fer dont les propriétés magnétiques se situent entre celles des matériaux antiferromagnétiques et celles des matériaux ferromagnétiques.

Les propriétés magnétiques sont le résultat de la somme de ses moments magnétiques. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments des voisins sont opposés ce qui devrait mener à un magnétisme globale nul, mais dans ce cas les amplitudes des moments magnétiques différents. De quoi observer une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué.

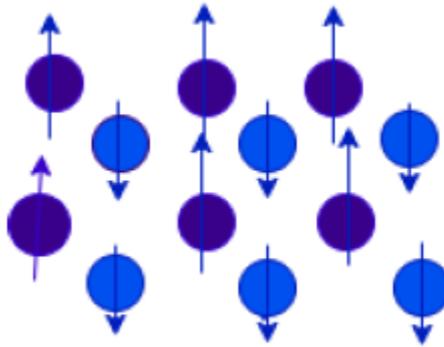


Figure 1-10: Arrangements ferrimagnétique des spins atomiques dans un cristal.

L'aimantation est généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique, à la température de Curie un matériau ferrimagnétique perd son aimantation spontanée et devient progressivement paramagnétique.

En d'autres termes, il peut alors acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique externe.

I.3.5.4. LES METAUX SEMI-METALLIQUES

Les métaux semi métalliques sous-estime (Half metallic) (HM) ont suscité un grand intérêt pour les chercheurs et l'objectif d'intenses recherches théoriques et expérimentales en sciences des matériaux, en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques . () tel que : la capture magnétique, la mémoire magnétique à accès aléatoire, lecteurs de disques magnétiques, dispositifs d'injection de spin () .

Cette classe de matériaux est proposée pour la première fois par de Groot et al () au début des années 1980. La polarisation de spin résulte d'un déséquilibre dans la densité d'états entre les électrons de spin majoritaires et de spin minoritaires. Dans les métaux ferromagnétiques semi-métalliques la bande majoritaire présente une occupation complète des états électroniques jusqu'à l'énergie de Fermi, donnant une conduction métallique, pour les états minoritaires ont une bande interdite similaire à celle d'un semi-conducteur, comme présente schématiquement sur la **figure 1-11**.

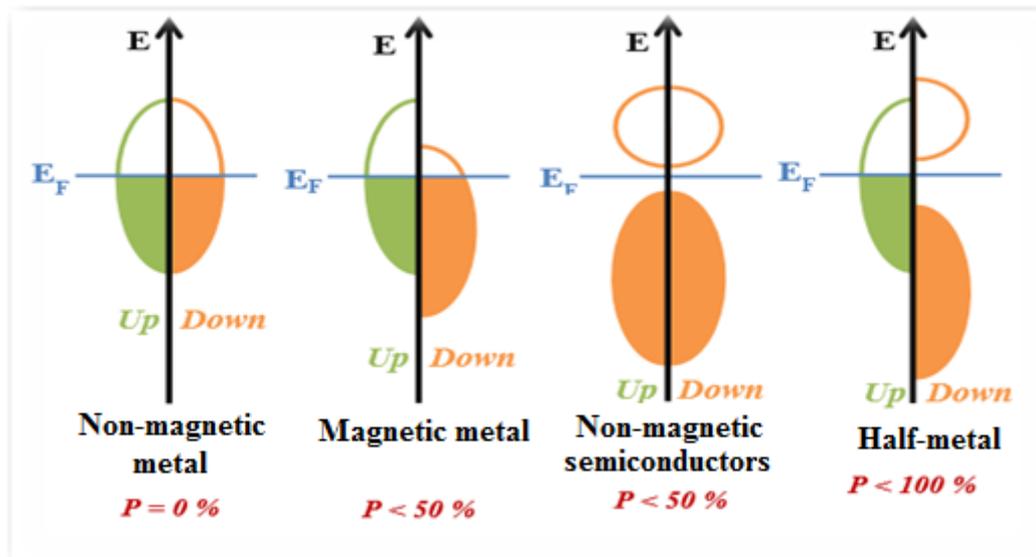


Figure 1-11 : Illustration schématique de la densité d'états d'un : métal non-magnétique, métal magnétique, semi-conducteur non magnétique et demi métallique.

La demi-métallise a été rapporté théoriquement et expérimentalement dans nombreux composés tels que :

✓ Alliages Heusler (e.g., par exemple, la demi Heusler CoCrZ ($Z = \text{S}$ et Se)) (), complet Heusler Zr_2PdZ ($Z = \text{Al}$, Ga et In) (), et quaternaire Heusler CoFeCrZ ($Z = \text{Al}$, Si , Ga , P , As et Sb) () .

✓ Les composés d'oxydes, tel que CrO_2 (), TiO_2 et VO_2 (), ont été prédits comme des des ferromagnétiques demi-métalliques .

✓ Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), e.g. par exemple ZnO dopé au Cu (), CdZ dopé au Cr ($Z = \text{S}$, Se et Te) (), et GaN dopé au Mn (), se comportent comme des systèmes demi-métalliques.

✓ Pérovskites (e.g., par exemples, BaCrO_3 , $\text{BaCr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ()) se révèlent être des ferromagnétiques demi-métalliques avec des moments magnétiques.

✓ Ali [58], Park [59] ont également découvrés que certains composés ternaires, notamment les spinelles (minéraux de formules générale AB_2O_4), tel que Fe_3O_4 , LiMn_2O_4 [60] sont demi-métaux.

I.4. LES INTERACTIONS MAGNETIQUES

Il est bien évidemment nécessaire, la compréhension des interactions magnétiques, pour déterminer l'origine du ferromagnétisme les scs magnétiques dilués donc on peut considérer les sc comme étant un ensemble de deux systèmes principalement dues à la coexistence de deux aspects électroniques : un contenant des électrons présents dans la bande de valence ou dans la bande de conduction (des électrons délocalisés) et des électrons d'impuretés magnétiques portant un moment magnétique(des électrons localisés), ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions :

*les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (interactions sp-d) qui sont responsables en particulier d'un effet Zeman Géant des états électroniques de valences et de conduction en présence d'un champ magnétique.

*les interactions d'échanges entre ions magnétiques (interaction d-d) qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS.

I.4.1. INTERACTION ENTRE PORTEURS LOCALISES ET DELOCALISES DANS LES DMS

Les interactions entre le spin des porteurs de charges (liés aux électrons s-p des bandes de valences et de conduction du sc) et les spins des impuretés magnétiques (liés aux électrons 3d des ions magnétiques de l'élément de transition constituent la caractéristique essentielle de ces ferromagnétiques.

Ces interactions peuvent être déterminés par un Hamiltonien de Heisenberg :

S_i : est le spin des ions magnétiques situé en position R_i

S : est le spin des porteurs délocalisés situés en position r

J_{sp-d} : l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés (les électrons de bande de conduction ou les trous de la bande de valence) et les électrons des ions magnétiques.

Dans la matrice semi-conductrice les ions magnétiques sont répartis aléatoirement et d'après l'approximation du champ moyen on peut remplacer l'opérateur de spin par sa moyenne thermodynamique (s).

Cela revient à considérer que chaque spin ressent un moment magnétique moyen créé par l'ensemble des atomes de l'élément de transition et aussi à négliger tout type de

fluctuation, une autre difficulté provient de la répartition aléatoire des atomes de l'élément de transition dans la matrice du sc hôte. Pour franchir cette situation, on utilise l'approximation orystal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur le site de l'élément de transition par une moyenne sur tous les sites cation multipliée par la concentration des impuretés magnétiques x .

L'Hamiltonien d'échange s'écrit sous la forme :

$$H_{pd} = x \sum_R J (R - r) \langle s \rangle s$$

On peut alors exprimer l'interaction entre les tous de la bonde valence et les électrons 3d du l'élément de transition

$$H_{pd} = -x N_0 \beta \langle S \rangle S$$

Où N_0 est la concentration volumique des sites cationique et β l'intégrale de recouvrement des orbitales p et d.

Les constantes d'échange s-d et p-d, notées $N_0 \alpha$ et $N_0 \beta$ sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction anti ferromagnétique).

$N_0 \beta$ est généralement plus élevée (en valeur absolue) que $N_0 \alpha$.

De même, il existe aussi une interaction d'échange s-d entre les électrons de la bande de conduction symétrie s et les électrons 3d localisés de l'élément de transition. Hamitonien correspondant s'écrit avec les même que précédemment :

$$H_{sd} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle S$$

Où

α est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales s et d.

Les constantes

I.4.1.1. LES INTERACTIONS ENTRE IONS MAGNETIQUES

Les mécanismes les plus utilisées pour d'écrire les interactions magnétiques qui se manifestent dans les DMS sont :

- Le super-échange
- Le double échange de Zener
- Les interactions RKKY Ruderman –Kittel – Kasuya- Yoshida

Ces interactions d'échange ont un caractère indirect, ou l'échange pouvant mener à un ordre ferromagnétique se fait en l'absence d'un recouvrement direct des orbitales les plus proches voisins.

I.4.1.2. LE SUPER-ECHANGE (SE)

Le modèle de super échange a été proposé par Kramer en 1934 suite à une interaction d'échange entre les ions Mn observé dans les Oxydes de Manganèse, puis développé quelque année plus tard par Anderson et Goodenough, permettant ainsi de connaître la nature du couplage entre cations voisins pour des angles Mn-O-Mn de 180° dans le cas des magnétiques.

Le super échange est une interaction magnétique qui s'effectue par les intermédiaires de l'ion d'oxygène qui se trouve entre chaque couple d'ions magnétiques. Ce dernier peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique, l'échange dépend essentiellement des configurations des orbitales.

I.4.1.3. DOUBLE ECHANGE DE ZENER

Le modèle de double échange a été introduit par Clarence Zener en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les Manganite (perovski), ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'état de charge différent qui soit séparé par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation cation) est nul.

I.4.1.4. ECHANGE DIRECT

L'interaction d'échange directe est une interaction de courte distance, cet couplage direct entre ions magnétiques se fait par recouvrement orbitalaire entre plus proches voisins.

L'interaction d'échange direct entre les spins des électrons d'atomes plus proche voisins s'est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H_{ech} = -2 J S_1 S_2$$

Où

J :est la constante de couplage entre les spins qui sont présentés par les opérateurs S_1 et S_2 .

Cette constante dépend beaucoup de la distance interatomique entre les atomes.

J est positive, le terme d'énergie sera minimum lorsque tous les moments magnétiques de spins s'alignent parallèlement (matériaux ferromagnétique), par contre si J est négative, les moments de spin s'alignent de façon antiparallèles (matériaux antiferromagnétiques).

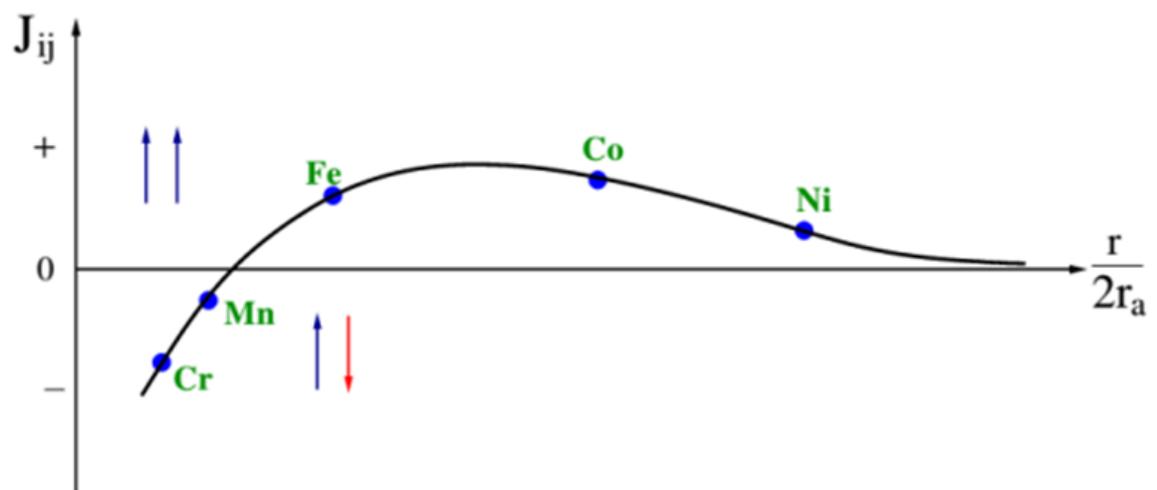


Figure 1-12: La courbe de Beth-Slater présente J_{ij} en fonction de $r/2r_a$, r est la distance interatomique et r_a est le rayon atomique.

I.4.1.5. LE MECANISME RKKY

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares.

Le couplage magnétique entre le spin \vec{S} de la couche f (le moment localisé porté par les orbitales 4f des terres rares) et le spin \vec{S} de la couche 5d (les électrons de conduction), il en résulte une interaction d'échange indirecte entre deux ions magnétiques via la bande de conduction comme la figure suivante :

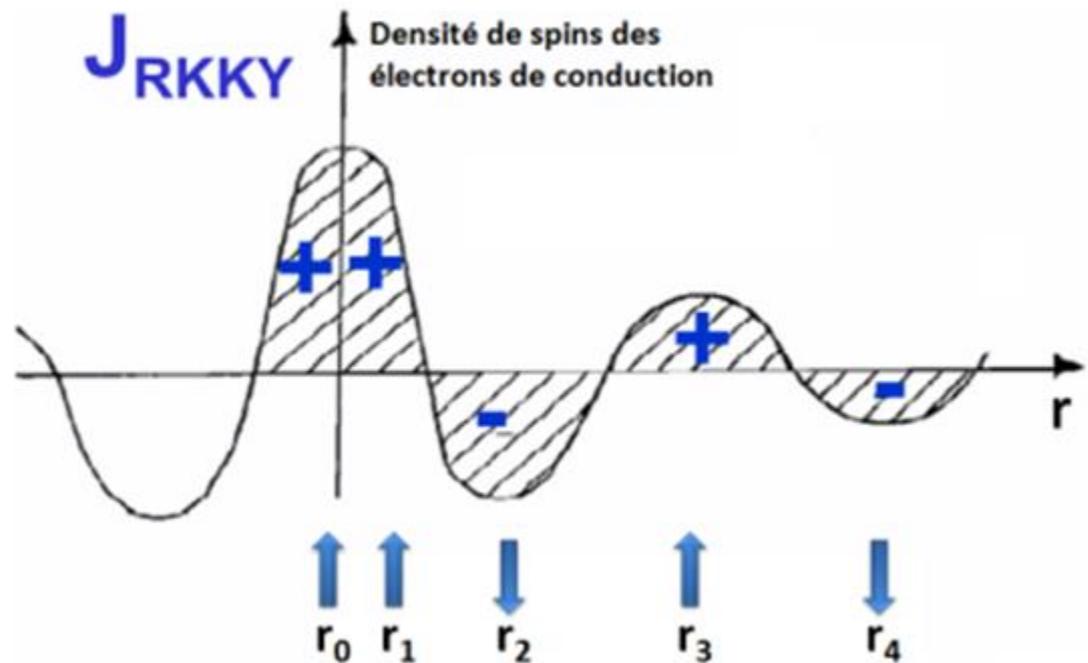


Figure 1-13: Représentation schématique du caractère ondulatoire et alterné en signe des électrons de conduction dans un couplage RKKY.

Ce modèle a été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/antiferromagnétique, entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non magnétique, donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre deux couches selon l'épaisseur de la couche non magnétique.

Dans le cas des semi-conducteurs dilués, la distance entre deux ions magnétiques est plus courte que la distance moyenne entre deux spins localisés, dans ce cas l'interaction RKKY est identique au double-échange dans le modèle de Zener.

Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semi-conducteurs (3Mn) 5 à forte concentration de trous.

L'incorporation du manganèse dans le semi-conducteur 3-5 crée un dopage P conduisant ainsi à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la bande de valence et les ions Mn^{+2} localisés, cette interaction d'échange va coupler antiferromagnétiquement les trous itinérants avec les ions Mn^{+2} fixe et induire en conséquence une phase ferromagnétique.

