

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mme AICHE Amina

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Simulation en physique des matériaux

Intitulée

Etude ab initio des propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du CaS , dopé aux 3d-(V, Cr, Co) pour applications à l'électronique de spin

Soutenue le 15 Novembre 2020

Devant le jury composé de :

Président : YAKOUBI Abdelkader Professeur, U. SBA

Examineurs : ABBAR Boucif Professeur, U. SBA
MOKKADEM Alle Professeur, C.U. El Bayadh
BOUTALEB Miloud MCA , U. Saida

Directeur de thèse : TADJER Abdelkader Professeur, U. SBA

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

A l'occasion de la présentation de cette thèse, je remercie en tout premier lieu ALLAH, tout puissant, pour m'avoir accordé la force et la volonté pour achever ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur TADJER Abdelkader, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour m'avoir proposé le sujet de ce travail de recherche, pour sa grande disponibilité, pour ses qualités humaines et scientifiques, pour ses encouragements, pour sa rigueur, pour ses précieux conseils et pour les connaissances scientifiques qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de mener à terme et dans les meilleures conditions la présente thèse.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur YAKOUBI Abdelkader, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

J'exprime également mes sincères remerciements à Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, à Monsieur MOKKADEM Allel, Professeur au Centre Universitaire Nour Bachir de El Bayadh et à Monsieur BOUTALEB Miloud, Maître de Conférences A à l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je tiens à saluer courtoisement Monsieur le Professeur KHACHAI Houari de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès et Monsieur le Docteur DOUMI Bendouma de l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à Monsieur MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed, Maître de Conférences A à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès pour sa disponibilité, ses conseils, ses éclaircissements, sa rigueur, ses encouragements, ses remarques très pertinentes et ses connaissances scientifiques qui m'ont beaucoup aidé pour mener ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à mon mari et à ma petite fille avec lesquels j'ai partagé beaucoup d'émotion et de joie, pour les sacrifices qu'ils ont consentis et pour leur soutien constant dans les moments difficiles.

Je remercie l'ensemble des mes enseignants du département de physique de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès.

Enfin, un très grand Merci à mes parents, à ma famille, à ma belle famille, à toutes mes amies et à toutes les personnes qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années d'études et je leur présente ici l'expression de ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle.

Dédicace

A mon cher grand père

A mes chers parents

A mon très cher époux Ahmed

A mon petit ange Inès

A mes chers frères et sœurs

A ma belle-famille

A toutes mes chères amies

Je dédie ce modeste travail

Résumé

Nous avons effectué des calculs de premier-principe afin d'étudier la structure électronique et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ et Co) dans la structure rocksalt du NaCl à des concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) de la théorie fonctionnelle de la densité avec l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (WC-GGA) et le potentiel de Tran Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) pour l'estimation de l'énergie d'échange et de corrélation tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Des caractéristiques telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivée, les structures de bandes en spin polarisé, les densités d'états électroniques totales et locales ou partielles et les propriétés magnétiques ont été calculées. La structure électronique montre que les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à toutes les concentrations étudiées et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ dilué avec $x = 0.0625$ sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin complète de 100%. Les moments magnétiques totaux calculés pour $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ montrent la même valeur entière de $3 \mu_B$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ présentent un moment magnétique total de $4 \mu_B$, ce qui confirme le comportement demi-métallique ferromagnétique de ces composés. Nous avons également calculé les valeurs du splitting de spin des bandes de valence et de conduction et les constantes d'échange. Nous avons constaté que l'état ferromagnétique est stabilisé par l'échange p-d associé au mécanisme du double-échange.

Les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ et Co) dilués s'avèrent être de nouveaux candidats prometteurs pour les applications dans les domaines de la spintronique.

Mots-clés : Premier-principe, Théorie de fonctionnelle de la densité, Semi-conducteurs magnétiques dilués, ferromagnétisme demi-métallique, spintronique.

Abstract

We performed first principles calculations in order to study the electronic structure and the half metallic ferromagnetic properties of diluted semiconducting compounds $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM =V, Cr and Co) in the rocksalt structure of NaCl at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 using the full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) approach of the density functional theory with the Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) and the Tran Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential for estimation of the exchange and correlation energy as implemented in the Wien2k code.

Features such as lattice constant, bulk modulus and its first derivative, spin-polarized band structures, total and local or partial electronic densities of states and magnetic properties have been computed. The electronic structure show that $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ compounds at all the studied concentrations and the diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ with $x = 0.0625$ are half metallic ferromagnets with a complete spin polarization of 100%. The calculated total magnetic moments for $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ show the same integer value of $3 \mu_B$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ exhibit a total magnetic moment of $4 \mu_B$, which confirm the half-metallic ferromagnetic behavior of these compounds. We also calculated the values of the band edge spin splitting of the valence and conduction bands and the exchange constants. We have found that the ferromagnetic state is stabilized by the p-d exchange associated with the double-exchange mechanism.

The diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr et Co) compounds are found to be new promising candidates for applications in spintronic fields.

Keywords : First principles, Density functional theory, Diluted magnetic semiconductors, halfmetallic ferromagnetism, spintronics.

ملخص

قنا بإجراء حسابات من المبادئ الأولية من أجل دراسة البنية الإلكترونية والخصائص النصف المعدنية المغناطيسية للمركبات شبه الموصلة المخففة $Ca_{1-x}TM_xS$ ($TM = V, Cr, Co$) ذات البنية البلورية للملح الصخري $NaCl$ بالتركيزات $x = 0.062, 0.125$ و 0.25 باستعمال مقارنة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ذات الكون الكامل (FP-LAPW) لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ضمن تقريب التدرج المعمم لوو و كوهين Wu-Cohen (WC- GGA) و كيون باك-جونسون المعدل من طرف تران و بلاها Tran Blaha modified Becke Johnson (TBmBJ) لتقدير طاقة التبادل والارتباط المدججة في برنامج Wien2k.

وقد تم حساب ميزات فيزيائية مثل ثابت الشبكة البلورية ، معامل القابلية للانضغاط و مشتقته الأولى ، بنية النطاق الإلكتروني مستقطبة اللف المغزلي (السبين)، كثافات الحالات الإلكترونية الكلية و الموضعية أو الجزئية والخصائص المغناطيسية. تظهر البنية الإلكترونية أن المركبات $Ca_{1-x}V_xS$ و $Ca_{1-x}Cr_xS$ بجميع التركيزات المدروسة و $Ca_{1-x}Co_xS$ المخفف مع $x = 0.0625$ هي مركبات نصف معدنية فيرومغناطيسية مع استقطاب كامل لل دوران المغزلي بنسبة 100%. تظهر العزوم المغناطيسية الإجمالية المحسوبة ل $Ca_{1-x}Co_xS$ و $Ca_{1-x}V_xS$ نفس القيمة الصحيحة $3\mu_B$ بينما المركب $Ca_{1-x}Cr_xS$ يبرز عزماً مغناطيسياً بقيمة $4\mu_B$ والتي تؤكد السلوك نصف المعدني الفيرومغناطيسي لهذه المركبات. قنا أيضاً بحساب قيم انقسام نطاقات التكافؤ والتوصيل وثوابت التبادل $N_0\alpha$ و $N_0\beta$. كما وجدنا أن الحالة الفيرومغناطيسية تستقر من خلال التبادل $p-d$ المرتبط بآلية التبادل المزدوج.

المركبات المخففة $Ca_{1-x}TM_xS$ ($TM = V, Cr, Co$) تبدو أنها مرشحات جديدة و واعدة للتطبيقات في ميادين السبينترونيك.

الكلمات المفتاحية: المبدأ الأول ، نظرية الكثافة الوظيفية ، أشباه الموصلات المغناطيسية المخففة ، الفيرومغناطيسية شبه المعدنية ، السبينترونيك.