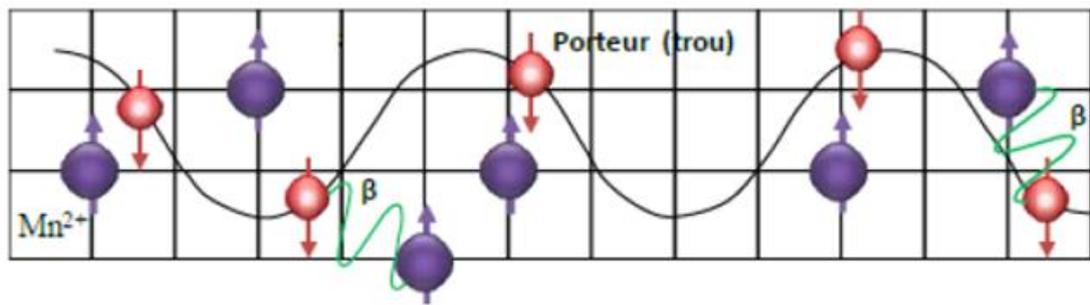


Figure 1-14 : Moments magnétiques locaux Mn^{+2} couplés de façon antiferromagnétique avec les porteurs itinérants.

I.5. LA SPINTRONIQUE

Les applications de la microélectronique classique consistent à utiliser des charges électroniques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Ces charges dans les semi-conducteurs sont les électrons et les trous, or ils portent en plus de leurs charges un moment magnétique, le spin qui était totalement négligé.

Une nouvelle branche est développée dans la recherche en technologie appelée électronique de spin où **spintronique**, qui propose la combinaison de deux supports d'informations : la charge de l'électron et le spin. C'est en ce sens que l'électronique de spin a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique.

La première manifestation d'effet de spintronique a été faite suite à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) découverte en 1988 par les équipes d'Albert Fert et Peter Grunberg en Allemagne, et pour lequel prix de Nobel de physique 2007 leur a été co-attribué. Le concept général de la spintronique est de placer des substances ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces substances, cette influence est suggérée pour la première fois par Mott () en 1936, ensuite a été démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 1960 ().

La spintronique se développe dans nombreuses directions :

- Magnétorésistance tunnel (TMR)
- Phénomène de transfert de spin
- Spintronique avec semi-conducteur, spintronique moléculaire spintronique multiferroïques ().

Elle est appliquée à l'écriture de mémoires magnétique (MRAM) pour les ordinateurs et à l'application en télécommunications. ()

Les avantages de spintronique sont considérables, la rapidité d'accès à l'information, augmentation de la vitesse de traitement de données, la taille des composants, et diminuer la consommation de l'énergie des dispositifs.

Chapitre 2

II. 1.L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

Un solide est un système quantique composés de N particules (électrons) lèges chargées négativement en présence de M particules lourds chargées positivement (noyaux) en interaction coulombienne. Le problème théorique fondamentale de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés.

En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation propose par le physicien Autrichien Erwin Schrödinger en 1925[1], dite l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad \text{(II-1)}$$

H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est la fonction d'onde multi-particule dépendante du temps.

Où $\vec{R} = (\vec{R}_I; I = 1, \dots, M)$ décrivent les coordonnées nucléaires et les coordonnées électroniques sont décrites par $\vec{r} = (\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$, aussi appelée l'état quantique du système.

Lorsque la partie potentielle d'Hamiltonien ne dopent pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps (état stationnaire) :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{II-2}$$

Ou E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur hamiltonien H associe à un système à M noyaux de charge nucléaire Ze et de N électrons, se compose d'une somme de ces termes :

Les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interactions :

V_{n-e} : Interaction coulombienne attractive noyau-électron,

V_{e-e} : Interaction coulombienne répulsive électron-électron,

V_{n-n} : Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad \text{II-3}$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad \text{II-4}$$

Les termes apparaissant dans l'Hamiltonien total ont la forme explicite suivante

$$\left\{ \begin{array}{l} T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \\ T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} \\ V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \end{array} \right. \quad \text{II-5}$$

$$\text{Où : } \nabla_i^2 \text{ est le laplacien : } \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux, respectivement.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exacte pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, pour un système possédant N atomes et M électrons, le degré de liberté (N+M) élevé et des interactions mises en jeu, le recours à certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

Résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est-à-dire le fondamental, dans ce cas la résolution de ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendant du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieurs ou égal à deux. Le défi est donc d'introduire des approximations judicieuses afin d'obtenir des résultats satisfaisants.

Dans la suite du chapitre, nous allons suivre l'acheminement des principales approches et approximations conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- l'approximation de Born-Oppenheimer.
- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de (DFT).
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II. 2.APPROXIMATION DE BORN –OPPENHEIMER

Selon, le principe de séparation des mouvements nucléaires et électroniques dans une molécule Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [2] ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation Schrödinger.

L'approximation Born-Oppenheimer joue un rôle essentiel dans les calculs de structure électronique, et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, cette différence de masse, le noyau peut être par rapport aux électrons, considéré comme immobile, c'est à dire fixé dans l'espace.

Donc on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons [3], dans le réseau périodique des potentiels nucléaires, dans ce cas le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{nn} donne une contribution constante ($V_{nn} = \text{cst}$), que l'on peut aussi négliger, cela peut être simplifié, puisque on peut considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyau fixe, le terme d'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n=0$).

L'expression de la fonction d'onde globale ψ du système s'exprime comme le produit d'une fonction décrivant les électrons ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit :

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_N \quad \text{II-6}$$

C'est l'approximation de Born-Oppenheimer qui réduit de manière simplificatrice le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers.

Nous pouvons donc remplacer l'hamiltonien général par un nouveau hamiltonien ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique définie sous la forme plus réduite :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II-7}$$

Le premier et le deuxième terme font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron ille dernier terme de deux électrons i et j.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{II-8}$$

ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système des électrons.

La solution de l'équation (I.6) représente la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre de l'Hamiltonien H_e est l'énergie électronique, elle dépend par des paramètres des cordonnées des noyaux $E_e = E_e(R)$. L'énergie totale pour les noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad \text{II-9}$$

Cette approximation ne suffi cependant pas elle à seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree qui considère l'électron comme indépendants, chacun d'eux évoluent dans le champ crée par tous les autres. Malgré la nature de ces interactions, de nombreuses méthodes approximatives ont été développées pour résoudre des équations de type Schrödinger.

II.3. APPROXIMATION DE HARTEE

L'une des premiers et des plus simples approximations permettant de calculer les fonctions d'ondes et l'énergie approchée d'in et d'atome est due à Douglas Hartree en 1927 [4-5].

Dans cette approximation Hartree consiste que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elle, dite produit de Hartree[6] qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad \text{II-10}$$

Donc l'hamiltonien du système devient séparable et sous forme d'une somme de termes identiques d'hamiltonien mono-électronique H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad \text{II-11}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}_i) \quad \text{II-12}$$

Où l'on définit les termes comme suite :

- L'énergie potentielle de l'électron dans le champ de noyaux :

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi \epsilon_0 \|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|} \quad \text{II-13}$$

Avec R_I la position fixe des noyaux.

- Le potentiel de Hartree :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad \text{II-14}$$

Les équations de Schrödinger dans la proche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-15}$$

Donc :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II-16}$$

L'approximation de Hartree repose sur l'hypothèse de l'électron libre qui ne prend pas en compte les interactions entre les électrons et les états de spin, les électrons sont des fermions, et leurs fonction d'onde doivent être antisymétriques pour tout échange de position de deux électrons.

II.4. APPROXIMATION HARTREE –FOCK

En 1930 Vladimir Fock démontre que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. Tant que les électrons sont des fermions, la fonction d'onde doit changer de signe si deux électrons changent de place l'un par rapport à l'autre, connus sous le nom de principe d'exclusion de Pauli[7].

Hartree et Fock introduisent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde et le concept de Pauli qui sera respecté, donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater[8] de N spin-orbitale :

$$\psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-17}$$

Où σ et r sont les variables de spin et d'espace respectivement.

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

Hartree et Fock ont montré à partir de cette équation qui permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et le concept de Pauli sera respecté.

Donc :

$$\psi_e(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\psi_e(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad \text{II-18}$$

L'intervention du principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électronique ψ_i . On obtient les équations de Hartree-Fock[9] qui prend en compte le terme d'échange V_{HF} , s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-19}$$

Avec :

$$V_{HF} = - \sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{d^3}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \right] \quad \text{II-20}$$

V_{HF} : est le terme d'échange

L'équation de Hartree –Fock donne des résultats satisfaisant dans le cas dynamique, mais cette approche néglige une interaction importante c'est les corrélations électroniques.

Toute une catégorie de méthodes s'est construite leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger, malheureusement le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ses calculs à tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), ou c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

II.5. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Malgré la séparation du mouvement électronique et du mouvement nucléaire introduite précédemment, la résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible dans la plupart des cas sans approximation supplémentaire.

La théorie de la fonctionnelle de la densité connue sous l'acronyme DFT pour density functional theory, est la méthode qui a été établie en 1964 par Hohenberg-Kohn[10] et Kohn-Sham[11]. Elle s'est donnée pour but de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé de N électrons qui sont en interaction coulombienne avec les noyaux, à l'aide de la connaissance de la quantité de base la densité électronique.

L'idée principale du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, toutes les propriétés sont considérées comme une fonctionnelle de la l'état fondamental au lieu de la fonction d'onde à N corps c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock.

II.5.1. THEOREME DE DENSITE DE HOHENBERG ET KOHN

Le formalisme de base de la théorie de la de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes [12] applicables à tout système de N particules en interaction évoluent dans un potentiel externe V_{ext} décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad \text{II-21}$$

La description des systèmes électroniques dans un solide est particulièrement justifiée par la forme de l'hamiltonien 12 qui on peut l'écrire comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II-22}$$

Avec le premier et le troisième terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et V_{e-e} l'interaction électronique électron-électron respectivement, et V_{ext} le terme de potentiel contient l'interaction attractive des électrons avec les noyaux.

Le théorème de Hohenberg et Kohn va assurer que pour l'état fondamental ψ_0 d'un système poly électronique, la relation entre la densité électronique ρ_0 et le potentiel V_{ext} est bijective, c'est-à-dire que l'on a :

$$\rho(r) = |\psi_0(r_1, \dots, r_N)|^2 \leftrightarrow V_{ext} \quad \text{II-23}$$

La DFT s'articule autour des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui s'énoncent comme suite :

➤ PREMIER THEOREME

Pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} définie à un constant pré, il existe une seule densité électronique $\rho(r)$ associée à ce potentiel. L'énergie de l'état fondamental $E = \langle \psi[\rho] | \hat{H} | \psi[\rho] \rangle$ est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique s'écrit :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad \text{II-24}$$

S'écrit encore sous la forme suivante :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \text{II-25}$$

Où

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad \text{II-26}$$

Avec $F[\rho]$ est la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* contenant l'énergie cinétique des électrons $T_e[\rho]$, et l'interaction électron-électron $V_{e-e}[\rho]$ pour un système à N particules. Cette fonctionnelle est la fondamentale pour la théorie de la fonctionnelle de la densité. Si l'on connaît $F[\rho]$ la résolution de l'équation de Schrödinger sera exacte.

➤ DEUXIEME THEOREME

Le second théorème de Hohenberg et Kohn dépend du deuxième théorème, est un principe variationnel, il est possible de définir une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ qui permet de déduire l'énergie d'un système à partir de sa densité $\rho(\vec{r})$. De plus, l'énergie exacte de l'état fondamental est minimum global de $E[\rho(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité d'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-27}$$

Les travaux de Hohenberg et Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, reste ce pendant impossible à calculer en raison de la complicité du système de N électrons. cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham.

II.5.2. THEOREME KOHN-SHAM

Le problème laissé par les théorèmes de Hohenberg –Kohn été résolu un an après .En 1965 Kohn et Sham[13] propose une méthode pratique permettant d'utilisée la théorie de la fonctionnelle de la densité, ont proposé de remplacer le système réel de N électrons en interaction les un avec les autres dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, par un système équivalent de N particules sans interaction mutuelle ayant la même énergie et la densité électronique pour l'état fondamental et baignant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$.voir figure)

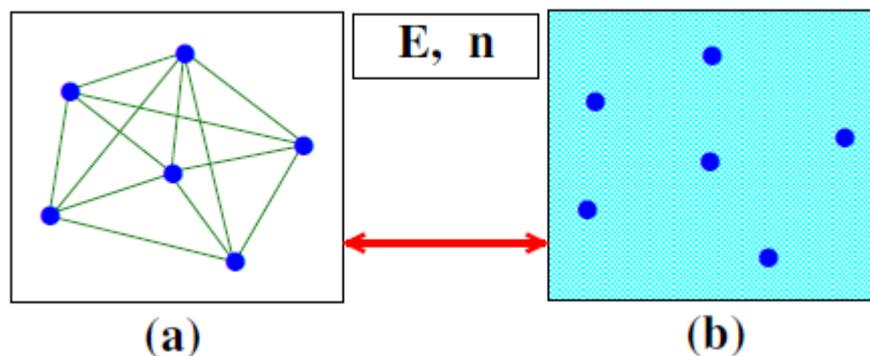


Figure 2-1 : (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel[14].

Pour le système fictif de particules, sa fonctionnelle de la densité peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{II-28}$$

Où :

$V_{ext}[\rho(r)]$: inclut l'interaction de coulomb des électrons avec les noyaux

.

$T_s[\rho(r)]$: Est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, sa formulation orbitale est comme suit :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad \text{II-29}$$

$E_H[\rho(r)]$: Représente le terme de Hartree qui décrit l'interaction coulombienne classique entre l'électron définie comme :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II-30}$$

$E_{XC}[\rho(r)]$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant l'énergie cinétique et l'interaction de coulomb :

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad \text{II-31}$$

Avec $V_{e-e}[\rho(r)]$ et $T[\rho(r)]$, l'énergie coulombienne du système réel et l'énergie cinétique respectivement. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r + E_{XC}[\rho] \quad \text{II-32}$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel d'énergie (II-31), non pas par rapport à $\rho(r)$ mais par rapport aux orbitales, aussi les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales. La densité d'électron de l'état fondamental $\rho(r)$ et son emplacement r est définie comme

une somme sur l'ensemble des orbitales occupées (les orbitales de Kohn-Sham) s'écrit comme :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \text{II-33}$$

D'après l'équation 22*, T_s est fonctionnelle des orbitales 222, et tous les autres dépendent de la densité, donc il est possible de varier les fonctions d'ondes, on déduit l'équation variationnelle [15] :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad \text{II-34}$$

On obtient es équations de *Schrödinger* mono-électronique à la forme de *Kohn-Sham* :

$$H_{KS} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-35}$$

Avec :

H_{KS} : Est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham s'écrit comme :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \quad \text{II-36}$$

Donc :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-37}$$

ϵ_i : Représente les valeurs propres de l'énergie.

$\psi_i(r)$: Les orbitales de Kohn-Sham.

$V_{eff}(r)$: Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ contient trois termes le potentiel externe V_{ext} , la l'énergie potentielle des particules sans interaction V_H et le potentiel d'échange – corrélation V_{XC} :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad \text{II-38}$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad \text{II-39}$$

Les équations données ci-dessus sans tenir compte du spin, il suffit de séparer la somme de l'équation de densité en deux parties de densité de spin, alors on peut considérer deux systèmes fictifs, un pour chaque valeur de spin :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\uparrow}(r)|^2 + \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\downarrow}(r)|^2 \quad \text{II-40}$$

Où $\rho_{\uparrow}(r)$ et $\rho_{\downarrow}(r)$ désigne respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et (\downarrow)down.

L'approche de Kohn-Sham permet d'obtenir des équations de types Schrödinger mono électronique nommées équations Kohn-Sham, ces dernières sont résolues numériquement selon un processus itératif et auto-cohérent comme le schéma illustré dans la figure 22. Au début, nous devons créer une densité électronique initiale, notée $\rho_0(r)$, à partir de cette densité nous construisant le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ l'hamiltonien du système. Ensuite en résolvant les N équations de Schrödinger mono électronique sera facile obtenir les énergies ϵ_i et $\psi_i(r)$ les états propres de Kohn-Sham, après obtenir ces fonctions d'ondes nous pouvons construire une nouvelle densité électronique $\rho(r)$, à partir du carré du module de ces fonctions d'ondes. Ensuite nous calculons l'énergie totale de cette densité. Si oui, le critère de convergence est atteint cette énergie, le calcul s'arrête. Si non, le critère de convergence n'est pas atteint, nous réintroduisons dans le cycle de convergence, l'opération est répétée jusqu'à obtenir une densité auto-cohérente.

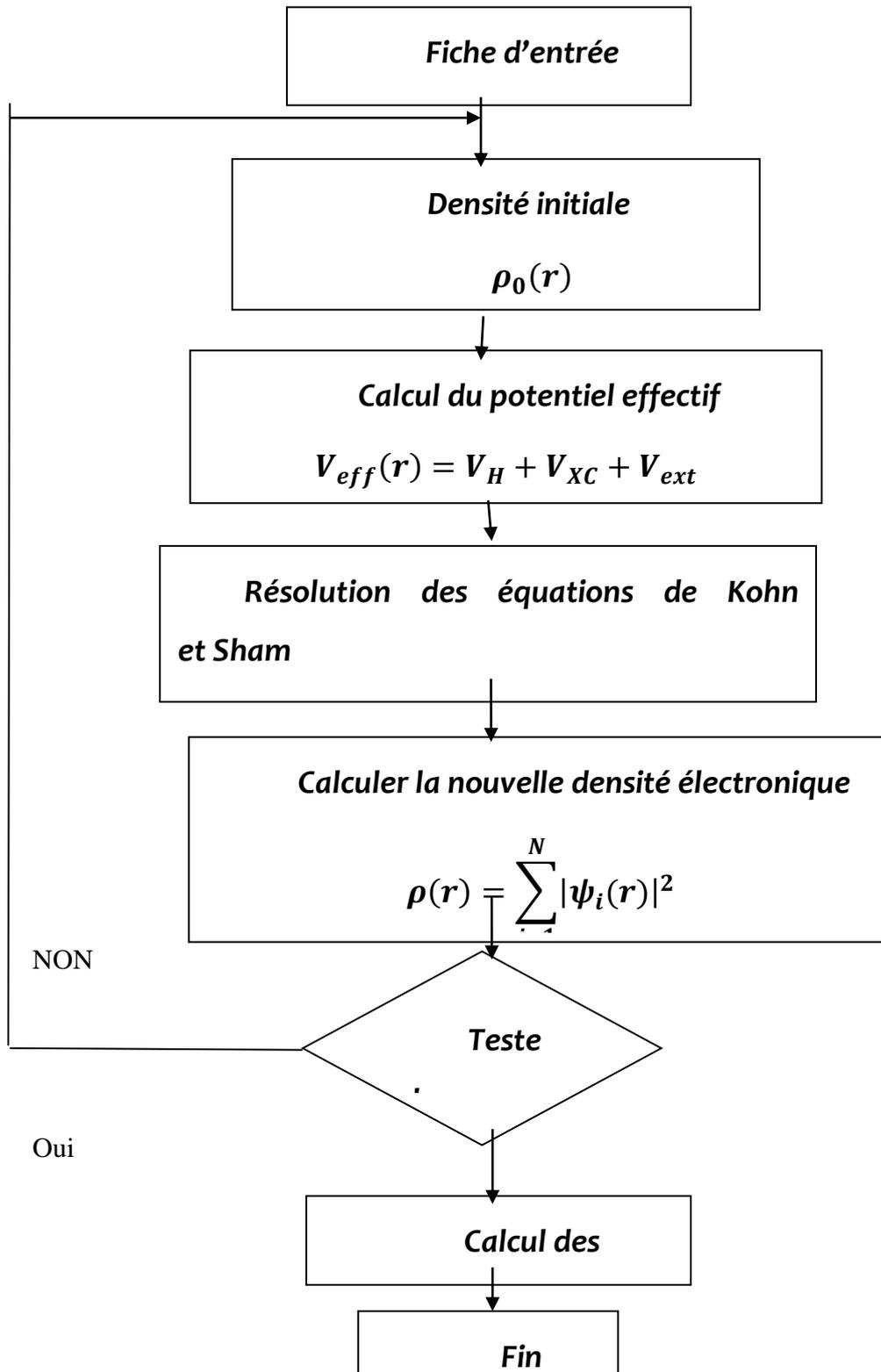


Figure 2-2: Organigramme du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Le problème pour la DFT dans l'approche de Kohn-Sham reste inapplicables, car la forme exacte de l'énergie d'échange –corrélation reste inconnue, la seule solution est de trouver une approximation qui donne un résultat précis.

II.6. FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE –CORRELATION

En raison de la nature des électrons en tant des fermions, la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons doit être antisymétrique. Le principe antisymétrique orbital stipule que les électrons ayant le même spin doivent habiter des orbitaux orthogonaux différents et ils ont une probabilité nulle (c à d deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ce qui nécessite une séparation spatiale entre eux. Cela influe sur l'énergie du système par une petite quantité réduite appelée énergie d'échange.

Les électrons ayants des spins différents peuvent partager la même orbitale, mais leurs charges négatives mutuelles les obligent à restés à distance les uns des autres. Les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes, ce phénomène est appelé trou de corrélation. Cependant dans l'approximation de Hartree –Fock, l'effet de corrélation est négligé.

Pou déterminer l'état fondamental exact d'un système la connaissance de la fonctionnelle corrélation d'échange est cruciale. Malheureusement la méthode de Kohn et Sham ou DFT ne donnent aucune information sur la forme de cet fonctionnelle donc est une tâche difficile.

Pou compléter cette lacune, diverses approximations été développées :

- ✓ L'approximation de la densité locale LDA
- ✓ L'approximation de gradient généralisée GGA
- ✓ La GGA hybride

La fonction de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB m BJ) et bien d'autres.

Dans la sous-section suivante, nous discuterons en détail de ces approximations.

II.6.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE

Le problème crée pour les équations de Kohn-Sham est de donner une forme algébrique à le terme d'échange et de corrélation qui permette de prendre en compte de façon claire les corrélations entre les mouvements des électrons, pour ce but , la première approximation qui a été proposée va dans la continuité de la démarche de Kohan-Sham, qui consiste à définir une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, est l'approximation de la densité local [16-14-17](LDA, local Dencity Approximation).Elle repose sur l'hypothèse que, dans le cas d'un gaz d'électron homogène, les termes d'échange et de corrélation dépendent de la valeur locale de la

densité $\rho(r)$ en un point r , c'est-à-dire qu'on traite un système non homogène comme étant localement homogène, (localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme).

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho] d^3r \quad \text{II-41}$$

Le terme $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Dans l'approximation de la densité locale LDA l'énergie d'échange et de corrélation est la somme de deux termes, la densité d'énergie d'échange ε_x et la densité d'énergie de corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad \text{II-42}$$

Le terme de l'échange est donnée par la formule de Dirac [18] :

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II-43}$$

L'énergie de corrélation est calculée numériquement en utilisant les calculs de type Monte-Carlo[, plus tard J . P . Perdew et A. Zunger][adapte les données numérique avec expression analytique .

II.6.2. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE DE SPIN

Pour les système magnétique ,qui possèdent un moment cinétique de spin non nul et prendre en considération les effets de polarisation de spin, on doit ce conduit à une on doit ce conduire à une nouvelle approximation, appelée approximation de la densité locale de spin sous la crônimes (LSDA)[19] Local Spin Density Approximation, où S désigne le spin polarisé , donc l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin,(spin up) $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et (spin down) $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3r \quad \text{II-44}$$

Dans le traitement des systèmes homogènes, l'approximation LDA à fait ses preuves, ce pendant, les systèmes réels sont inhomogènes donc la densité électronique varie dans l'espace, ce qui nécessite d'appeler d'autres approximations prennent en compte cette variation. Enorme efforts ont été contribué depuis 1985 pour améliorer des fonctionnelles d'échange-corrélation, et de manière a prendre en compte cette variation de la densité.

II.6.3. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE :

L'approche de la densité locale LDA à donnée des résultats fiables, pour le modèle du d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme, cependant dans autres systèmes atomiques ou moléculaires, qui sont souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène, et qui sont des systèmes réels inhomogène avec une densité électronique qui possède une variation spatial, les résultats été moins exacte avec celle expérimentaux. La manière la plus efficace d'améliorer cette approche est d'introduire des termes en gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation cette approche dite *approximation du gradient généralisé* (GGA) (Generalized Gradient Approximation).

Ceci a donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient, et qui permis d'introduire une correction non locale, l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad \text{II-45}$$

Ce type de fonctionnelles s'appelles aussi les fonctionnelles non locales NLD, elles sont aussi termes correctifs aux fonctionnelles locales (corrigent E_{xc}), ces fonctionnelles traitent séparément la partie échange et la partie corrélation.

Les systèmes magnétiques sont aussi traités avec l'approche GGA en appliquant le même principe que la LSDA pour les populations électroniques, spin up et spin down et leurs densités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} avec le gradient pour les deux directions de spins $\vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}$, donc l'énergie d'échange-corrélation devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad \text{II-46}$$

II.6.4. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES APW

La méthode des ondes planes augmentées (*Augmented plane wave APW*) proposé par Slater 1937 [20], cette approximation est basé sur l'idée : les électrons les plus éloignés du noyau sont libres et décrites par des ondes planes, les électrons au voisinage du noyau, se comportent comme s'ils se trouvent dans un atome isolé.

La méthode APW consiste à diviser l'espace en deux type de régions :

- Région Muffin- Tin (MT) de sphère atomiques avec un rayon , qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas .
- Région région interstitielle complémentaire hors des sphère.

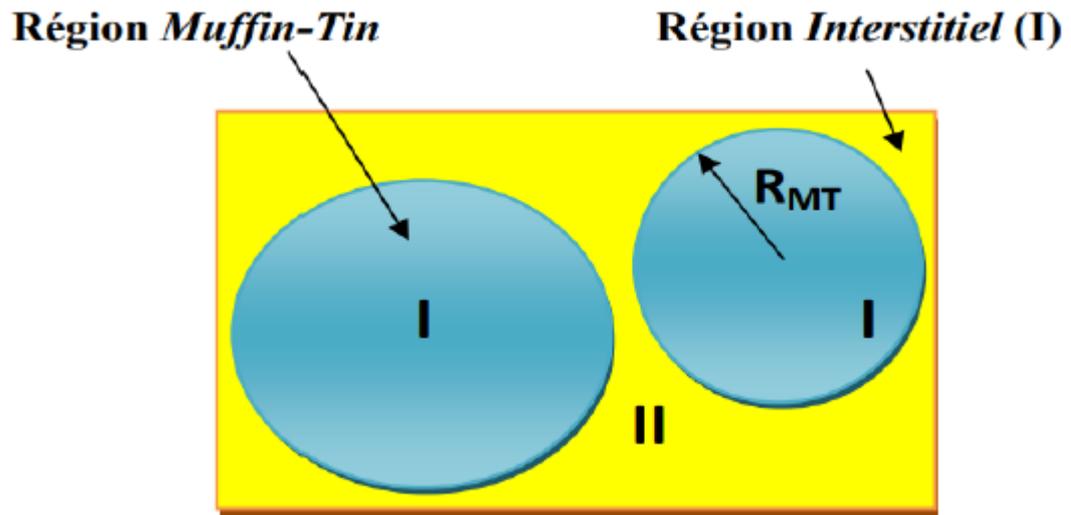


Figure 2-3: Répartition de la maille unitaire : une région interstitielle et des régions sphériques.

Les fonctions d'ondes deux régions (sphérique et interstitielle) sont définie comme suite :

$$\psi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ où } r > R_{MT} \quad \text{II-47}$$

$$\psi_l(r) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \text{ où } r < R_{MT} \quad \text{II-48}$$

Avec

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

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

Y_{lm} : Les harmonique sphérique.

G : le vecteur de réseau reciproque.

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

II.6.5. POTENTIEL DE BECKE ET JOHNSON MODIFIE (MBJ).

La prédiction de la valeur exacte du gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants avec des approximations, cette rencontre beaucoup de problèmes. il est nécessaire d'introduire différentes corrections.

En 2006 et pour la première fois, une nouvelle version du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson [21], et modifié par Tan et Blaha [22] il s'agit du potentiel (mBJ) (*modified Becke Johnson*) dite aussi le potentiel TB (Tan-Blaha), ils ont constaté que l'application du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation GGA donnait toujours des énergies de gap de meilleure précision.

II.6.6. METHODE ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES LAPW

La méthode d'ondes planes augmentées linéarisées LAPW, à été un succès remarquable, LAPW introduit un cadre adaptable et plus précis pour comprendre la structure de bande des solides, nous décrivons ci-dessous quelques principes clés de cette méthode.

Dans la méthode LAPW, en particulier dans la région atomique MT (à l'intérieur des sphères *muffin-tin*) les fonctions d'ondes prennent la forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r, E_l)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$.

Les fonctions $\dot{U}_l(r, E_l)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad \text{II-49}$$

Les fonctions radiales $U_l(r, E_l)$ et $\dot{U}_l(r, E_l)$ assure la continuité avec les ondes planes à l'extérieur de la sphère MT. Ces fonctions sont utilisées pour définir les fonctions d'ondes augmentées appelé fonctions des base LAPW (*Linearized augmented plane waves*).

$$\varphi \begin{cases} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{l,m} (A_{l,m} U_l(r) + B_{l,m} \dot{U}_l(r)) Y_{l,m}(r) & r < R_a \end{cases} \quad \text{II - 50}$$

Où les coefficients $B_{l,m}$ correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de la nature que les coefficients $A_{l,m}$.

Comme pour la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle, mais sont plus adaptés à l'intérieur des sphères que les fonctions APW.

II.6.7. METHODES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES A POTENTIEL COMPLET FP-LAPW

La méthode ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (*Full Potential Linearized augmented Plane Wave*), ne fait aucune approche concernant la forme du potentiel, ni de la densité de la charge. Au lieu de cela, elles sont développées en harmonique sphérique du réseau au sein de chaque sphère atomique, et dans les régions interstitielles sont présentées comme une série de Fourier, cette propriété est à l'origine du nom (Full-Potentiel).

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_a \end{cases} \quad \text{II-51}$$

La densité de charge est développée sous la forme : $\rho(r) =$

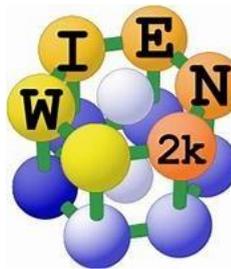
$$\begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_a \end{cases} \quad \text{II-52}$$

II.7. FORMULATION COMPUTATIONNELLE :

L'objectif principal des formulation pratiques de la théorie DFT est la résolution numérique des équations de Kohn-Sham pour les systèmes à plusieurs particules. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité DFT sont devenus rapidement un outil standard pour une variété d'applications de modélisation des matériaux en physique, chimie, science des matériaux. Le développement de packages de codes de structure électronique principalement basé sur la méthode LAPW ou la méthode pseudo potentielle, a enrichi la boîte à outils pour mener des études ab-initio détaillées des matériaux. Ces efforts ont produit des codes partagés bien structurés qui intègrent de nombreuses méthodes de points. Le processus de validation est un aspect crucial du développement de codes, la plupart des équipes collaboratives intégrant des tests internes comme partie intégrante de leurs processus de développement. La disponibilité de plusieurs codes développés indépendamment offre des opportunités de tests et de validation approfondis.

II.7.1. LE CODE WIEN2K :

Le code de simulation WIEN2K provient de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université de technologie de Vienne et a été développé pour la première fois en 1990 par P. Blaha, K. Schwartz., P. Sorintin et SB Trickey [23, 24]. Depuis sa création, ce code a été continuellement révisé et mis à jour plusieurs fois, ce qui a donné lieu à diverses versions connues par leur année de sortie, telles que WIEN93, WIEN95, WIEN97.