Table des matières

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iv
Abstarct	v
Résumé en arabe	vi
Table des matières	x
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
1 Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués	7
1.1 L'électronique de spin ou spintronique	7
1.1.1 Introduction	7
1.1.2 Principe de la spintronique	7
1.1.3 La magnétorésistance géante (GMR)	8
1.1.4 La magnétorésistance tunnel (TMR)	10
1.2 La polarisation en spin	12
1.3 Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques	13
1.3.1 Définition	13
1.3.2 Quelques exemples de demi-métaux ferromagnétiques	14

1.3.3	L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin	14
1.4	Les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS)	16
1.4.1	Définition	16
1.4.2	Familles de semi-conducteurs magnétiques	17
1.4.2.1	Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique	18
1.4.2.2	Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments ma- gnétiques sont répartis d'une manière aléatoire	18
1.4.3	Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI .	19
1.5	Les interactions magnétiques	19
1.5.1	Définitions	19
1.5.2	Interaction entre porteurs localisés et délocalisés	20
1.5.3	Interactions entre ions magnétiques	21
1.5.3.1	Le super-échange	21
1.5.3.2	Le double échange	21
1.5.3.3	Le mécanisme RKKY	23
1.6	La théorie du champ cristallin	24
1.6.1	Définition	24
1.6.2	Complexes octaédriques	24
1.6.3	Complexes tétraédriques	24
1.7	État de l'art sur les DMS à base des semiconducteurs II-VI	26
	Références bibliographiques	27
2	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	31
2.1	Introduction	31
2.2	L'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps	31
2.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	33
2.4	Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock	34
2.5	La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	35
2.5.1	Introduction	35
2.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
2.5.3	La méthode de Kohn et Sham	38
2.5.4	Le traitement du terme d'échange et de corrélation	40

2.5.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	41
2.5.4.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	42
2.5.5	La résolution des équations de Kohn et Sham	43
2.6	L'implémentation de la DFT	44
	Références bibliographiques	46
3	La méthode de calcul FP-LAPW	48
3.1	La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	48
3.2	La méthode APW (Augmented Plane Wave)	49
3.3	La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)	51
3.4	L'amélioration de la méthode LAPW :	53
3.4.1	Les fenêtres d'énergie multiple	53
3.4.2	L'utilisation d'un développement en orbitales locales	54
3.4.2.1	La méthode LAPW plus les orbitales locales (LAPW+LO)	54
3.4.2.2	La méthode APW+lo	55
3.5	Le code Wien2k	55
3.5.1	Introduction	55
3.5.2	Étapes à suivre pour faire précéder les simulations à l'aide de WIEN2k	58
	Références bibliographiques	59
4	Résultats et discussions	60
4.1	Étude du semi-conducteur hôte CaS	60
4.1.1	Détails de calcul	60
4.1.2	Propriétés structurales	62
4.1.3	Propriétés électroniques	64
4.1.3.1	Structure de bandes d'énergie	64
4.1.3.2	Densités d'états électroniques (DOS)	66
4.2	Étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	68
4.2.1	Méthode	68
4.2.2	Propriétés structurales des DMS	69
4.2.3	Propriétés électroniques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V, Cr et Co)	75

4.2.3.1	Structures de bandes électroniques	75
4.2.3.2	Densités d'états électroniques (DOS)	86
4.2.4	Propriétés magnétiques	92
4.2.4.1	Moments magnétiques	92
4.2.4.2	Constantes d'échange	95
	Références bibliographiques	98
	Conclusion générale	101

Table des figures

1.1	a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert(1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80 %. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.	9
1.2	Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (JTM).	11
1.3	Schéma d'une MRAM construite à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.	12
1.4	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin pour : a. un métal non ferromagnétique, b. un matériau ferromagnétique, et c. un matériau demi-métallique.	13
1.5	Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 % et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.	15
1.6	(a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.	17
1.7	Différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge.	20
1.8	Représentation schématique du double échange de Zener. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{+3} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{+4}	22

1.9	Températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5 % de Mn de charge 2+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Dietl et al.[40]).	23
1.10	Représentation schématique des cinq orbitales d : e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}).	25
1.11	Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d : a) champ tétraédrique, b) champ octaédrique	25
2.1	Le processus de la n-ième itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.	40
2.2	Les principales implémentations de la DFT.	45
3.1	Partition de l'espace selon la méthode APW en zone Muffin-Tin et en zone interstitielle.	49
3.2	Les fenêtres d'énergies multiples.	54
3.3	Organisation des programmes dans Wien2k.	57
4.1	La structure cristallographique rocksalt (B1) de composé CaS.	62
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CaS calculée par l'approximation GGA-WC.	63
4.3	Structures de bandes du composé CaS obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	65
4.4	Densités d'états électroniques totale et partielle du CaS dans la phase rocksalt obtenues par la TBmBJ-WC.	67
4.5	Représentation schématique des structures cristallographiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec $\text{TM}=\text{V}, \text{Cr}$ et Co : (a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{S}$ ($1 \times 2 \times 2$) supercellule de 32 atomes pour $x = 0.0625$. (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{TM}_{0.125}\text{S}$ ($1 \times 1 \times 2$) supercellule de 16 atomes pour $x = 0.125$. (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{S}$ ($1 \times 1 \times 1$) supercellule de 8 atomes pour $x = 0.25$	69
4.6	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25	70
4.7	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25	71
4.8	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25	72

4.9	Comparaison entre la loi de Vegard et la constante du réseau calculée en ajustant l'équation de Murnaghan de : (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ pour les concentrations $x = 0.0625, 0.125, 0.25$	74
4.10	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	78
4.11	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	79
4.12	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	80
4.13	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	81
4.14	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	82
4.15	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	83
4.16	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	84
4.17	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	85
4.18	Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.	86
4.19	Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour :(a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	88
4.20	Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour :(a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	89
4.21	Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour :(a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.	90
4.22	Ion de métal de transition TM^{2+} dans un site octaédrique ($\text{TM}^{2+} = \text{V}^{2+}$, Cr^{2+} et Co^{2+} .)	94
4.23	Ions V^{2+} , Cr^{2+} et Co^{2+} libres et dans un champ octaédrique.	95

Liste des tableaux

4.1	Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' du CaS à l'équilibre.	63
4.2	Valeurs de l'énergie du gap du CaS.	66
4.3	Paramètre de réseau a_0 (Å) , module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec différentes concentrations $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.25 de V, Cr et Co.	73
4.4	Les gaps demi-métalliques ferromagnétiques E_{HMF} (eV) et les gaps demi-métalliques G_{HM} (eV) pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V et Cr) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et s $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$	77
4.5	Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V,Cr et Co) pour différentes concentrations $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.25 de V, Cr et Co.	93
4.6	Les splitting de spin des bandes de conduction et de valence c et v et les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$	96

Introduction générale

Le terme spintronique, conçu en 1996 et devenu très populaire depuis dans le domaine de la recherche de matériaux pour les dispositifs électroniques, fait référence à l'intégration du spin de l'électron, en plus de sa charge électronique, dans les semi-conducteurs pour une application technologique dans les nouveaux domaines émergents du filtrage de spin, du traitement numérique des données et du stockage d'informations [1].

Les deux effets principaux de la spintronique étudiés jusqu'à présent sont la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecture des disques durs actuels sont à base de TMR. Cet effet est également exploité dans des Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM).

La mise en évidence expérimentale en 1988 par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grünberg en Allemagne d'un transport électrique dépendant du spin dans des multicouches Fe/Cr a conduit à un bouleversement technologique important dans le domaine de la microélectronique et a été le point de départ d'une nouvelle discipline de la physique de l'état solide : l'électronique de spin ou spintronique. Cette découverte a valu le prix Nobel de physique à Albert Fert et Peter Grünberg qui leur a été attribué le 9 octobre 2007. En effet, l'utilisation d'un nouveau degré de liberté qui est fourni par le spin en plus de la charge de l'électron a permis à de nouveaux dispositifs de voir le jour dans le domaine du transport et du traitement de l'information et d'envisager une diminution de la consommation en énergie et une amélioration des performances des dispositifs électroniques.

Comparé aux semi-conducteurs conventionnels, les composés demi-métalliques ferromagnétiques (DMF) sont une classe de matériaux présentant un comportement métallique pour un type d'orientation de spin et un comportement semi-conducteur ou isolant pour l'autre, offrant ainsi une possibilité de polarisation en spin complète de 100 % au niveau de Fermi. Dans ces composés, la conductivité se produit à travers un seul canal de spin, qui en fait de ces matériaux des candidats prometteurs pour des applications technologiques dans le domaine de la spintronique [2].

Le concept du ferromagnétisme demi-métallique a été mis en évidence en 1983 par de Groot et al. [3] qui l'ont prédit pour les demi-heusler NiMnSb et PtMnSb. Depuis, plusieurs composés ont été étudiés expérimentalement et théoriquement et ont été proposés comme des composés ferromagnétiques demi-métalliques ou HMF (de l'anglais Half Metallic Ferromagnets) tels que des alliages heusler et demi-heusler [4,5], des nitrures de terres rares [6], des oxydes de métaux de transition [7], leurs pnictides [8] et leurs chalcogénures [9], et certains semi-conducteurs magnétiques dilués DMS (semi-conducteurs dopés avec des atomes de métaux de transition ou des éléments de terres rares) [10-38].

Au cours de la dernière décennie, les recherches se sont focalisées sur le dopage par des éléments métaux de transition (3d) de composés semi-conducteur III-V et II-VI pour obtenir des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS de l'anglais Diluted Magnetic Semiconductors) demi-métalliques ferromagnétiques qui ont été considérés comme les principaux candidats pour l'utilisation en spintronique. Ceci est principalement dû à leur combinaison des propriétés de transport magnétique et semi-conducteur, leur grande température de Curie par rapport à la température ambiante [39], leur caractère demi-métallique et la relative facilité avec laquelle ces matériaux peuvent être élaborés à la suite du développement technique des méthodes de croissance épitaxiales, notamment l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), qui a donné aux scientifiques l'opportunité de synthétiser de nouveaux composés bien structurés avec des compositions contrôlées. De plus, plusieurs études ont montré que le dopage de ces composés binaires avec des métaux de transition (3d) produit un mécanisme de ferromagnétisme résultant à la fois du double échange et de l'important échange p-d [40].

L'objet de ce travail de thèse consiste à étudier et à prédire les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base de CaS dans la structure rocksalt dopé aux métaux de transition (3d), à savoir le vanadium (V), le chrome (Cr) et le cobalt (Co) via l'une des méthodes de premier principe ou *ab initio* qui sont très utilisées et qui forment un outil puissant pour la prédiction et pour l'étude des différentes propriétés physiques des matériaux.

Parmi les méthodes *ab initio*, nous avons utilisé celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW pour Full Potential Augmented Linearized Plane Waves) qui est une méthode dite tous électrons (all electrons) dans son implémentation Wien2K [41] et qui reste l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn 1964 [42] et Kohn et Sham 1965 [43].

Les travaux que nous développerons dans le cadre du présent manuscrit se présentent comme suit :

L'introduction générale permet de cadrer ce travail en le reliant au contexte général de la recherche scientifique effectuée dans le domaine d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués à base des II-VI dopés aux éléments de transition (3d) et plus particulièrement les composés demi-métalliques ferromagnétiques et leurs applications dans les dispositifs de la spintronique.

Le premier chapitre présente le principe de la spintronique et une introduction aux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) avec une attention particulière au ferromagnétisme demi-métallique dans ces matériaux. Puis, des indications sur l'état de l'art des recherches menées sur les DMSs à base de semi-conducteurs II-VI, sont proposées pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de notre travail de recherche.

Le deuxième chapitre comporte un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) sur laquelle sont basées les méthodes de calcul de la structure électronique dites « de premier principe » ou « ab-initio ». Le concept DFT sera passé en revue à travers son développement historique en mettant en exergue les méthodes les plus efficaces permettant la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N corps.

Le troisième chapitre a pour objet la présentation de la méthode de calcul basée sur la DFT à laquelle nous avons fait appel dans cette thèse, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Le quatrième chapitre décrit les détails des calculs et présente les résultats obtenus concernant sur les propriétés structurales et électroniques du composé CaS et sur les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ où $\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ et Co à différentes concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 .

En dernier lieu, nous terminons cette thèse par une conclusion qui comportera une synthèse générale des travaux de recherche que nous avons menés et qui récapitulera l'essentiel des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] S. Krishnamoorthy, *Nanomaterials : A guide to fabrication and Applications*, (CRC Press, Taylor and Francis Group, New York 2015).
- [2] G. A. Prinz, *Science* 282, 1660 (1998).
- [3] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [4] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [5] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser and H. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 88, 032503 (2006).
- [6] C. G. Duan, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. S. Jaswal and E.Y. Tsymbal, *J. Phys. : Condens. Matter* 19, 315220 (2007).
- [7] V. Srivastava, M. Rajagopalan and S. P. Sanyal, *Eur.Phys. J. B* 61, 131 (2008).
- [8] I. Galanakis and Ph. Mavropoulos, *Phys. Rev. B.* 67,104417 (2003).
- [9] Ph. Mavropoulos and I. Galanakis, *J. Phys. : Condens. Matter* 19, 315221 (2007).
- [10] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, D. Mesri and H.Aourag, *J. Supercond. Novel Magn.* 26, 515 (2013).
- [11] F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi and H. Aourag, *J. Supercond. Novel Magn.* 27, 2647 (2014).
- [12] M. Boutaleb, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Supercond. Novel Magn.* 31, 2157 (2018).
- [13] J. Hong and R. Q. Wu, *J. Appl. Phys.* 97, 063911(2005).
- [14] Z. Z. Wan, X. L. Wan, J. P. Liu and Q. B. Wang, *J. Supercond. Novel Magn.* 27, 1945 (2014).
- [15] J. Singh, S. Kumar and N. K. Verma, *Mater. Sci.Semicond. Process.* 26, 1 (2014).
- [16] Ch. Bourouis and A. Meddour, *J. Magn. Mater.* 324, 1040 (2012).
- [17] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S.Tatarenko, T. Dietl, , Y. Merle d'Aubigne, *Phys. Rev.Lett.* 79, 511 (1997).
- [18] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S.Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, *Phys. Rev. B* 63, 085201 (2001).
- [19] M. H. Gous, A. Meddour and C. Bourouis, *J. Supercond. Novel Magn.* 29, 2849 (2016).
- [20] H. Yahy and A. Meddour, *J. Magn. Mater.* 401, 116 (2016).

- [21] L. Feng, X. Feng, M.G. Zhao, J. F. Hu, Y. Li, Y. X.Lu and W. X. Zhang, *Comput. Condens. Matter* 5, 14 (2015).
- [22] N. A. Noor, S. Ali and A. Shaukat, *J. Phys. Chem.Solids* 72 (6), 836 (2011).
- [23] S. M. Alay-e-Abbas, K. M. Wong, N. A. Noor,A. Shaukat and Y. Lei, *Solid State Sci.* 14 (10), 1525 (2012).
- [24] M. Sajjad, H. X. Zhang, N.A. Noor, S. M. Alaye-Abbas, M. Younas, M. Abid and A. Shaukat, *J.Supercond. Novel Magn.* 27, 2327 (2014).
- [25] Q. Mahmood, M. Hassan and N. A. Noor, *J. Phys. :Condens. Matter* 28, 506001(2016)
- [26] M. Hassan, N. A. Noor, Q. Mahmood and B. Amin,*Curr. Appl Phys.* 16 (11), 1473 (2016).
- [27] Z. Abdelli, A. Meddour, C. Bourouis and M. H.Gous, *J. Electron. Mater.* 48, 3794 (2019).
- [28] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc,A. Sayede and A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* 47, 449 (2017).
- [29] H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J.P. Araajo, A. Tadjer and M. Elkeurti, *J. Supercond. Novel Magn.* 32, 1781 (2019).
- [30] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti,A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane, *J. Supercond. Novel Magn.* 30, 917 (2017).
- [31] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berberand A. Boudali, *J. Supercond. Novel Magn.* 32, 2185 (2019).
- [32] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti,A. Sayede, A. Tadjer and J. P. Araajo, *J. Comput. Electron.* 17, 909 (2018).
- [33] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayedeand A. Tadjer, *RSC Adv.* 112, 92328 (2015).
- [34] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi,M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer andM. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015).
- [35] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, *J.Electron. Mater.* 48, 3276 (2019).
- [36] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, *J. Supercond. NovelMagn.* 32, 2155 (2019).
- [37] M. Obeid, H. R. Jappor, S. J. Edrees, M. M. Shukur, R. Khenata and Y. Mogulkoc, *J. Mol. Graphics Modell.* 89, 22 (2019).
- [38] H. Choutri, M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E. Ugun and H. Y. Ocak, *Mater. Chem. Phys.* 148, 1000 (2014).

- [39] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A.Y.Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science* 294, 1488(2001).
- [40] P. M. Krstajic, F. M. Peeters, V. A. Ivanov, V. Fleurov and K. Kikoin, *Phys. Rev. B* 70, 195215 (2004).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2010)
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)

Chapitre 1

Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués

1.1 L'électronique de spin ou spintronique

1.1.1 Introduction

L'électronique exploite la charge électrique de l'électron. En général, les dispositifs basés sur l'électronique sont volatiles : une fois l'alimentation coupée, l'information sur l'état dans lequel se trouve le dispositif disparaît. Le magnétisme lui, utilise le spin de l'électron pour réaliser des dispositifs tels que les mémoires magnétiques qui sont non volatiles. L'électronique de spin ou spintronique est la combinaison de l'électronique et du magnétisme. Elle exploite à la fois la charge électrique et le spin de l'électron pour réaliser de nouvelles fonctions. Le couplage entre la charge et le spin se produit par des effets quantiques. Cette nouvelle branche de la physique est apparue à la fin des années 80 avec la découverte de la Magnéto- Résistance Géante (GMR) par les professeurs Albert Fert et Peter Grünberg qui ont reçu le Prix Nobel de Physique en 2007.