WIEN2K est un logiciel de calcul permettant de calculer l'équation d'onde de Schrödinger pour les matériaux périodiques dans des configurations tridimensionnelles, bidimensionnelles et unidimensionnelles. Il est codé principalement en FORTRAN90 et fonctionne sur le système d'exploitation LINUX. Il se compose d'un ensemble de programmes autonomes reliés entre eux. Ces programmes sont chargés d'effectuer des calculs de structure électronique dans les matériaux à l'état solide en utilisant les principes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). WIEN2K prend en charge une large gamme de types de fonctions et utilise la méthode FP-LAPW. Elle effectue des calculs auto-cohérents pour tous les électrons, y compris les électrons de noyau et de valence, ce qui donne des résultats exceptionnellement précis. , WIEN2K offre la possibilité d'aller au-delà des limites de la DFT en exploitant des théories avancées de perturbation à plusieurs corps telles que l'approximation GW

II.7.2. LE CALCUL

Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux : « case.struct » est le fichier qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré ce fichier plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) :

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) et vérifier le nombre de chevauchements des sphères (MT).

LSTART : Ce programme génère la densité atomique et détermine comment les différentes orbitales locales.

SGROUP : Vérifie la structure et détermine le groupe spatial.

SYMETRIE : Trouve les opérations de symétrie du groupe d'espace, ainsi que la symétrie du groupe ponctuel de chaque atome et l'expansion LM correspondante pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Génère un maillage de K équidistant décalé ou non décalé avec une densité spécifiée par l'utilisateur dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

DSTART : Superpose les densités atomiques et crée la densité de départ pour le cycle SCF.

II.7.3. CALCUL AUTO-COHERENT (SCF)

Après les étapes d'initialisation le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. Ce cycle passe par les étapes principales suivantes :

LAPW0 : Calcule le potentiel total à partir de la densité générée par DSTART.

LAPW1 : Trouve les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcule les densités de valences à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcule la densité et les états du cœur.

MIXER : Les densités des états de cœur, des états de semi-noyau et de valence sont ajoutées afin de produire une nouvelle densité totale qui sera une densité initiale pour une itération suivante.

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle SCF est terminé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi les lesquelles : les propriétés structurales, électroniques, et optiques.

II.7.4. CALCUL DES PROPRIETES

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau le module de compressibilité et sa dérivée.

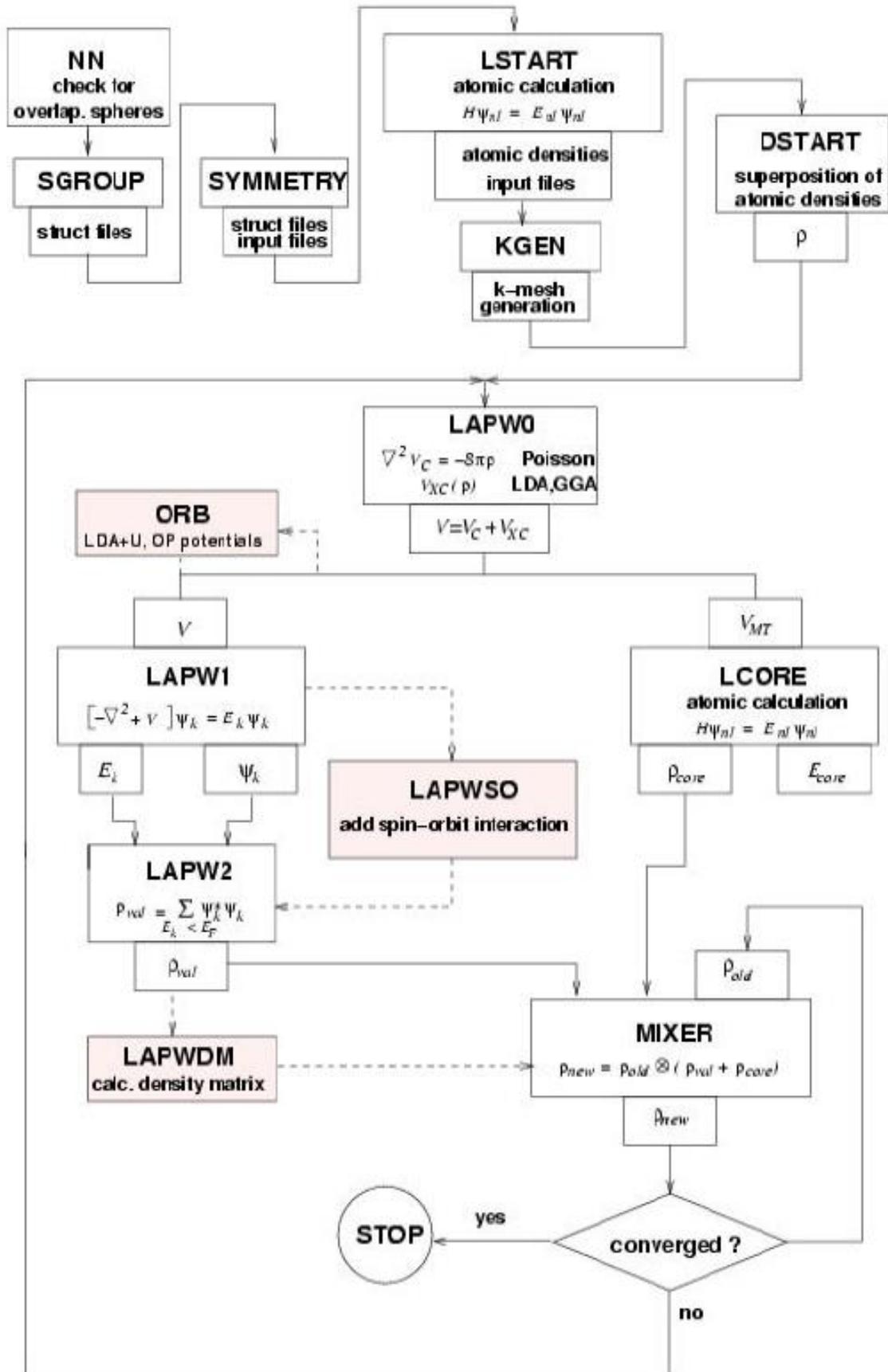
TETRA : Calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : Calcule la structure de bande.

OPTIC : Calcule les propriétés optiques.

XSPEC : Calcule les structures d'absorption et émission des rayons X

Ci-dessous nous présentons le diagramme de fonctionnement du code WIEN2K :



REFERENCES CHAPITRE II

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [3] D.J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Pearson International Edition (Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, 2005), 1960.
- [4] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, pp. 89-110.
- [5] D.R. Hartree, H.C.W.P.P. Fund, *The calculation of atomic structures*, J. Wiley, 1957.
- [6] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes (2e édition)*, EDP Sciences, 2012.
- [7] Y. Omar, Indistinguishable particles in quantum mechanics: An introduction, *Contemporary Physics*, 46 (2005) 437-448.
- [8] J.C. Slater, Note on Hartree's method, *Physical Review*, 35 (1930) 210.
- [9] A. Sassi, *Calcul ab initio des propriétés...* in, Annaba, 2009
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), *Phys. Rev*, 136 (1964) B864.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133.
- 12-13 CH
- [13] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1930, pp. 376-385.
- [14] R.M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*, Cambridge university press, 2020.

[15] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566. [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.

[16] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.

[17] R.M. Dreizler, J. da Providencia, *Density functional methods in physics*, Springer Science & Business Media, 2013.

[18] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.

[19] H.R. Eisenberg, R. Baer, A new generalized Kohn–Sham method for fundamental band-gaps in solids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 4674-4680.

[20] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.

[21] Becke, A. D., & Johnson, E. R. (2006). A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, 124(22), 221101.

[22] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.

[23] Tran.F. (2018). WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.

[24] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, 60(1).9501031.

[25] Jiang, H., & Blaha, P. (2016). G w with linearized augmented plane waves extended by high-energy local orbitals. *Physical Review B*, 93(11), 115203.

[26] Madsen, G., Carrete, J., & Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*.231, 140-145.

[28] Laasonen, K, Car, R, Lee, C., & Vanderbilt, D. (1991). Implimentation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, 43(8) , 6796.

[29] Moroni, E. G., Kresse, G., J., & Furthmuller, J. (1997). Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids. *Physica lReview B*, 56(24), 15629.

Chapitre 3

I. MATERIEL ET METHODES

I.1. METHODES ET DETAILS DE CALCULS :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [1, 2] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet [3] introduite dans le code WIEN2k [4] ont été utilisées pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur GaSb substitué par les atomes magnétiques de chrome (Cr) aux sites cationiques (Ga) tels que les matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 de chrome (Cr).

L'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [5] est utilisée pour prédire les propriétés structurales, tandis que les propriétés magnéto-électroniques sont déterminées en utilisant le potentiel Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [6, 7]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-WC donne de meilleurs paramètres structurels résultant de son développement de gradient de quatrième ordre [5, 8, 9]. Il est connu que le GGA sous-estime les valeurs des gaps dans les structures de bandes; c'est pourquoi nous avons choisi le potentiel TB-mBJ qui fournit de meilleurs gaps de bandes pour caractériser les structures électroniques des isolants et des semi-conducteurs [10, 11]. Nos bandes interdites calculées des matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ sont comparées aux autres calculs théoriques trouvés avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [12], the le potentiel TB-mBJ [6, 7], et la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [13, 14].

Les fonctions d'onde dans les sites interstitiels ont été décrites comme des ondes planes avec une coupure de $K_{\max} = 8.0/R_{\text{MT}}$, où le R_{MT} correspond au rayon moyen de la sphère muffin-tin et le K_{\max} représente la taille du plus grand vecteur K dans l'onde plane. La densité de charge est étendue en Fourier Jusqu'à $G_{\max} = 12$ (u.a.)⁻¹, où G_{\max} caractérise le plus grand vecteur du développement de Fourier. Nous avons adopté l'approximation muffin-tin pour déterminer les propriétés des matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ en sélectionnant les rayons moyens des sphères muffin-tin formées par les atomes Ga, Cr et Sb afin qu'ils ne se chevauchent pas.

Les états d'énergies relativement élevées tels que $4s^2 3d^{10} 4p^1$ de gallium (³¹Ga), $4s^2 3d^4$ de chrome (²⁴Cr) et $5s^2 4d^{10} 5p^3$ d'antimoine (⁵¹Sb) ont été traités comme des états de valence. Les états de valence et de cœur sont séparés par l'énergie de coupure de -6 Ry. D'autre part, nous avons effectué une convergence pour les points k spéciaux, où

l'échantillonnage de la zone de Brillouin est effectué avec le maillage Monkhorst-Pack [15] en utilisant $(10 \times 10 \times 10)$, $(4 \times 4 \times 4)$, et $(4 \times 4 \times 3)$ points k spéciaux pour GaSb, $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux concentrations ($x = 0.25$ et 0.75), et $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ à la concentration $x = 0.5$, respectivement. En outre, dans la première zone de Brillouin, le critère de convergence de l'énergie totale est fixé à 10^{-4} Ry.

Les paramètres structuraux d'équilibre des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ont été déterminés par l'équation de Murnaghan [16] en ajustant les énergies totales en fonction des volumes en utilisant l'expression suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

Les paramètres des réseaux (a) ont été calculés à partir des minimums des courbes qui représentent les variations des énergies totales en fonction des volumes.

Les modules de compressibilité (B) sont calculés en utilisant l'équation suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots \text{(III.2)}$$

tandis que les premières dérivées (B') des modules de compressibilité sont calculées par la relation suivante :

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

I.2. PROPRIETES STRUCTURALES DES COMPOSES GA1-XCRXSB :

I.2.1. STRUCTURES CRISTALLINES :

Le semi-conducteur GaSb de type III-V cristallise dans la structure cubique de zinc-blende avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ numéro 216 [17, 18]. Dans la structure conventionnelle GaSb, les atomes Ga et Sb occupent respectivement les positions $(0, 0, 0)$ et $(0.25, 0.25, 0.25)$. Les atomes Sb sont situés sur les sites quarts de la diagonale du corps, tandis que les atomes Ga se trouvent dans les coins et les centres des faces [19]. Nous avons utilisé la super-cellule standard Ga_4Sb_4 de $(1 \times 1 \times 1)$ de 8 atomes dopés avec un, deux et trois atomes de Cr pour générer respectivement les structures de super-cellules Ga_3CrSb_4 , $\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{Sb}_4$, et GaCr_3Sb_4 . Nous avons obtenu les composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ (pour

$x = 0.25$), $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ (pour $x = 0.5$), et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ (pour $x = 0.75$), qui sont montrés dans la **Figure III.1**. Pour les concentrations $x = 0.25$ et 0.75 , les matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ présentent des structures cubiques avec le groupe d'espace de $P\bar{4}3m$ numéro 215, tandis que la super-cellule du composé $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ pour $x = 0.5$ est réduite à la structure tétragonale, qui possède le groupe d'espace $P\bar{4}m2$ numéro 115 [20].

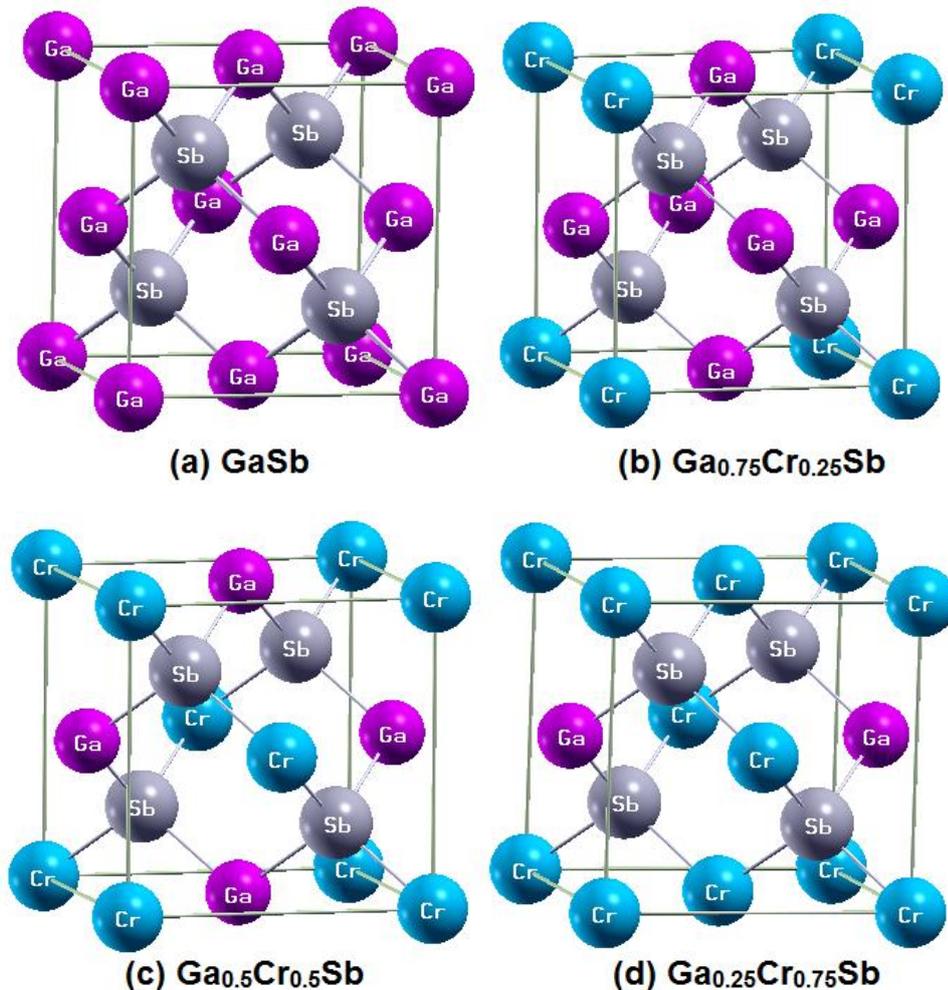


Figure III.1 : Structures des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. (a) GaSb , (b) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, (c) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ et (d) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$

I.2.2. STABILITE THERMODYNAMIQUE :

La stabilité thermodynamique des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ est démontrée à partir de leurs énergies de formation (ΔE_f), qui sont calculées par l'expression suivante [11, 21, 22]:

$$\Delta E_f = E_{\text{total}}(\text{Ga}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Sb}_4) - \left(\frac{(4-y) E(\text{Ga})}{8} \right) - \left(\frac{y E(\text{Cr})}{8} \right) - \left(\frac{4 E(\text{Sb})}{8} \right) \quad (1)$$

où $E(\text{Ga})$, $E(\text{Cr})$ et $E(\text{Sb})$ décrivent les énergies totales minimales des matériaux purs de Ga, Cr et Sb, respectivement, et $E_{\text{total}}(\text{Ga}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Sb}_4)$ est l'énergie totale minimale par atome du composé $\text{Ga}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Sb}_4$. Les nombres d'atomes de chrome substitués dans le composé $\text{Ga}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Sb}_4$ sont représentés par $y = 1, 2$ et 3 , qui correspondent respectivement aux composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ (pour la concentration $x = 0.25$), $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ (pour $x = 0.5$) et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ (pour $x = 0.75$). Les énergies de formation calculées sont de -3.58 , -4.12 et -4.73 eV pour les matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$, respectivement. D'après ces valeurs négatives des énergies de formation, les composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ sont thermodynamiquement stables et potentiellement synthétisables expérimentalement.