1.1.2 Principe de la spintronique

Le moment magnétique des matériaux ferromagnétiques interagit avec le spin des électrons. Celui-ci s'aligne parallèlement (spins majoritaires) ou antiparallèlement (spins minoritaires) à ce moment magnétique. Cette interaction induit un décalage en énergie qui se traduit par une diminution de l'énergie des électrons de spin majoritaire et une augmentation de l'énergie des électrons de spin minoritaire. L'asymétrie des densités d'état au niveau de Fermi entre les électrons de spin majoritaire et minoritaire provoque des phénomènes de conduction dépendante du spin à l'origine des deux effets majeurs de

l'électronique de spin : la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel (TMR).

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [1], et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud-Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de Recherche de Jülich en Allemagne [2, 3]. Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales. Les débouchés industriels ne se sont pas fait attendre. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications. On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory). Celles-ci ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs

1.1.3 La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante est un premier exemple de l'effet spintronique. En effet, la découverte en 1988 de la magnétorésistance géante (GMR : Giant Magnetic Resistance) par les équipes d'Albert Fert en France [2] et de Peter Grünberg en Allemagne [3] a conduit à un bouleversement technologique important dans le domaine de la microélectronique. Ces auteurs ont mis en évidence l'effet caractéristique du degré de liberté de spin observé dans des multicouches composées d'une alternance de couches ultrafines de fer et de chrome dans lesquelles, ils ont observé un changement de résistance bien plus important

que dans les conducteurs classiques (figure 1.1.b). Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007 [4-6].

En absence du champ magnétique, les couches de fer et de chrome sont en état antiparallèle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Ainsi, la résistance de multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. De ce fait, une meilleure conduction, à travers les couches ferromagnétiques, est obtenue par les électrons d'une direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire (figure 1.1.c).

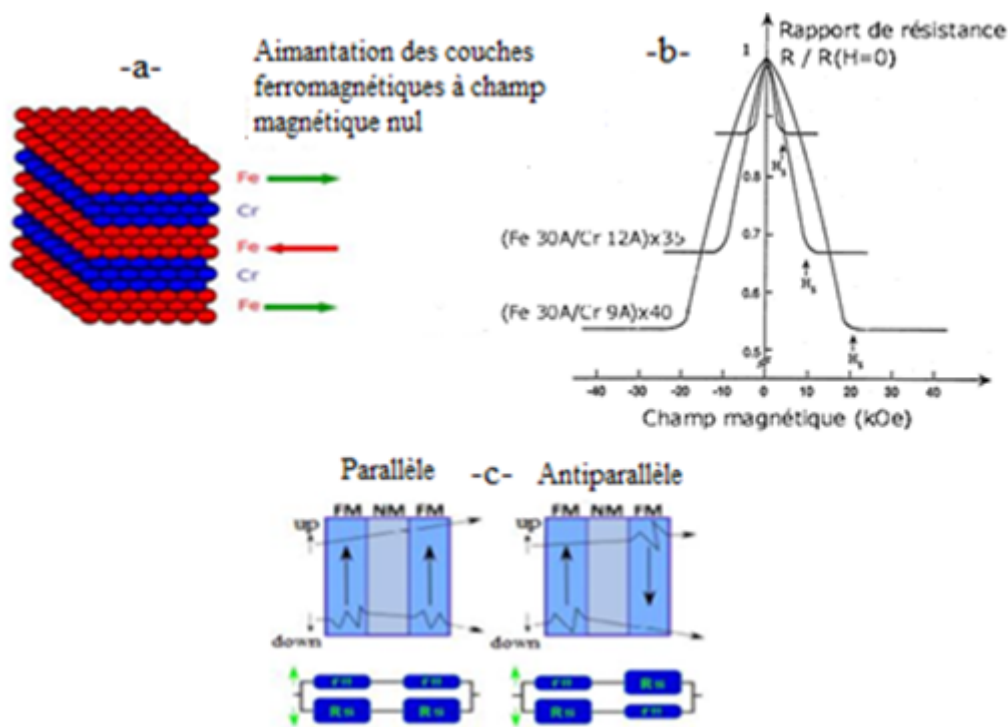


Figure 1.1 – a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert(1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80 %. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.

Quand le moment magnétique de toutes les couches est parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. Inversement, dans la configuration antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance

est plus importante. Suite à ces circuits de résistances équivalentes, on peut obtenir la résistance totale du système dans des orientations parallèles et antiparallèles ainsi que le rapport GMR :

$$R_P = \frac{2R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}}{r_{\uparrow\uparrow} + R_{\uparrow\downarrow}} \quad (1.1)$$

$$R_{AP} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} + r_{\uparrow\uparrow}}{2} \quad (1.2)$$

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_{AP}} \quad (1.3)$$

$$GMR = \frac{(R_{\uparrow\downarrow} - r_{\uparrow\uparrow})^2}{4R_{\uparrow\downarrow}r_{\uparrow\uparrow}} \quad (1.4)$$

Dès la découverte de la magnétorésistance géante, les industriels de l'enregistrement magnétique ont lancé des programmes de recherche très actifs pour voir s'il était possible d'utiliser ce nouveau phénomène dans les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur. C'est ainsi que les premières applications de la magnétorésistance ont vu le jour en introduisant des vanes de spin par IBM en 1998 [7]. Les vanes de spin sont des multicouches GMR, présentant une variation de résistance relativement forte (typiquement une dizaine de %) dans des champs faibles (quelques mT) et sont composées de deux couches ferromagnétiques ayant de champs coercitifs différents, séparées par une couche non magnétique suffisamment épaisse pour éviter tout couplage antiferromagnétique entre les deux couches magnétiques.

1.1.4 La magnétorésistance tunnel (TMR)

Dans sa forme la plus simple, une jonction tunnel magnétique [8-10] est une tricouche qui comprend une très fine couche d'un matériau isolant ou semi-conducteur (environ 2 nm d'épaisseur) prise en sandwich entre deux couches ferromagnétiques. Si une différence de potentiel est appliquée entre les couches ferromagnétiques, ou électrodes, un courant circule à travers la couche isolante (figure 1.2) également appelée barrière tunnel. L'existence de ce courant n'est pas triviale ; c'est une des conséquences surprenantes de la théorie quantique.

Généralement, la résistance est minimale lorsque les aimantations sont en configuration parallèle et atteint une valeur maximale pour une configuration antiparallèle. Cet effet est nommé magnétorésistance tunnel (TMR), et est quantifié à partir de la variation relative de résistance observée entre ces deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.5)$$

Cet effet de magnétorésistance tunnel observé dans des MTJ ou JTM (Magnetic Tunnel Junction) est une conséquence de la polarisation du spin du transport des électrons par effet tunnel dans la barrière. Nous commençons ce paragraphe par la présentation des principales approches employées pour modéliser ce transport polarisé en spin, des plus simples, basées sur une approximation d'électrons libres, aux plus élaborées, impliquant des calculs *ab initio* des structures de bandes et des coefficients de transmission dans la barrière.

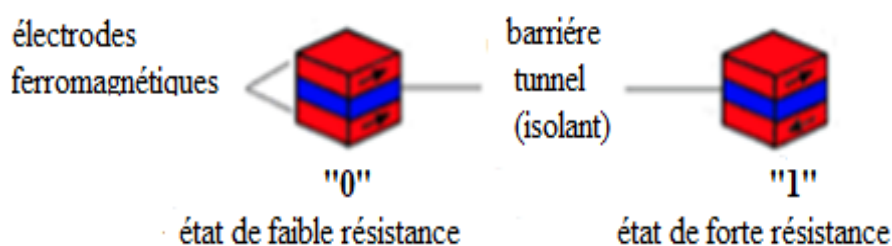


Figure 1.2 – Représentation des cellules mémoires constituées d'une jonction tunnel magnétique (JTM).

Les JTM peuvent également être utilisées comme éléments de stockage d'informations binaires. En effet, il est possible d'obtenir une configuration parallèle ou antiparallèle des aimantations en champ nul qui conduit à deux états de résistance accessibles ; ceci permet alors d'enregistrer un état 0 ou un état 1 et de le conserver sans dépenser d'énergie. Dans cette optique, l'aimantation d'une couche magnétique est bloquée tandis que l'aimantation de l'autre couche peut changer de sens. Les mémoires vives magnétiques à accès aléatoire (ou MRAM : Magnetic Random Access Memories) [11-13] présentent de nombreux avantages par rapport aux différents autres types de mémoires existantes sur le marché. Elles allient la propriété de non volatilité des mémoires Flash et ferroélectriques tout en ayant des densités de stockage et des temps d'accès comparables à ceux des mémoires vives volatiles de type SRAM et DRAM. La figure 1.3 représente l'architecture d'une MRAM où chaque point mémoire, constitué d'une MTJ, se trouve à l'intersection de lignes de « bit » et de lignes de « word ». L'écriture est effectuée en faisant passer un courant à travers ces lignes afin de créer deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction qui vont changer à leur tour l'orientation de l'aimantation.

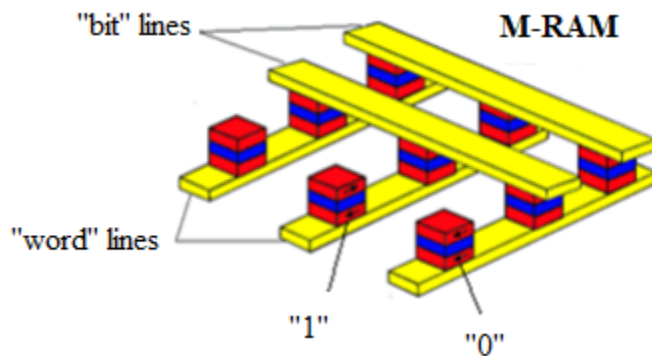


Figure 1.3 – Schéma d'une MRAM construite à partir des JTM connectées à un réseau de lignes conductrices appelées « bit » line et « word » line.

1.2 La polarisation en spin

La polarisation en spin est définie comme le degré d'asymétrie des densités d'états au niveau de Fermi pour le spin « up » et le spin « down ». Dès lors, on serait tenté de penser qu'il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau. Or, les phénomènes de polarisation en spin sont extrêmement complexes et à ce jour aucun modèle ne permet d'unifier l'ensemble des résultats obtenus.

En effet, des expériences ont permis de montrer que la polarisation en spin d'une électrode dépend de l'interface ferromagnétique/isolant [14]. Le signe ou la valeur de la polarisation en spin d'une même électrode peut changer en fonction de la nature de la barrière. Par exemple, la polarisation en spin du cobalt dans des jonctions tunnel est positive avec une barrière d'alumine, mais négative avec une barrière de titanate de strontium [15].

Ainsi, parler de polarisation en spin d'un matériau n'a de sens que si l'on spécifie la nature de la barrière, voire même la nature de la seconde électrode. Pour compliquer encore les choses, la valeur de la polarisation dépend de la méthode de mesure, et également de la température. La détermination expérimentale de la polarisation en spin d'un matériau n'est donc pas aisée. Pour comparer le degré de polarisation en spin de plusieurs matériaux il faut donc utiliser rigoureusement la même technique de mesure et les mêmes dispositifs (par exemple la même barrière, la même électrode supérieure etc.).

La polarisation en spin peut être mesurée sur le matériau par réflexion d'Andreev à l'aide d'une pointe supraconductrice, ou encore par mesure de conductance ou de magnétorésistance sur des jonctions. Notons qu'il existe également une autre technique : la

photoémission résolue en spin. Cette technique est très sensible à l'état de surface. Park et al. ont mis en évidence avec cette technique la demi-métallicité de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [16].

1.3 Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques

1.3.1 Définition

Le concept de matériau demi-métallique ferromagnétique a été proposé en 1983 par de Groot et al.[17]. En effet, dans un matériau demi-métallique ferromagnétique seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (up ou down) sont métalliques, tandis que ceux de l'autre orientation présentent un comportement semi-conducteur ou isolant permettant ainsi une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que les électrons de spin-up, ou les électrons de spin-down mais pas les deux à la fois (figure 1.4.c).

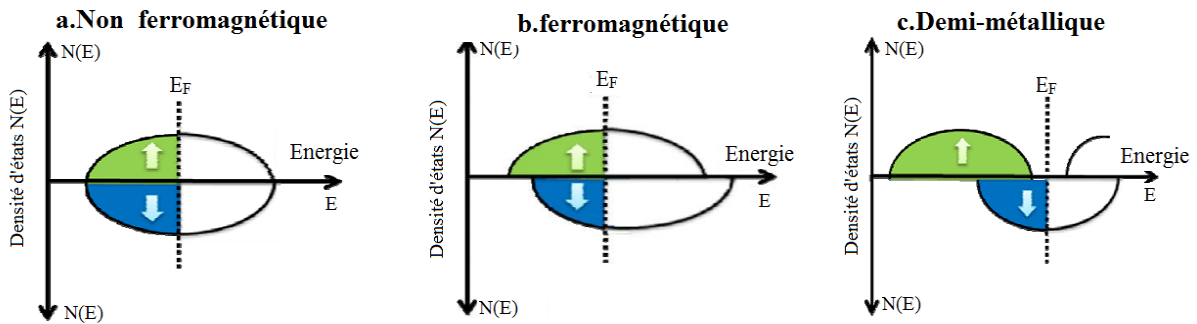


Figure 1.4 – Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin pour : a. un métal non ferromagnétique, b. un matériau ferromagnétique, et c. un matériau demi-métallique.

Dans les matériaux ferromagnétiques les ions magnétiques produisent des polarisations en spin des transporteurs, qui donne lieu à la variation de la densité des états de spin-up et spin-down au niveau de Fermi, cette polarisation (P) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{n_{\downarrow} - n_{\uparrow}}{n_{\downarrow} + n_{\uparrow}} \quad (1.6)$$

où n_{\uparrow} et n_{\downarrow} représentent les densité d'états des électrons polarisés dans les deux directions de spin opposées.

1.3.2 Quelques exemples de demi-métaux ferromagnétiques

D'une manière plus claire, un demi-métal ferromagnétique est décrit comme étant un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Tel que mentionné plus haut, de Groot et al.[17] ont prédit cette propriété en faisant des calculs de structure électronique sur des composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [18]. L'année d'après, les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallines de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [19]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de structures de bande, à savoir, CrO_2 [20], Fe_3O_4 [21], $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [22], $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ [23], Co_2MnX ($X=\text{Si,Ge}$)[24], CuV_2S_4 et CuTi_2S_3 [25], LaAVRuO_6 ($A=\text{Ca, Sr, et Ba}$)[26] et CrAs [27]. Plusieurs familles cristallographiques sont représentées telles que les demi-Heusler, les manganites pérovskite à valence mixte, les double pérovskite et les composés de structure zinc blende [28,29].

1.3.3 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

Dans ce paragraphe, nous allons montrer quel est l'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin. Intéressons-nous au cas des jonctions tunnel magnétiques, dans le cas où les deux électrodes sont des électrodes ferromagnétiques classiques (non demi-métalliques). Si l'on considère que le spin de l'électron est conservé lors du processus tunnel, les électrons de spin « up » et de spin « down » peuvent traverser la barrière tunnel de manière indépendante. On peut donc modéliser la conduction dans la jonction tunnel par un réseau de deux résistances électriques en parallèle, où chaque résistance correspond à un canal de spin [30].

La résistance totale va différer selon que les aimantations des deux électrodes sont en configuration parallèle ou antiparallèle. On suppose également que la conductivité est proportionnelle au produit des densités d'états de chaque côté de la barrière sans tenir compte de la probabilité de transmission par effet tunnel pour les électrons de chaque direction de spin. Intéressons-nous à la Figure 1.5 : dans le cas d'un matériau ferromagnétique classique, pour lequel les deux électrodes ont leur aimantation dans une configuration parallèle (Figure 1.5.A), les densités d'états de spin « up » sont majoritaires dans les deux électrodes. Le courant de spin est donc important et la résistance de ce canal

est faible. Les densités d'états de spin « down » sont minoritaires dans les deux électrodes, ainsi le courant de spin est faible et donc la résistance est élevée pour ce canal de spin.

La résistance totale de la jonction, qui provient des résistances des deux canaux de spin mises en parallèle, est donc faible. Dans la configuration antiparallèle (Figure 1.5.B), les électrons de spin « up » ou « down » sont majoritaires pour une électrode, mais minoritaires pour l'autre, et vice-versa. Les résistances correspondant à chaque canal de spin sont élevées, ainsi que la résistance totale de la jonction. C'est l'existence de ces deux états de résistance, faible ou élevée, qui permet l'utilisation des jonctions tunnel magnétiques dans des mémoires ou des capteurs.