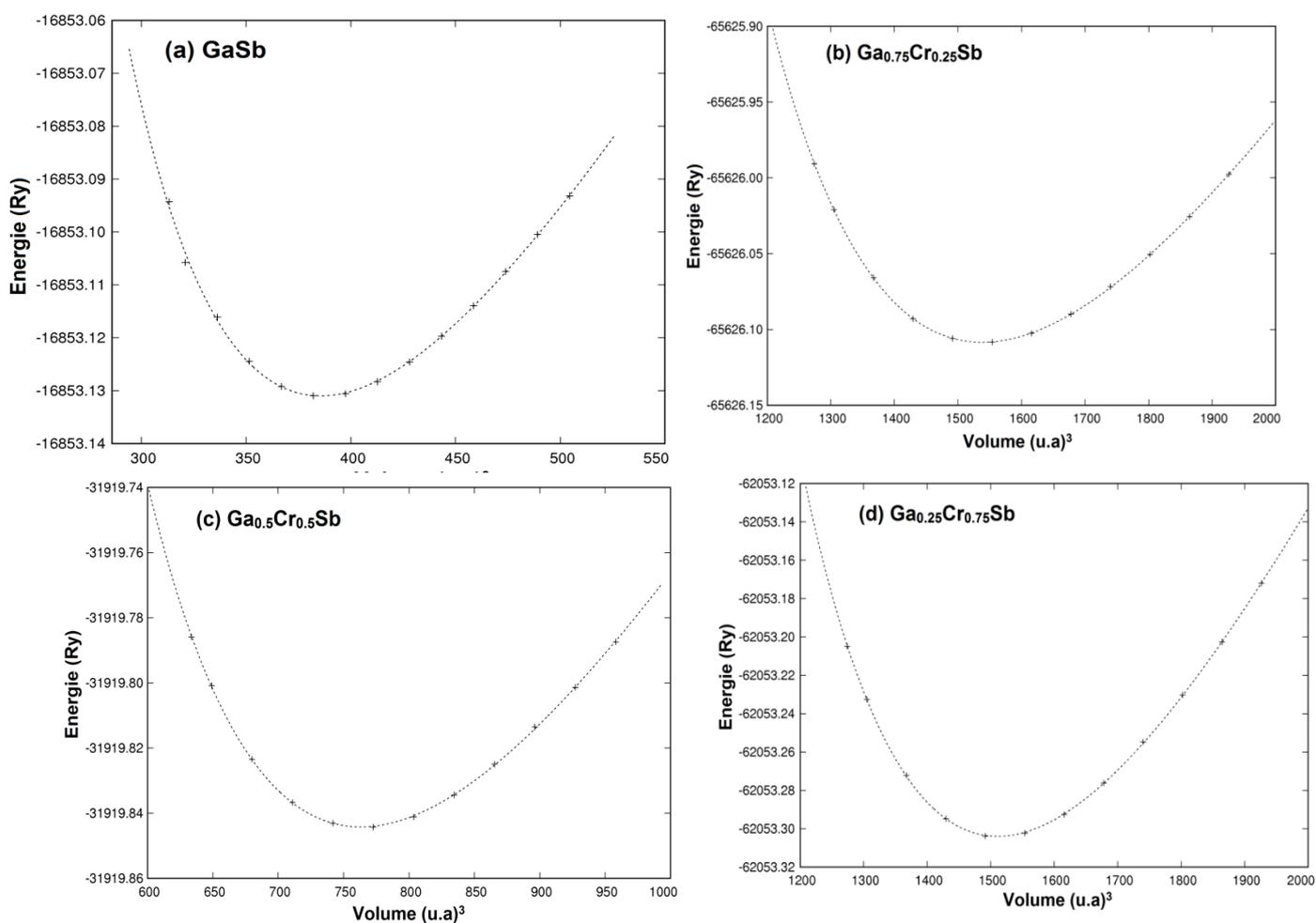


Figure III.2 : Variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. (a) GaSb , (b) $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, (c) $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ et (d) $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$

I.2.3. PARAMETRES STRUCTURAUX :

Les énergies totales optimisées en fonction des volumes des trois super-cellules sont ajustées en utilisant l'équation de Murnaghan [16] pour élucider les paramètres des réseaux (a), les modules de compressibilité (B) et leurs premières dérivées de pression (B') des matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ (voir **Figure III.2**). Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1** avec d'autres données expérimentales [23, 24] et calculs théoriques [18, 25]. Le paramètre de réseau de GaSb calculé avec GGA-WC est en bonne concordance avec les valeurs expérimentales [23, 24], et les calculs théoriques [18, 25] obtenus par l'approximation GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [12] et la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [13, 14]. Nous constatons une déviation décroissante du paramètre de maille pour les composés dopés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Cette déviation augmente en fonction de la composition (x) de l'élément Cr substitué au site cationique Ga, qui est due à la différence des valeurs des rayons ioniques des éléments Cr et Ga [20, 26]. La réduction de la constante de réseau conduit à une augmentation inévitable de la valeur du module de compressibilité du matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ en fonction l'augmentation de la concentration (x) de Cr.

Tableau III .1

Calculs des paramètres des réseaux (a), des modules de compressibilité (B) et ses premières dérivées (B') des composés GaSb, $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos calculs				
GaSb	6.114	50.22	4.94	GGA-WC
$\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$	6.109	51.24	5.08	GGA-WC
$\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$	6.093	52.42	5.16	GGA-WC
$\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$	6.073	54.44	5.17	GGA-WC
Autres calculs				
GaSb	6.096 ^{a,b}	56.1 ^b		Expérimentale
	6.095 ^c			PBE
	6.21 ^d			PBE
	6.12 ^d			HSE06

^a Ref. [23], ^b Ref. [24], ^c Ref. [18], ^d Ref. [25]

I.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COMPOSES GA_{1-x}CR_xSB :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués « Diluted Magnetic Semiconductors » (DMS) avec meilleurs propriétés électroniques et magnétiques, et des températures de Curie (T_C) élevées au-dessus de la température ambiante sont nécessaires pour les applications pratiques des dispositifs spintroniques, mais la majorité de ces matériaux ont des T_C extrêmement faibles [27]. Pour cette raison, les chercheurs ont concentré leurs efforts théoriques et pratiques pour trouver des matériaux DMS appropriés avec une température de Curie T_C supérieure à la température ambiante. Les sujets les plus étudiés pour comprendre le comportement électronique et le mécanisme de ferromagnétique et découvrir de nouveaux matériaux DMS avec des températures de Curie élevées sont les semi-conducteurs de type III-V dopés par l'élément magnétique de transition de manganèse (Mn) [27-31].

N.T. Tu *et al.*, [32] ont prouvé expérimentalement l'existence du ferromagnétisme à haute température dans des couches minces de $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ ($x= 23\%$ et 25%) de semi-conducteurs ferromagnétiques fortement dopés au fer (Fe) en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires à basse température. K. Sriharsha *et al.*, [33] ont montré que le semi-conducteur ferromagnétique de type p $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sb}$ à la concentration $x = 20\%$ a une température de Curie $T_C > 320$ K, tandis que X. Lin *et al.*, ont étudié les super-cellules de GaSb dopées avec des éléments de chrome (Cr) et ont prédit l'état ferromagnétique dans ces matériaux avec une température de Curie élevée de 419 K [34]. De plus, les applications pratiques des appareils électroniques nécessitent que les semi-conducteurs magnétiques puissent fonctionner à température ambiante, ce qui signifie que leur température de Curie doit être supérieure à la température ambiante. Depuis 2016, des expériences sur le semi-conducteur ferromagnétique de type p $(\text{Ga,Fe})\text{Sb}$ dopé au Fe ont été menées avec une température de Curie supérieure à la température ambiante [32, 35-38]. J.Y. You *et al.*, [35] ont étudié l'origine du ferromagnétisme à haute température dans les matériaux InAs, InSb et GaSb dopés avec des impuretés de Fe, Mn et Cr. Ils ont trouvé des températures de Curie (T_C) élevées dans les composés InAs, InSb et GaSb dopés avec une concentration de Cr de 37,5 %, qui proviennent des concentrations élevées d'impuretés de Cr. Parmi ces matériaux, le GaSb dopé au Cr possède une température de Curie T_C de 851 K, qui est beaucoup plus élevée que celles de 264 et 406 K pour le InAs dopé au Cr et le InSb dopé au Cr, respectivement [35].

Dans le présent travail, nous avons investigué les propriétés électroniques des matériaux dopés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Les structures de bandes et densités d'états (DOS) totales et partielles des composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ ont été caractérisées en utilisant le potentiel TB-mBJ. Ce potentiel d'échange et corrélation semi-local fournit de meilleures propriétés électroniques avec des valeurs parfaites de bandes interdites par rapport à l'approximation de densité locale (LDA) [39] et les autres approches GGA [10, 11, 40].

Les structures de bandes calculées des composés GaSb , $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ sont montrées par les **Figures III.3, III.4, III.5, et III.6**, respectivement. Les résultats des DOS totales des matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ sont illustrés respectivement dans les **Figures III.7, III.8, et III.9**, tandis que les DOS partielles de $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ sont présentées par les **Figures III.10, III.11, et III.12**, respectivement.

I.3.1. STRUCTURES DE BANDES :

Les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires de la **Figure III.3** sont identiques, ce qui prouve la nature semi-conductrice du composé GaSb . Ce semi-conducteur présente une bande interdite directe (E^{Γ}) qui apparaît au point de haute symétrie Γ entre le minimum de la bande de conduction (MBC) et le maximum de la bande de valence (MBV).

Les **Figures III.4, III.5, et III.6** des structures de bande des matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ décrivent un comportement ferromagnétique demi-métallique à cause de la nature métallique des spins majoritaires et le caractère semi-conducteur des spins minoritaires. Dans les bandes des spins minoritaires des matériaux dopés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, on observe deux types de bandes interdites (gaps). Le premier, appelé gap demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}), qui se produit entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Le second représente le gap demi-métallique (G_{DM}) ou flip-gap, qui est déterminé comme le minimum entre la plus basse énergie de la bande de conduction des spins majoritaires (minoritaires) et la valeur absolue de la plus haute énergie de la bande de valence des spins majoritaires (minoritaires) par rapport au niveau de Fermi (E_{F}) [41, 42].

Tableau III.2

Calculs du gap direct (E^{IT}) de GaSb, et des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) and gaps demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$, $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$, et $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$.

Composé	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	E^{IT} (eV)	Méthode
Nos calculs				
GaSb			0.787	TB-mBJ
$Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$	1.269	0.583		TB-mBJ
$Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$	1.160	0.429		TB-mBJ
$Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$	1.262	0.167		TB-mBJ
Autres calculs				
GaSb			0.726 ^a , 0.822 (at T = 0 K) ^b , 0.75 (at T = 300 K) ^b	Expérimentale
			0.083 ^c , 0.42 ^d , 0.05 ^g , 0.12 ^h	GGA-PBE
			0.75 ^e , 0.8 ^d , 0.818 ^f , 0.81 ^g	TB-mBJ
			0.83 ^d	HSE06

^a Ref. [23], ^b Ref. [24], ^c Ref. [18], ^d Ref. [25], ^e Ref. [35], ^f Ref. [43], ^g Ref. [44],

^h Ref. [45]

Le gap direct calculé du semiconducteur GaSb, ainsi que les gaps demi-métalliques ferromagnétiques et les gaps demi-métalliques (flip-gaps) des matériaux $Ga_{0.75}Cr_{0.25}Sb$, $Ga_{0.5}Cr_{0.5}Sb$, and $Ga_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ sont présentés dans le **Tableau 2** avec d'autres calculs théoriques [18, 25, 35, 43-45] et résultats expérimentaux [23, 24]. La valeur déterminée du gap direct de 0.787 eV pour le GaSb est meilleure que les résultats théoriques [18, 25, 44, 45] trouvés avec GGA-PBE [12], et il est en bon accord par rapport aux calculs théoriques [25, 35, 43, 44] obtenus avec TB-mBJ [6, 7] et la fonctionnelle HSE06 [13, 14]. D'autre part, le gap demi-métallique (flip-gap) est un paramètre important pour explorer l'injection de spin dans les matériaux DMS demi-métalliques pour les applications de spintronique car il détermine le gap d'énergie minimum d'une excitation de spin par rapport au niveau de Fermi nécessaire pour produire un trou ou un électron dans le maximum de la bande de valence ou le minimum de la bande de conduction, respectivement [41, 46]. C. Wang *et al.*, [18] ont étudié les semi-conducteurs GaSb dopés au manganèse (Mn) tels que les

composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Ces matériaux ont été largement utilisés dans les dispositifs de spintronique parce qu'ils présentent des gaps demi-métalliques (flip-gaps) avec des températures de Curie élevées [18]. Les composés $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 ont été prédits comme des demi-métalliques ferromagnétiques et des candidats prometteurs pour d'éventuelles applications en spintronique des semi-conducteurs [20]. Cependant, les flip-gaps calculés de nos matériaux sont respectivement de 0.583, 0.429, and 0.167 eV pour $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$. Le composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ à faible concentration $x = 0.25$ révèle un flip-gap de 0.583, qui est supérieure par rapport à ceux de 0.144 eV [18] et 0.555 eV [20] des matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, respectivement. Pour le matériau dopé $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ pour toutes les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , le flip-gap est situé entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction, et représente donc l'énergie la plus basse d'une excitation de spin pour générer un électron dans le minimum de la bande de conduction. Étant donné que le caractère demi-métallique (flip-gap) reste présent pour toutes les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ sont des demi-métalliques ferromagnétiques appropriés pour les applications spintroniques.

De plus, pour les bandes de spins minoritaires des composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ pour toutes les concentrations (**Figures III.4, III.5, et III.6**), le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie gamma (Γ) diminue vers le niveau de Fermi en raison de l'élargissement des états 3d-Cr à mesure que la concentration en Cr augmente. Les maximums des bandes de valence situés au point de haute symétrie Γ ont des énergies de -0.686, -0.731, et -1.095 eV pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$, et 0.75 , respectivement. Cependant, pour le $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ à la concentration 0.5, il y a une réduction de la symétrie de la structure tétragonale par rapport à la symétrie des structures cubiques aux concentrations 0.25 et 0.75. Dans le cas de la concentration $x = 0.5$, le maximum de la bande de valence est inférieur de -0.045 eV à celui de la concentration $x = 0.25$ et il est supérieur de 0.364 eV à celui de la concentration $x = 0.75$. Par conséquent, le gap demi-métallique ferromagnétique de 1.16 eV du matériau $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ est réduit par rapport à ceux de 1.269 eV et 1.262 eV des composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, respectivement.