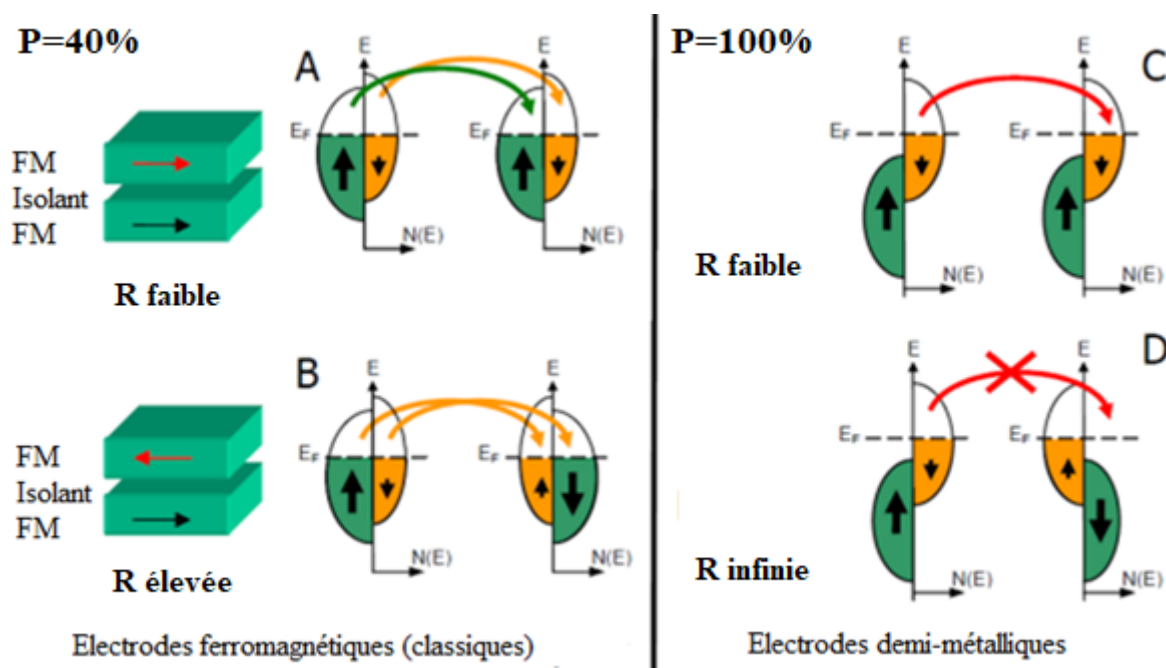


Figure 1.5 – Diagramme expliquant l'origine de la magnétorésistance dans le cas d'un matériau ferromagnétique « classique » avec une polarisation en spin de 40 % et dans le cas d'un demi-métal donc avec une polarisation en spin de 100 %.

Les densités d'états sont représentées pour des électrodes ferromagnétiques « classiques », et pour des électrodes demi-métalliques, dans le cas où les deux électrodes ont leurs aimantations soit parallèles soit antiparallèles. Dans le cas parallèle, on observe une résistance faible entre les deux électrodes pour les deux types de matériaux, « classiques » ou demi-métalliques. Cependant, dans le cas antiparallèle, la résistance devient élevée dans le cas du ferromagnétique « classique » alors qu'elle devient infinie (en théorie) dans le cas du demi-métal. La magnétorésistance est donc infinie en théorie dans le cas des électrodes demi-métalliques.

Dans le cas où les deux électrodes sont demi-métalliques, et en configuration parallèle (Figure 1.5.C), il existe un canal de spin permettant le passage des électrons. La résistance est donc faible. Par contre, dans le cas d'une configuration antiparallèle (Figure 1.5 D), il n'y a aucun courant de spin car il n'y a pas d'état disponible soit au départ, soit à l'arrivée. La résistance est alors infinie en théorie. Ainsi, dans le cas d'un demi-métal, on s'attend en théorie à une magnéto-résistance tunnel infinie.

Le modèle de Jullière montre que l'amplitude de la magnéto-résistance tunnel est liée à la polarisation en spin des électrodes. Or les éléments magnétiques utilisés jusqu'à présent, comme le Ni, Co, et Fe, présentent des polarisations qui ne dépassent pas les 50 %.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante et par conséquent une magnéto-résistance élevée est d'utiliser des matériaux magnétiques à caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %. Des alliages Heusler ont également été intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. On peut citer Co_2MnSi qui a été intégré dans une jonction $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$. Une magnéto-résistance de 159 % à 2 K° est obtenue, et la polarisation en spin de Co_2MnSi est évaluée à 89 % à 2 K° [31]. La magnéto-résistance à température ambiante est de 70 %.

1.4 Les semi-conducteurs magnétique dilués (DMS)

1.4.1 Définition

Au cours de ces dernières années, beaucoup d'études à la fois expérimentales et théoriques se sont focalisées sur un nouveau groupe de semi-conducteurs appelés « semi-conducteurs magnétiques dilués » ou DMS (de l'anglais Diluted Magnetic Semiconductors) aux propriétés uniques, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle science celle de la spintronique considérée aujourd'hui comme l'un des importants verrous technologiques. L'idée consiste à gérer l'information non seulement en utilisant la charge de l'électron mais aussi ses propriétés de spin afin de créer de nouvelles fonctionnalités et de nouveaux dispositifs électroniques.

Les DMS sont des semi-conducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition. ce qui permet de créer des semi-conducteurs aussi proche que possible des semi-conducteurs usuels de la micro-électronique,

mais présentant en outre des propriétés magnétiques très couplées aux propriétés électroniques, et c'est cette combinaison des avantages de la micro-électronique et des possibilités de l'électronique de spin qui a donné naissance à de nouveaux dispositifs avec des fonctionnalités à la fois optiques, électroniques et magnétique.

La terminologie désignant les semi-conducteurs présentant une phase magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, état verre de spin, ...) a évolué au cours du temps. Les termes de semi-conducteur magnétique dilué ou de semi-conducteur semi-magnétique (SMSC) ont été employés à partir des années soixante lorsque ces semi-conducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin. L'appellation "semi-conducteur ferromagnétique" est apparue au début des années 90 lorsque les progrès des techniques d'élaboration ont permis d'incorporer une quantité plus importante d'éléments magnétiques dans les semi-conducteurs III-V et à partir du moment où ces semi-conducteurs présentaient une phase ferromagnétique clairement définie.

1.4.2 Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes : les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

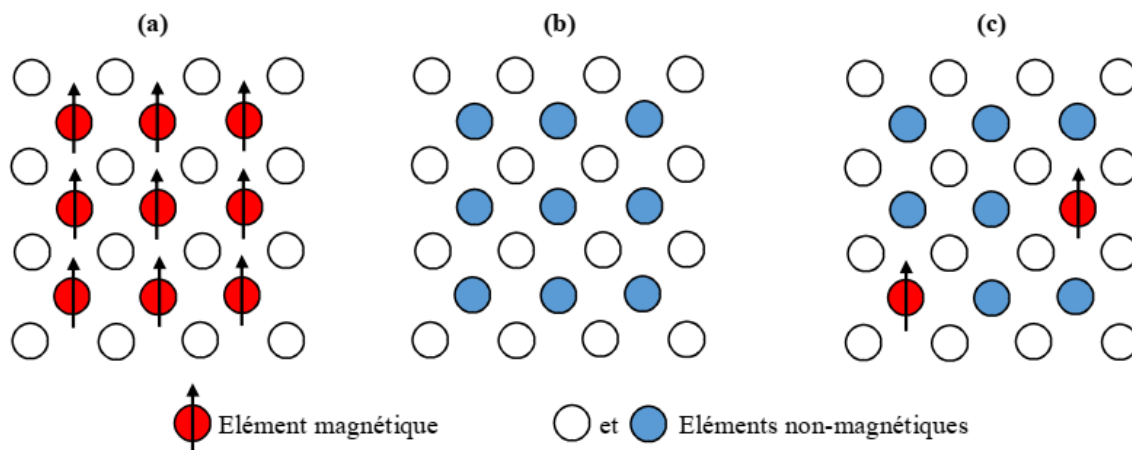


Figure 1.6 – (a) Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. (b) Semi-conducteurs traditionnels sans éléments magnétiques, (c) Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

1.4.2.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique

Cette classe est constituée de matériaux semi-conducteurs dans lesquels une grande quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares) est introduite de sorte que les atomes magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique formant avec les atomes de la matrice un réseau cristallin défini (figure 1.6.a) et donc une phase parfaitement définie. Ces matériaux sont parfois appelés CMS (Concentrated Magnetic Semiconductors). Les principaux représentants de cette famille sont des chalcogénures (CdCr_2Se_4 [32,33], FeCr_2S_4 [34], EuO [35]) et certaines manganites. Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semi-conducteurs « traditionnels », ce qui rend leur intérêt d'intégration dans les filières existantes de la micro-électronique (Si, GaAs) limité.

1.4.2.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire

Les DMS sont classés en plusieurs types : Les IV, les IV-VI, les III-V et les II-VI, en fonction de leurs matrices semi-conductrices hôtes.

- **Les DMS à base de semi-conducteurs III-V**

La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [36] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semi-conducteur III-V ($\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) a marqué le début d'une nouvelle ère. Avec ces résultats intéressants, plusieurs chercheurs ont été motivés par l'étude des semi-conducteurs III-V dopés par le manganèse [37,38]. Il faut souligner que cette découverte a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de la spintronique. Par conséquent, au début des années 2000, Dietl a prédit une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [39,40]. L'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués III-V semble être une bonne voie à suivre pour voir apparaître des températures critiques atteignant l'ambiante.