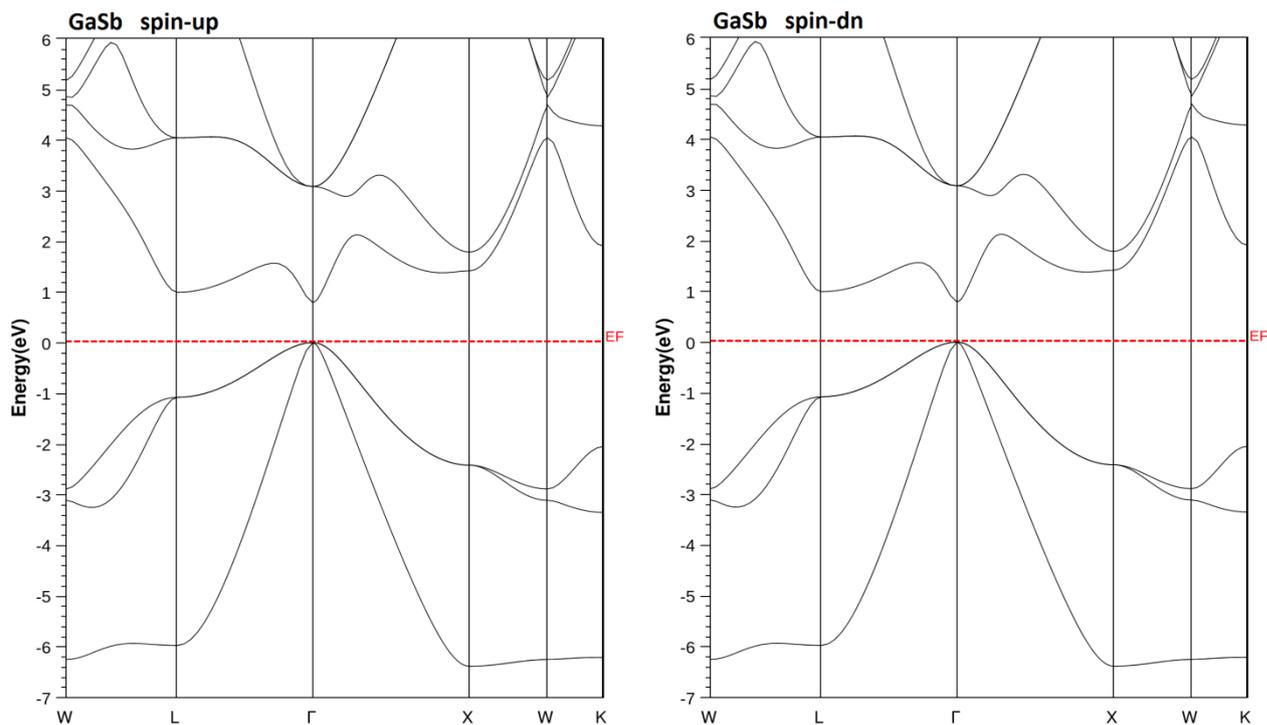


Figure III.3 : Structures de bandes polarisées en spin du composé GaSb.

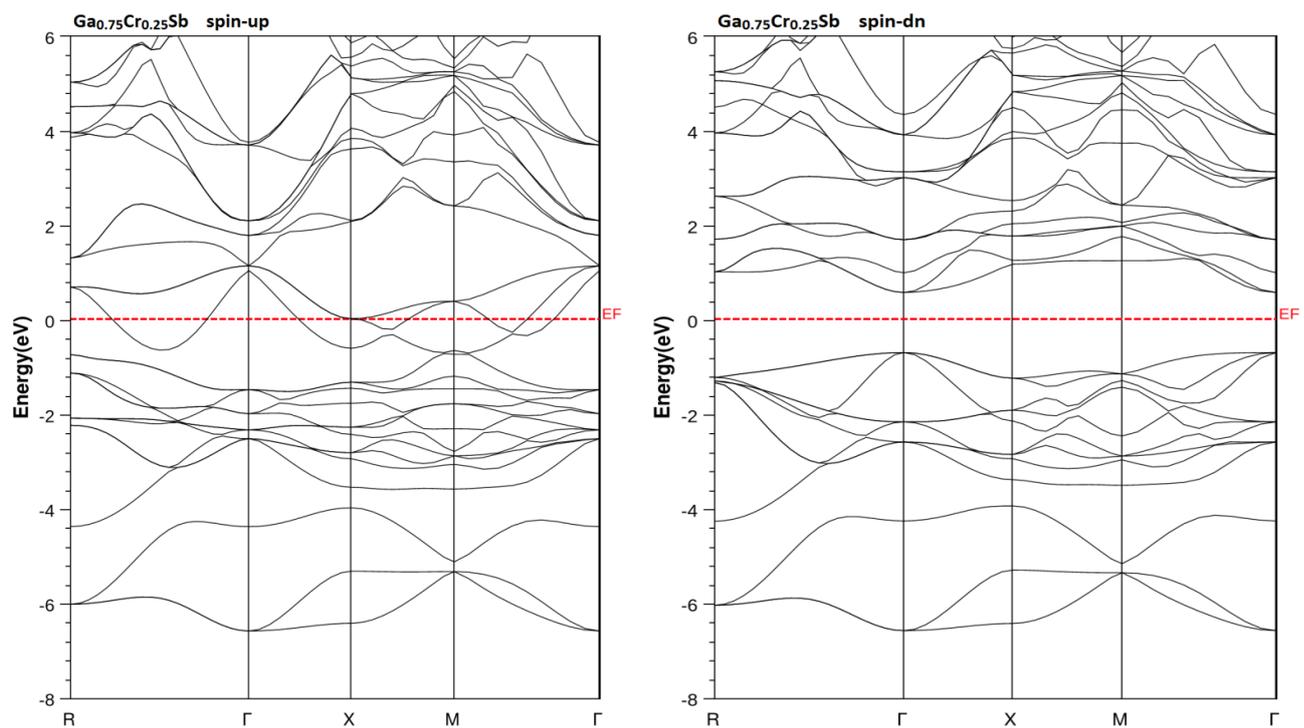


Figure III.4 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$.

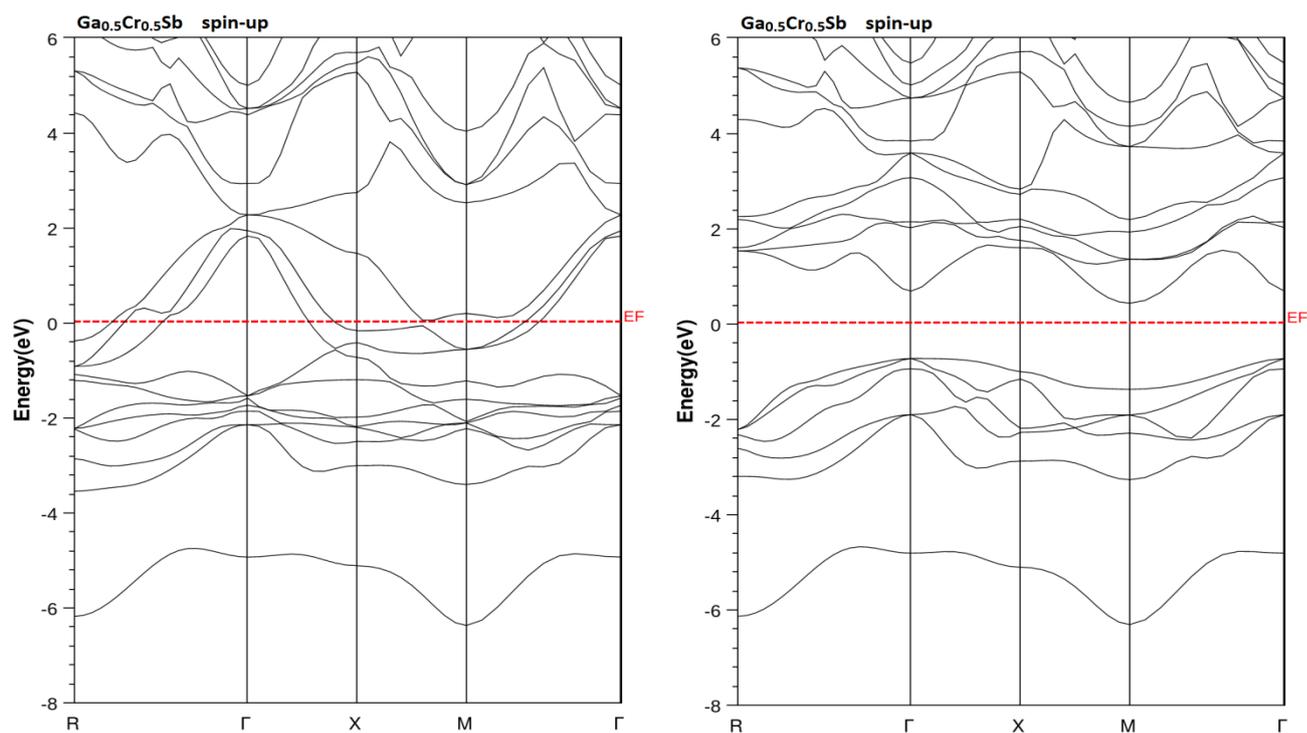


Figure III.5 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$.

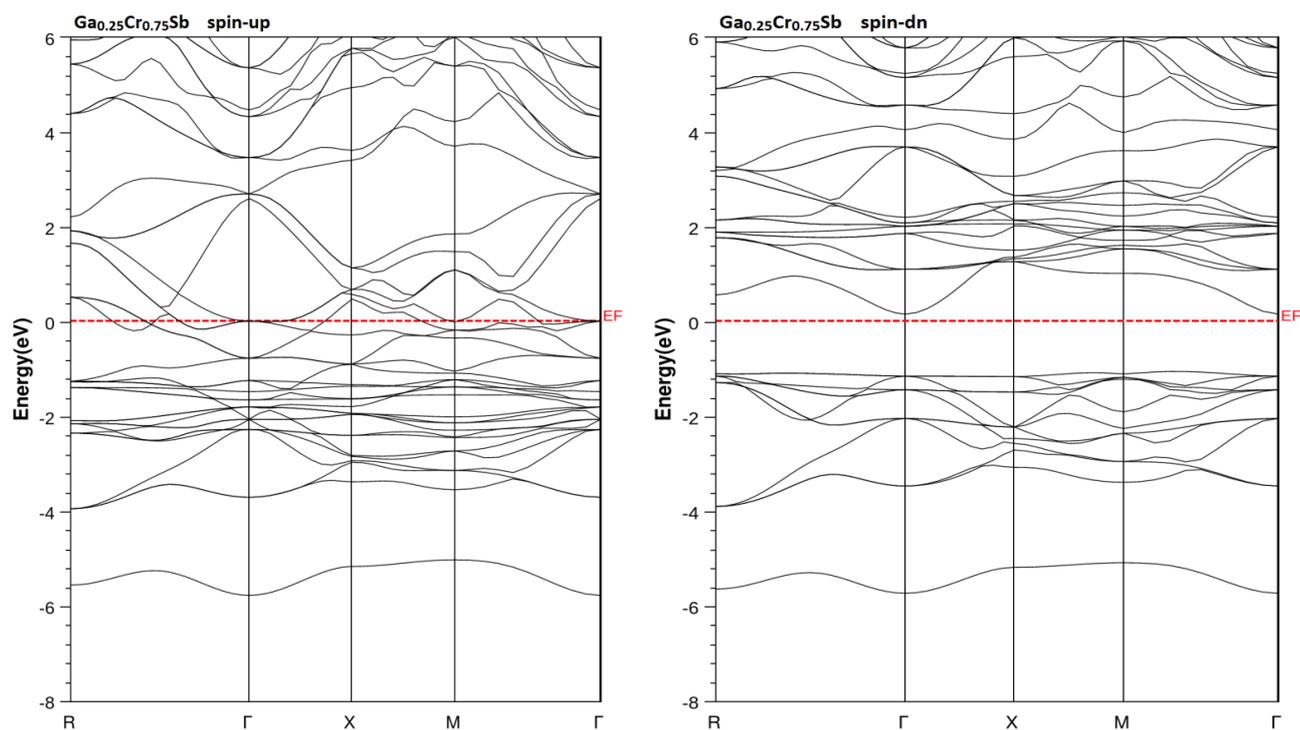


Figure III.6 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

I.3.2. DENSITES D'ETATS ELECTRONIQUES (DOS) :

Les **Figures III.10, III.11, et III.12** des trois matériaux dopés montrent que les principales contributions des DOS partielles correspondent aux états d des éléments de Cr, tandis que des contributions mineures sont dues aux états p des atomes de Ga et Sb. D'après ces figures, nous constatons que les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires sont semi-conducteurs. Le caractère métallique des spins majoritaires est dû aux états d localisés des éléments Cr autour du niveau de Fermi (E_F), qui s'hybrident avec les états p des atomes de Sb. L'environnement cristallin tétraédrique produit par les éléments Sb divise les niveaux 3d de Cr en deux états tels que les états e_g de basse énergie et t_{2g} de haute énergie, qui sont montrés par les **Figures III.10, III.11, et III.12**. D'après ces figures, les matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ présentent une nature demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation en spin de 100%. Par conséquent, les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ sont des candidats attractifs pour les applications de spintronique des semiconducteurs.

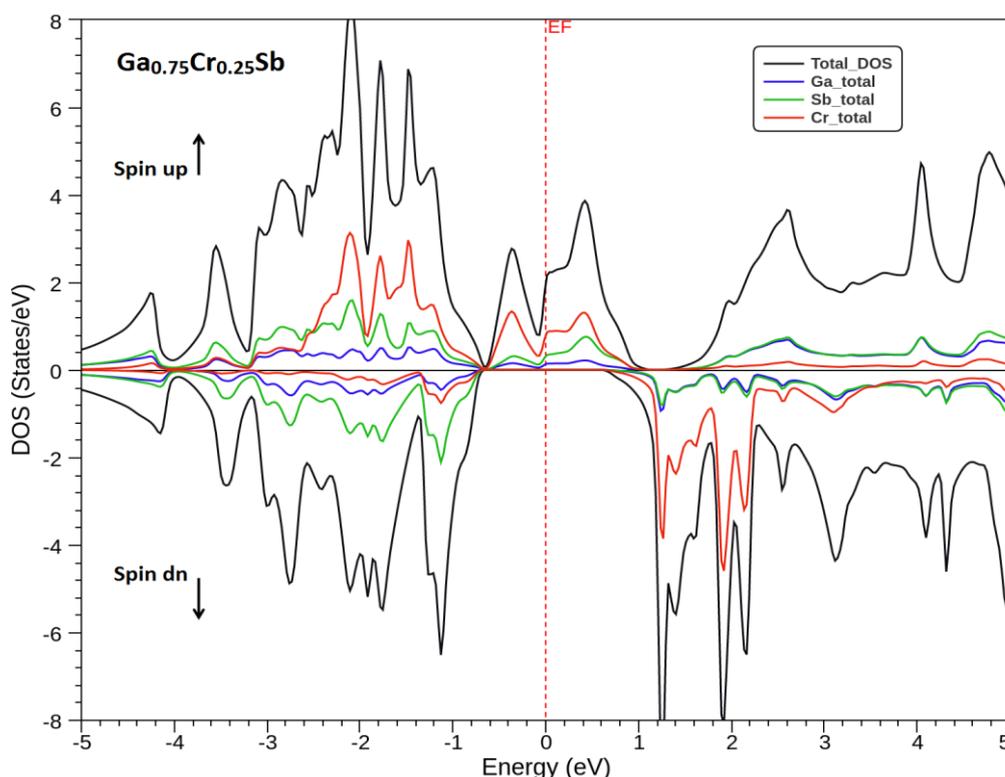


Figure III.7 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$.

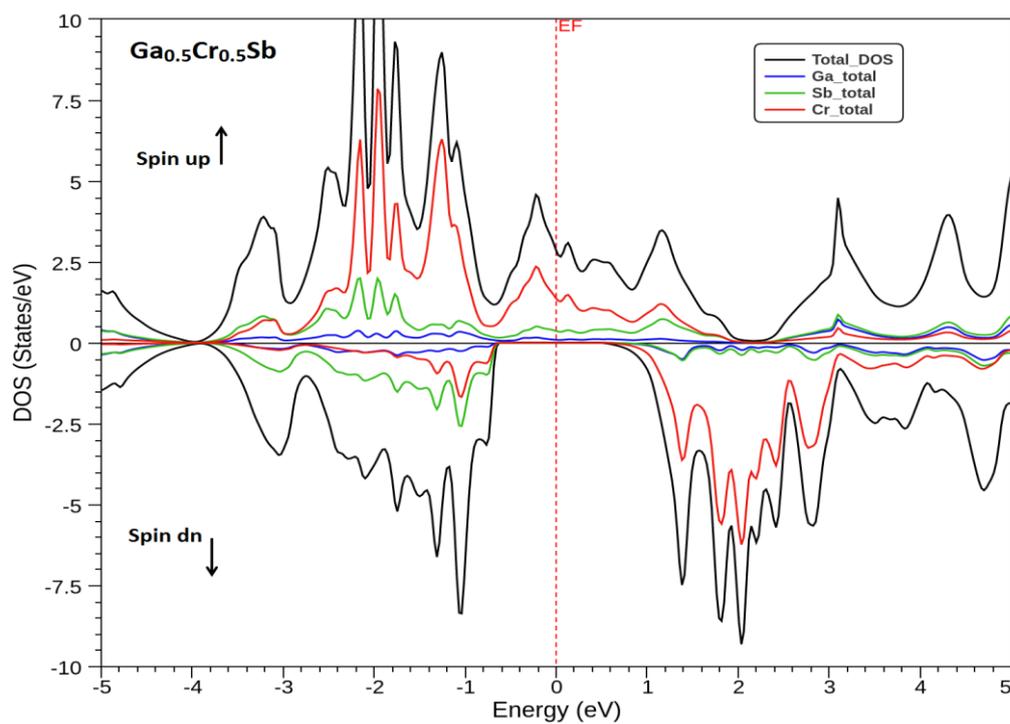


Figure III.8 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$.

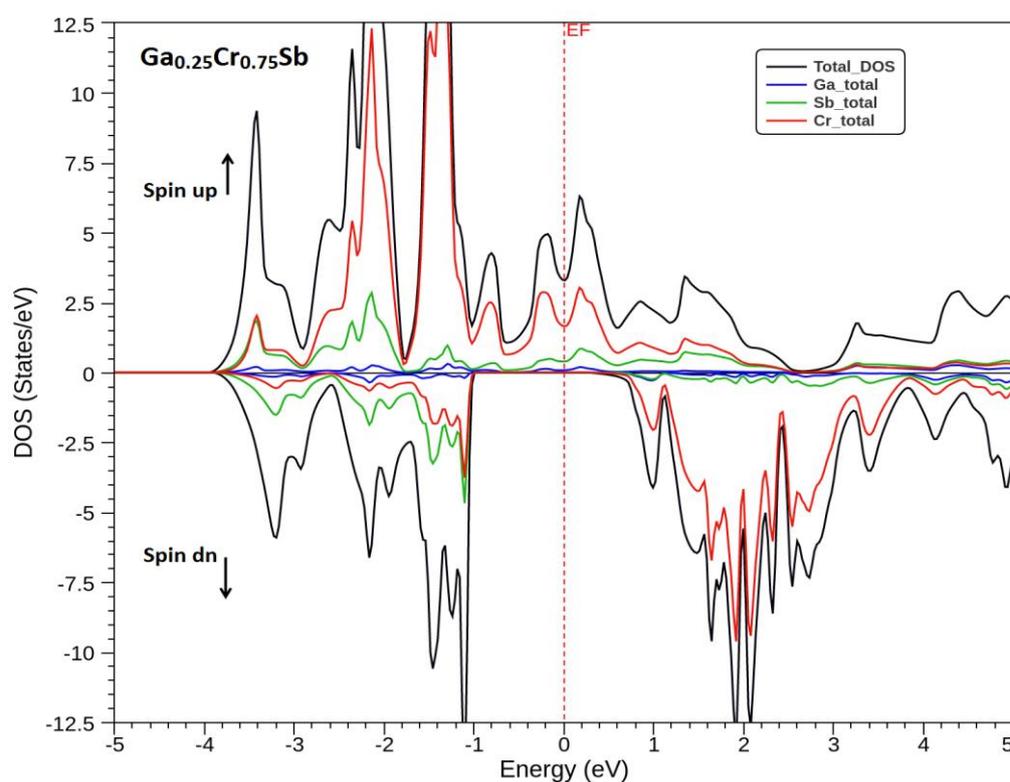


Figure III.9 : Densités d'états totales polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

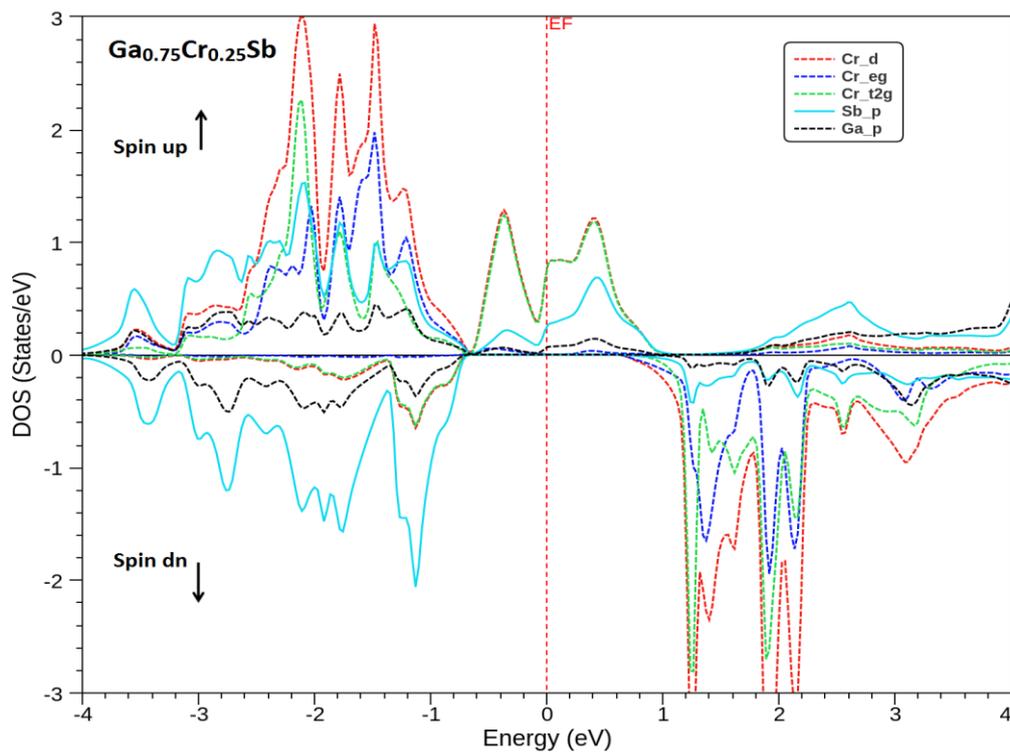


Figure III.10 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$.

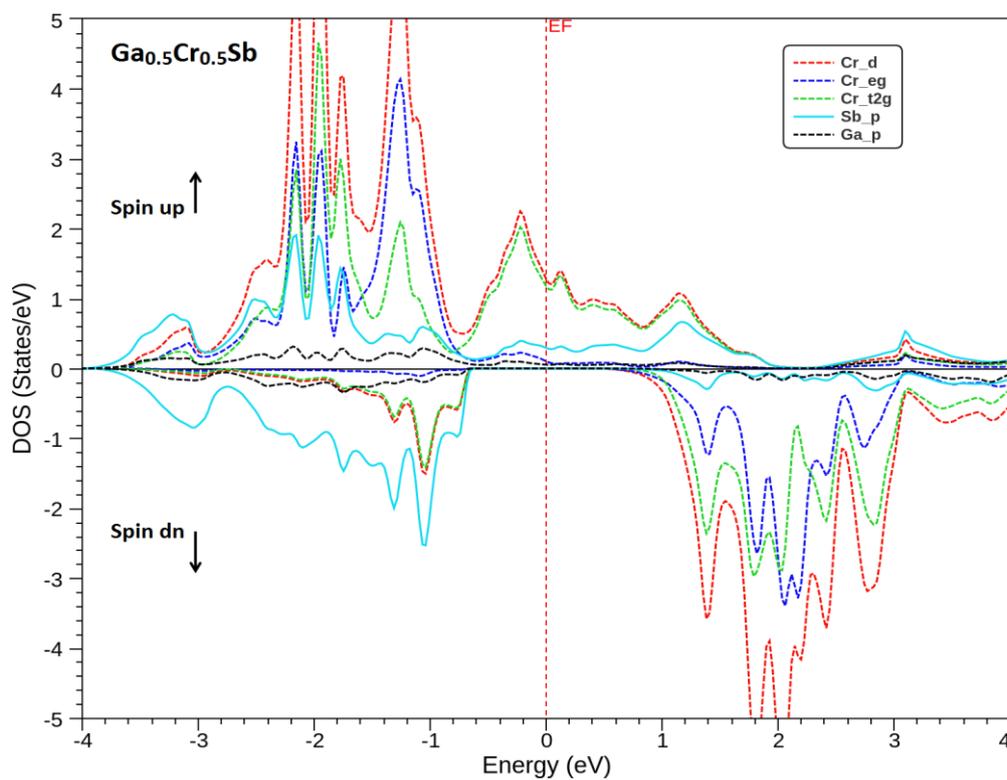


Figure III.11 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$.

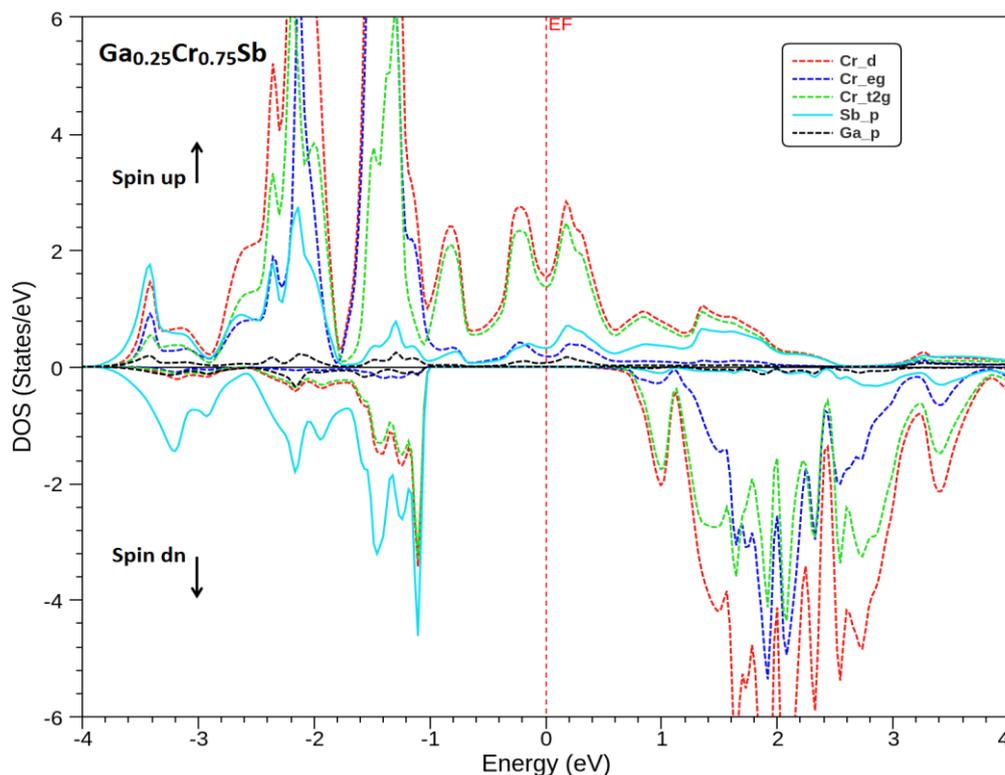


Figure III.12 : Densités d'états partielles polarisées en spin du composé $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

I.4. PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES $\text{GA}_{1-x}\text{CR}_x\text{SB}$:

I.4.1. MOMENTS MAGNETIQUES :

Les interactions magnétiques dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) s'expliquent par trois mécanismes d'échange distincts tels que le super-échange, qui correspond généralement au couplage antiferromagnétique, et le mécanisme du double échange de Zener et le mécanisme d'échange p-d de Zener, qui décrivent le couplage ferromagnétique [47-51]. Dans le mécanisme de double échange de Zener, deux ions magnétiques de métal de transition (MT) dans le matériau DMS se couplent directement via des électrons d'états d de spin identiques. Dans ce cas, les états d de MT sont partiellement remplis, qui sont localisés au niveau de Fermi et stabilisent l'arrangement d'état ferromagnétique [52, 53] associé au mécanisme de double échange [54].

Dans les composés étudiés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, le ferromagnétisme est causé par des états $3d$ partiellement remplis d'ions de Cr associé au mécanisme de double échange. Dans le matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, lorsque le site cationique Ga est remplacé par le Cr, chaque ion Cr^{+3} donne trois (3) électrons aux états liant, et donc les niveaux $3d$ -Cr sont partiellement occupés par trois (3) électrons. Par conséquent, un moment magnétique de $3 \mu_B$ par atome de Cr est formé pour le matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$, où μ_B représente le magnéton de Bohr.

L'étude des matériaux DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.125, 0.06$ et 0.03 de Cr a révélé un moment magnétique de $3 \mu_B$ par atome de Cr [55]. Y. Saeed *et al.*, [56] ont trouvé que les composés ternaires $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{P}$, $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$, et $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ révèlent un comportement demi-métallique ferromagnétique avec un moment magnétique entier total de $3 \mu_B$ par atome de Cr. C. Wang *et al.*, [18] ont trouvé un moment magnétique total de $4 \mu_B$ par atome de Mn pour les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , ce qui est attribué aux spins magnétiques non appariés de l'ion Mn. Ce moment magnétique reste constant lorsque le paramètre du réseau subit une variation comprise entre -5% et 25% [18].

D'autre part, les contraintes n'ont aucun effet sur les moments magnétiques totaux calculés de $3 \mu_B$ par atome de Cr et de $4 \mu_B$ par atome de Mn pour le GaSb substitué respectivement par Cr et Mn [51]. Le semi-conducteur AlN dopé au Cr de synthèse montre la propriété ferromagnétique à la température ambiante, ce qui peut élargir les applications de ce matériau dans le domaine de l'électronique de spin [57]. Les couches minces de GaSb avec quelques pourcents de Cr ont été développées par l'épitaxie par jets moléculaires. Selon une estimation approximative, on a estimé que le moment magnétique du Cr est d'environ $3 \mu_B$ [58].

Le caractère demi-métallique ferromagnétique a été caractérisé dans les composés GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP et InSb dopés aux atomes magnétiques V, Cr et Mn. Il a été prouvé que l'état ferromagnétique est plus stable que celui de l'antiferromagnétique et que les couplages d'échange sont suffisamment forts pour générer une température de Curie élevée, en particulier pour les composés dopés au Cr. Les composés GaAs, GaSb, InAs, InP et InSb dopés au Cr présentent un moment magnétique total de $3 \mu_B$ [59]. De plus, d'autres matériaux demi-métalliques ferromagnétiques ont été étudiés tels que InP [60], GaP [26] et AlAs [61] substitués par les atomes de Cr, ayant des moments magnétiques totaux de $3 \mu_B$ par atome de Cr.