- **Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI**

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

par les porteurs (trous) itinérants [41]. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro-structures (par exemple puits quantiques) et sur les semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$).

1.4.3 Les avantages des DMSs à base de semi-conducteurs III-V et II-VI

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car ils possèdent quelques avantages intrinsèques : durée de vie élevée (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ; forte efficacité dans la polarisation et d'injection de spin ; localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques. Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

- l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique.
- l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assurant un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles l'effet Faraday sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

1.5 Les interactions magnétiques

1.5.1 Définitions

On peut considérer les semi-conducteurs semi magnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (Figure 1.7) :

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

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

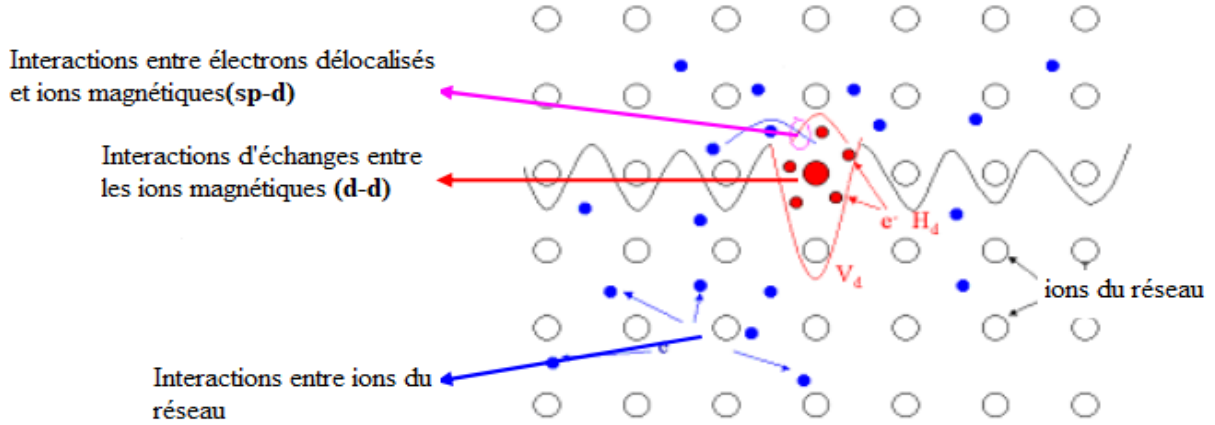


Figure 1.7 – Différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge.

1.5.2 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande conduction Γ_6 principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence Γ_7 et Γ_8 (au voisinage du centre de la zone de Brillouin) composée essentiellement des orbitales p des anions. Les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des métaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques. Cette interaction d'échange entre les électrons d et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut s'écrire par l'hamiltonien :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i s \quad (1.7)$$

où S_i est le spin des ions métaux de transition MT en position R_i , s est le spin des porteurs délocalisés (en position r) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons du MT. En utilisant l'approximation du champ moléculaire on peut remplacer l'opérateur de spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions MT étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure zinc-blende est brisé.

Dans le cadre de l'approximation du cristal virtuel qui consiste à remplacer la somme sur les sites MT par une moyenne sur tous les sites cations multipliée par la concentration de MT(x), l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H_{ech} = x \sum_R J(R-r) \langle S \rangle s \quad (1.8)$$

L'interaction entre les porteurs de la bande Γ_6 (bande de conduction) ou les porteurs de la bande Γ_8 (bande de valence) et les électrons d localisés s'écrit par l'hamiltonien d'échange :

$$H_{ech} = -xN_0\alpha \langle S \rangle s \quad (1.9)$$

$$H_{ech} = -xN_0\beta \langle S \rangle s \quad (1.10)$$

où xN_0 est la concentration de l'ion magnétique, $\langle S \rangle$ et s sont les composantes parallèles au champ magnétique des spins des porteurs localisés et délocalisés. Les constantes d'échange s-d et p-d, notées α et β sont respectivement positives (interaction ferromagnétique) et négatives (interaction antiferromagnétique) et β est généralement plus élevée (en valeur absolue) que α .

1.5.3 Interactions entre ions magnétiques

Les principales interactions sont le super-échange, le double échange et l'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).

1.5.3.1 Le super-échange

Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT) ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des MT sont régulées par un anion intermédiaire. Ainsi, l'interaction d'échange de l'hamiltonien d'Heisenberg est déterminée par l'angle de la liaison métal-oxyde-métal ainsi que la configuration de l'électron d du MT. Ces dépendances sont résumées dans les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson [42-44].

1.5.3.2 Le double échange

Le modèle de double-échange a été introduit par Clarence Zener [45,46] en 1951, pour expliquer la forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique, et il a été observé par Jonker et Van Santen [47] dans les manganites substitués $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (où D est un cation alcalino-terreux divalent).

Jonker et van Santen ont trouvé que l'ion Mn^{3+} présente un moment de 4 magnétons de Bohr et l'ion Mn^{4+} un moment de 3 magnétons de Bohr. Ils ont donc associé la forte conductivité électrique au transfert des électrons de l'ion Mn^{3+} à l'ion Mn^{4+} .

Zener a considéré le ferromagnétisme et la conductivité électrique, comme la conséquence de l'interaction entre les électrons de conduction et les spins localisés des orbitales d des ions de manganèse. En utilisant les règles de Hund, Zener a considéré que l'état fondamental devrait être caractérisé par l'alignement parallèle des spins des électrons localisés. L'électron devrait donc se déplacer dans cet environnement de spins localisés parallèles, afin de diminuer l'énergie du système. Zener a étudié le mécanisme d'interaction comme le transfert électronique entre les ions manganèse de l'état initial ψ_1 à l'état final ψ_2 , via l'ion oxygène. Il a appelé ce transfert le double-échange (Figure 1.8).

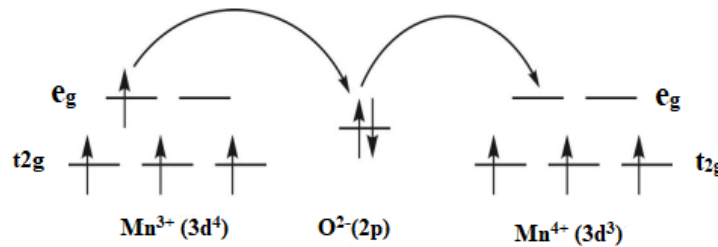


Figure 1.8 – Représentation schématique du double échange de Zener. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{3+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron à l'ion Mn^{4+} .

Le super-échange est généralement antiferromagnétique tandis que le double échange est ferromagnétique Dietl et al. ont appliqué le modèle de Zener avec une description de la structure de bande de valence, ce qui a permis d'expliquer avec succès les températures de Curie observées pour le $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}$ et le $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn})\text{Te}$.

Le modèle de Zener du champ moyen, prend en compte l'anisotropie des interactions d'échanges par l'entremise des porteurs liés au couplage spin orbite du matériau hôte. Cela révèle les effets importants du couplage spin-orbite dans la bande de valence en déterminant l'amplitude de la température de Curie T_C et la direction d'axe facile dans des semi-conducteurs ferromagnétiques de type p. La température de Curie est proportionnelle à la densité d'ions de manganèse et la densité des trous.

Basé sur ce modèle, Dietl et al [39,40] ont prédit l'évolution de la T_C dans différents semi-conducteurs de type p (10^{20} cm^{-3}) dopés 5 % de manganèse. Ainsi d'après la théorie (Figure 1.9), les semi-conducteurs à large bande interdite ont les T_C les plus élevées qui peuvent atteindre ou dépasser la température ambiante.

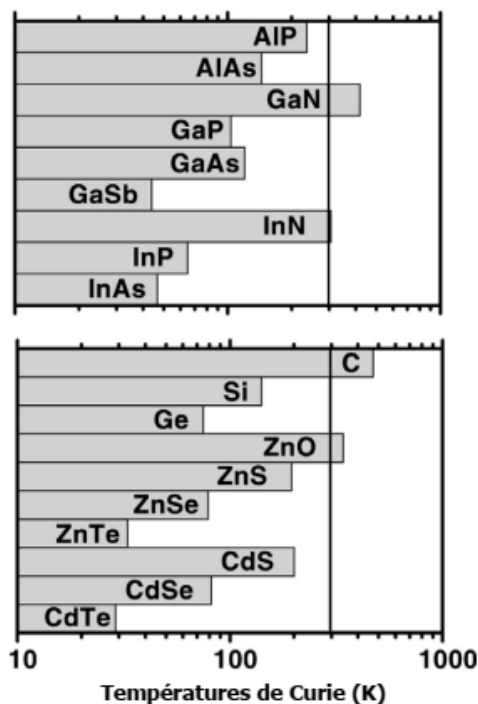


Figure 1.9 – Températures de Curie calculées pour des semi-conducteurs III-V (en haut), IV et II-VI (en bas) contenant 5 % de Mn de charge 2+ et une densité de trous de $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Dietl et al.[40]).