Les moments magnétiques partiels et totaux calculés pour les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ sont présentés dans le **Tableau 2**. Chaque atome de Cr substitué fournit un moment magnétique de $3 \mu_B$. Par conséquent, la substitution d'un, deux et trois atomes donne lieu à des moments magnétiques de 3, 6 et $9 \mu_B$ pour les matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$, respectivement. Nos calculs montrent que les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ révèlent des moments magnétiques totaux entiers de $3 \mu_B$ par atome de Cr, ce qui concorde avec les

calculs théoriques et expérimentaux effectués sur le composé GaSb dopé au Cr [51, 58, 59] et avec les résultats théoriques des semi-conducteurs III-V dopés au Cr [26, 55-57, 59-61].

Le **Tableau 2** montre que chaque moment magnétique partiel de élément de Cr est réduit par rapport au moment magnétique total et que des moments magnétiques faibles sont induits sur les sites de Ga et Sb à cause de l'interaction $p-d$ entre les états délocalisés $p(\text{Sb})$ et les états localisés $d\text{-Cr}$ [62]. Les moments locaux des éléments de Cr et Ga sont positifs, mais ceux des atomes de Sb sont négatifs. Cela signifie que l'interaction magnétique entre Cr et Ga est ferromagnétique, tandis qu'elle est antiferromagnétique entre atomes (Cr, Ga) et l'élément de Sb.

Tableau III.3 :

Calculs des moments magnétiques totaux et partiels des atomes Cr, Ga, Sb et dans les sites interstitiels des composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

Moment magnétique par atome	$\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$	$\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$	$\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$
Atome 1 de Cr (en μ_B)	3.126	3.104	3.163
Atome 2 de Cr (en μ_B)	/	3.104	3.158
Atome 3 de Cr (en μ_B)	/	/	3.162
Atome 2 de Ga (en μ_B)	0.016	/	/
Atome 3 de Ga (en μ_B)	0.016	0.035	/
Atome 4 de Ga (en μ_B)	0.016	0.035	0.038
Atome 1 de Sb (en μ_B)	-0.091	-0.156	-0.232
Atome 2 de Sb (en μ_B)	-0.093	-0.156	-0.233
Atome 3 de Sb (en μ_B)	-0.093	-0.155	-0.232
Atome 4 de Sb (en μ_B)	-0.093	-0.155	-0.232
Interstitiel (en μ_B)	0.198	0.344	0.408
Total (en μ_B)	3	6	9

I.4.2. PARAMETRES D'ECHANGES MAGNETIQUES :

Les constantes d'échange $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ sont utilisées pour expliquer les interactions d'échange entre l'élément magnétique Cr et les états de conduction et de valence. Le paramètre $N_0\alpha$ correspond au couplage d'échange entre les bandes de conduction de type s et les états d de Cr, tandis que la constante $N_0\beta$ présente le couplage d'échange entre les bandes de valence de type p et les états d de Cr. Ces constantes d'échange sont calculées à l'aide de la théorie du champ moyen en utilisant les formules suivantes [63, 64]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (2)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (3)$$

où le $\langle s \rangle$ représente le demi-moment magnétique total par élément de Cr, et x est la concentration du chrome dopé dans le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. Les $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ représentent respectivement les différences des énergies des séparations (splittings) entre les bords des bandes de conduction et valence des spins minoritaires et majoritaires au point de haute symétrie Γ

Les résultats obtenus des constantes d'échanges et les différences des énergies sont présentés dans le **Tableau III.4**. Les types de couplages d'échange entre les états magnétiques $3d$ et les bandes de valence et de conduction sont expliqués par les signes des constantes $N_0\alpha$ et $N_0\beta$. Cependant, les matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ ont des paramètres $N_0\alpha$ négatifs, tandis que leurs constantes $N_0\beta$ sont positives, ce qui signifie que le couplage d'échange entre les états magnétiques d -Cr et les bandes de conduction et de valence est respectivement antiferromagnétique et ferromagnétique. En revanche, pour le composé $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$, le paramètre $N_0\alpha$ est positif et le $N_0\beta$ est négatif, suggérant un couplage d'échange ferromagnétique entre les états d -Cr et la bande de conduction et un couplage d'échange antiferromagnétique se produit entre la bande de valence et les états magnétiques d -Cr.

Tableau III.4

Calculs des différences des énergies des séparations entre les bords des bandes de conduction ΔE_c (eV) et de valence ΔE_v (eV), et les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des matériaux $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

Composé	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$	-0.46	0.79	-1.24	2.09
$\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$	-1.14	0.81	-1.52	1.08
$\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$	0.15	-0.38	0.13	-0.34

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133.
- [3] D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Springer Science & Business Media, 2006.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave and local orbitals program for calculating crystal properties. In: Vienna, K. (ed.) University of Technology, Schwarz, (2001).
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 235116.
- [6] A.D. Becke, E.R. Johnson, Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction: High-order dispersion coefficients, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006).
- [7] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 226401.
- [8] M. Sajjad, S. Manzoor, H. Zhang, N. Noor, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, The half-metallic ferromagnetism character in $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ (Y= Se and Te) alloys: an ab-initio study, *J. Magn. Magn. Mater.*, 379 (2015) 63-73.
- [9] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, F. Dahmane, Y. Mogulkoc, A. Tadjer, First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ (Z= S, Se and Te)($x= 0.25$), *Superlattices Microstruct.*, 88 (2015) 139-149.
- [10] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Effects of doping of calcium atom (s) on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenides-A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW methodology, *Solid State Sci.*, 71 (2017) 92-110.
- [11] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Tadjer, A. Sayede, Recent insights into electronic performance, magnetism and exchange splittings in the Cr-substituted CaO, *Front. Chem.*, 8 (2020) 526.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [13] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 8207-8215.
- [14] H.J.S. Ge, M. Ernzerhof, Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)], *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 219906.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188.
- [16] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. N. A. S.*, 30 (1944) 244-247.
- [17] A. Milnes, A. Polyakov, Gallium antimonide device related properties, *Solid-State Electron.*, 36 (1993) 803-818.
- [18] C. Wang, W. Wan, Y. Ge, Y.-H. Zhao, K. Zhang, Y. Liu, Electronic, magnetic, and optical properties of Mn-doped GaSb: A first-principles study, *Phys. B: Condens.*, 572 (2019) 225-229.
- [19] X.-l. Lin, C.-p. Niu, F.-c. Pan, H.-m. Chen, X.-m. Wang, The electronic structures and ferromagnetism of Fe-doped GaSb: The first-principle calculation study, *Phys. B: Condens.*, 521 (2017) 371-375.
- [20] A. Zerouali, A. Mokaddem, B. Doumi, F. Dahmane, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of Al _

- 1-x V_{1-x}Sb Al_{1-x}V_xSb, *Journal of Computational Electronics*, 15 (2016) 1255-1262.
- [21] J. Bai, J.-M. Raulot, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, The effects of alloying element Co on Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principles calculations, *Applied Physics Letters*, 98 (2011).
- [22] B. Doumi, M. Boutaleb, A. Mokaddem, D. Bensaid, A. Tadjer, A. Sayede, Investigation of the structural properties and the magneto-electronic performances in new Ba_{1-x}Cr_xS materials, *Optical and Quantum Electronics*, 54 (2022) 747.
- [23] M.S. Shur, *Handbook series on semiconductor parameters*, World Scientific, 1996.
- [24] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [25] K. Akroud, M.T. Kadri, H. Belkhir, K. Zanat, Study on the magnetic origin in p-type ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb: ab initio calculations, *Phys. Scr.*, 97 (2022) 095813.
- [26] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, M. Boutaleb, A. Tadjer, F. Dahmane, Half-metallic ferromagnetic property related to spintronic applications in 3 d (V, Cr, and Mn)-doped GaP DMSs, *J. Supercond. Novel Magn.*, 28 (2015) 3163-3172.
- [27] S. Kervan, N. Kervan, First-principles study on half-metallic ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductor (DMS) Al_{1-x}Mn_xP compounds, *J. Magn. Magn. Mater.*, 382 (2015) 63-70.
- [28] Y. Zhang, W. Liu, H. Niu, Half-metallic ferromagnetism in Cr-doped AlP—density functional calculations, *Solid State Commun.*, 145 (2008) 590-593.
- [29] E. Salmani, A. Benyoussef, H. Ez-Zahraouy, E. Saidi, Magnetic properties of Mn-doped GaN with defects: ab-initio calculations, *Chinese Physics B*, 20 (2011) 086601.
- [30] S. Syrotyuk, V. Shved, Electronic properties of AlN crystal doped with Cr, Mn and Fe, *arXiv preprint arXiv:1303.5544*, (2013).
- [31] P. Liang, Y. Liu, X.-H. Hu, L. Wang, Q.-m. Dong, X.-f. Jing, The half metallic property and electronic structure of the Ti doped AlP systems investigated by first principle, *J. Magn. Magn. Mater.*, 355 (2014) 295-299.
- [32] N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka, High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb, *Appl. Phys. Lett.*, 108 (2016).
- [33] K. Sriharsha, L.D. Anh, N.T. Tu, S. Goel, M. Tanaka, Magneto-optical spectra and the presence of an impurity band in p-type ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb with high Curie temperature, *APL Materials*, 7 (2019).
- [34] X. Lin, F. Pan, H. Chen, Z. Cao, The magnetic properties of Cr doped GaSb studied by the first-principles calculation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58 (2019) 083003.
- [35] J.-Y. You, B. Gu, S. Maekawa, G. Su, Microscopic mechanism of high-temperature ferromagnetism in Fe, Mn, and Cr-doped InSb, InAs, and GaSb magnetic semiconductors, *Phys. Rev. B*, 102 (2020) 094432.
- [36] S. Goel, L.D. Anh, S. Ohya, M. Tanaka, Ferromagnetic resonance and control of magnetic anisotropy by epitaxial strain in the ferromagnetic semiconductor (Ga_{0.8}Fe_{0.2}) Sb at room temperature, *Phys. Rev. B*, 99 (2019) 014431.
- [37] S. Goel, L.D. Anh, N.T. Tu, S. Ohya, M. Tanaka, In-plane to perpendicular magnetic anisotropy switching in heavily-Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga, Fe) Sb with high Curie temperature, *Physical Review Materials*, 3 (2019) 084417.
- [38] K. Takiguchi, L.D. Anh, T. Chiba, T. Koyama, D. Chiba, M. Tanaka, Giant gate-controlled proximity magnetoresistance in semiconductor-based ferromagnetic–non-magnetic bilayers, *NatPh*, 15 (2019) 1134-1139.

- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [40] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds-A theoretical investigation using DFT based FP-LAPW approach, *Mater. Chem. Phys.*, 199 (2017) 295-312.
- [41] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, L. Zhu, Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study, *Solid State Commun.*, 133 (2005) 301-304.
- [42] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, J. Jiang, Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 174442.
- [43] Y. Wang, H. Yin, R. Cao, F. Zahid, Y. Zhu, L. Liu, J. Wang, H. Guo, Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 235203.
- [44] J. Lee, A. Seko, K. Shitara, K. Nakayama, I. Tanaka, Prediction model of band gap for inorganic compounds by combination of density functional theory calculations and machine learning techniques, *Phys. Rev. B*, 93 (2016) 115104.
- [45] F. Tran, J. Doumont, L. Kalantari, A.W. Huran, M.A. Marques, P. Blaha, Semilocal exchange-correlation potentials for solid-state calculations: Current status and future directions, *J. Appl. Phys.*, 126 (2019).
- [46] A. Bourega, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, A. Tadjer, Electronic structures and magnetic performance related to spintronics of Sr_{0.875}Ti_{0.125}S, *OQE*, 51 (2019) 385.
- [47] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. Dinh, First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, *Rev. Mod. Phys.*, 82 (2010) 1633-1690.
- [48] J.B. Goodenough, Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M (II)] Mn O₃, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 564.
- [49] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 403.
- [50] C. Zener, Interaction between the d shells in the transition metals, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 440.
- [51] F.-c. Pan, X.-l. Lin, X.-m. Wang, Effects of strains on electronic and magnetic properties in V-, Cr-and Mn-doped GaSb, *The European Physical Journal B*, 95 (2022) 79.
- [52] K. Sato, P. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, Ab initio materials design and Curie temperature of GaN-based ferromagnetic semiconductors, *physica status solidi (c)*, (2003) 2855-2859.
- [53] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. Dederichs, Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first-principles in mean field approximation, *JSup*, 16 (2003) 31-35.
- [54] H. Akai, Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn) As, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 3002.
- [55] H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, Emergence of half metallicity in Cr-doped GaP dilute magnetic semiconductor compound within solubility limit, *J. Alloys Compd.*, 536 (2012) 214-218.
- [56] Y. Saeed, A. Shaukat, S. Nazir, N. Ikram, A.H. Reshak, First principles calculations of electronic structure and magnetic properties of Cr-based magnetic semiconductors Al_{1-x}Cr_xX (X= N, P, As, Sb), *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 242-249.

-
- [57] S. Yang, A. Pakhomov, S. Hung, C. Wong, Room-temperature magnetism in Cr-doped AlN semiconductor films, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 2418-2420.
- [58] E. Abe, K. Sato, F. Matsukura, J. Zhao, Y. Ohno, H. Ohno, Molecular beam epitaxy and properties of Cr-doped GaSb, *JSup*, 17 (2004) 349-352.
- [59] B. Sanyal, L. Bergqvist, O. Eriksson, Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 054417.
- [60] M. Boutaleb, A. Tadjer, B. Doumi, A. Djedid, A. Yakoubi, F. Dahmane, B. Abbar, First-principle investigations of structural, electronic, and half-metallic ferromagnetic properties in $\text{In}_{1-x}\text{TM}_x\text{P}$ (TM= Cr, Mn), *J. Supercond. Novel Magn.*, 27 (2014) 1603-1614.
- [61] M. Boutaleb, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, A. Tadjer, The doping effect on ferromagnetic arrangement and electronic structure of cubic AlAs with low concentration of 3d (V, Cr, and Mn) impurities, *J. Supercond. Novel Magn.*, 31 (2018) 2157-2163.
- [62] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc, Ferromagnetism of ZnO and GaN: a review, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 16 (2005) 555-597.
- [63] H. Raebiger, A. Ayuela, R. Nieminen, Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) L457.
- [64] S. Sanvito, P. Ordejón, N.A. Hill, First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, *Physical Review B*, 63 (2001) 165206.

Conclusion

CONCLUSION :

Dans ce travail, nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques des matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ substitués par les éléments magnétiques de chrome (Cr) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 en utilisant les calculs de premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW. Les propriétés structurales ont été calculées par l'approximation GGA-WC, tandis que potentiel TB-mBJ a été utilisé pour déterminer les structures électroniques et ses gaps, les moments magnétiques et couplages d'échanges magnétiques.

Les valeurs des paramètres structuraux calculées avec l'approximation GGA-WC concordent avec les calculs théoriques et les données expérimentales. Nous avons constaté que le paramètre de maille pour les composés dopés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ diminue à mesure que la composition de l'atome de Cr dopé augmente. Cette déviation décroissante du paramètre de réseau en fonction de la composition (x) de l'élément Cr substitué au site cationique Ga est due à la différence des valeurs des rayons ioniques des éléments de Cr et Ga. La réduction de la constante de réseau conduit à une augmentation inévitable de la valeur du module de compressibilité du matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ en fonction de l'augmentation de la concentration (x) de Cr.

Les calculs des structures électroniques à l'aide du potentiel TB-mBJ donnent de bons résultats pour les valeurs de bandes interdites par rapport aux autres calculs obtenus par les approximations LDA et GGA. Le gap direct du semi-conducteur GaSb est en bon accord avec ceux obtenus par les potentiels TB-mBJ et HSE06, et il est meilleur que ceux obtenus par l'approximation GGA-PBE. Les matériaux $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ montrent des moments magnétiques entiers de $3 \mu_B$ par atome de Cr, qui confirment le caractère demi-métallique dans ces composés. Les composés $\text{Ga}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, et $\text{Ga}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$ présentent respectivement des gaps demi-métalliques de 0.583, 0.429, et 0.167 eV, ainsi que des polarisations en spin de 100%. Par conséquent, les composés $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ sont des candidats attrayants pour les applications spintroniques des semi-conducteurs magnétiques.