1.5.3.3 Le mécanisme RKKY

L'interaction de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) a été introduite pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. C'est une interaction d'échange indirecte entre les électrons de conduction et les moments localisés portés par les orbitales $4f$ des terres rares [48]. Dans ce modèle, le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnéto-résistance géante. La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique/antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [49].

L'interaction RKKY appliquée au DMS, a permis d'expliquer le ferromagnétisme induit dans les semi-conducteurs de type III-V [39]. L'incorporation du manganèse dans les semi-conducteurs III-V crée un dopage de type 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+} , en conséquence, une phase ferromagnétique.

1.6 La théorie du champ cristallin

1.6.1 Définition

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique qui prend en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les atomes voisins. Au départ, les atomes voisins sont éloignés à l'infini de l'ion métallique ; lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales d du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des atomes voisins. Mais elles ne le sont pas toutes de la même manière : alors que dans l'ion libre (symétrie sphérique) les cinq orbitales d sont dégénérées, il n'en est donc plus de même dans un complexe.

1.6.2 Complexes octaédriques

Les atomes voisins sont placés sur les axes x, y et z, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ dont les lobes pointent vers les atomes voisins, est davantage déstabilisée que l'orbitale dont les lobes pointent entre les atomes voisins. Les trois orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} ont la même orientation relative par rapport aux atomes voisins et qu'elles subissent donc le même effet. L'orbitale d_{z^2} est une combinaison linéaire des orbitales $d_{z^2-x^2}$ et $d_{z^2-y^2}$, il devient clair que l'orbitale d_{z^2} est déstabilisée de la même façon que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Le champ exercé par les atomes voisins (champ cristallin) lève donc la dégénérescence des orbitales d.

Dans un complexe octaédrique, les cinq orbitales d (Figure 1.10) se séparent en deux groupes, les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) d'une part, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (e_g) d'autre part. Si l'on représente par Δ_0 la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des atomes voisins) et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales d dans un complexe hypothétique de symétrie sphérique) les énergies des orbitales t_{2g} et e_g sont respectivement égales à $-(2/5)\Delta_0$ et $+(3/5)\Delta_0$ (Figure 1.11).

1.6.3 Complexes tétraédriques

Dans un complexe tétraédrique, les orbitales d se séparent en deux groupes, comme dans les complexes octaédriques, mais les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} (t_{2g}) sont cette fois davantage déstabilisées que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (e_g). Si l'on représente par Δ_t la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des atomes voisins) et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe, les énergies des orbitales e_g et t_{2g} sont respectivement égales à $-(3/5)\Delta_t$ et $+(2/5)\Delta_t$ (figure 1.11).

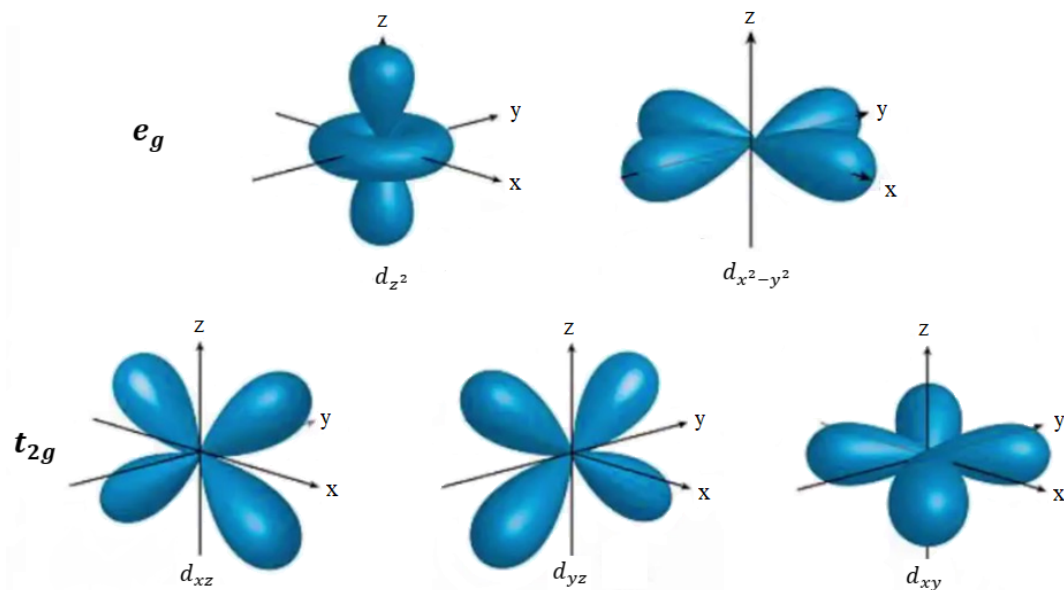


Figure 1.10 – Représentation schématique des cinq orbitales d : e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}).

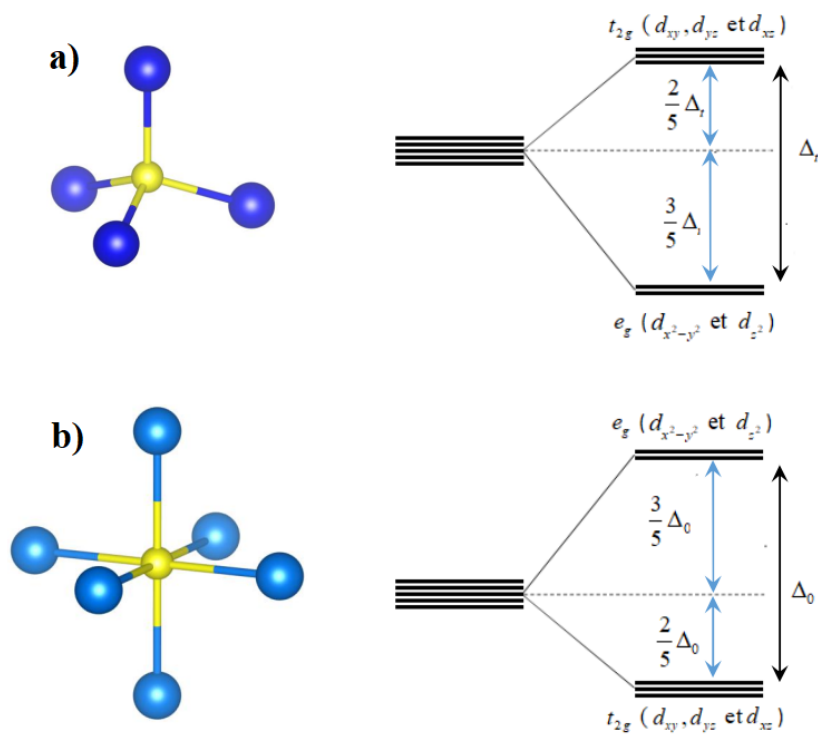


Figure 1.11 – Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d : a) champ tétraédrique, b) champ octaédrique

1.7 État de l'art sur les DMS à base des semiconducteurs II-VI

Récemment, les semi-conducteurs II-VI dopés avec des éléments métaux de transition (3d) ont suscité un intérêt particulier de la part des chercheurs dans le but de prédire de nouveaux composés demi-métalliques ferromagnétiques pour élargir leur champ d'applications dans le domaine technologique de la spintronique. Berber et al.[50] ont prédit les propriétés électroniques et ferromagnétiques demi-métalliques de SrO dopé V, tandis que Lakhdari et al.[51] ont étudié l'effet de la substitution du Cr dans BaO. De plus, Addadi et al.[52] ont reporté des résultats sur le ferromagnétisme demi-métallique dans le BaS dopé au V dans une étude théorique via des calculs ab initio. Comme Bahloul et al.[53] et Berriah et al.[54] qui ont étudié respectivement la structure électronique, la demi-métallicité et les propriétés magnétiques du BaSe et BaTe dopé Cr. Aussi, Doumi et al. [55, 56] ont proposés les chalcogénures de strontium SrS, SrSe et SrTe dopés au V et au Cr sous forme de composés ferromagnétiques demi-métalliques dans une étude antérieure.

Concernant le sulfure de calcium CaS en tant que DMS dopé avec les atomes de métaux de transition, la littérature contient peu de travaux théoriques. Récemment, Hamidane et al. [57, 58] ont étudié l'effet du dopage CaS avec V et Cr aux concentrations 0.25, 0.50 et 0.75 en utilisant calculs de premier principe et ont suggéré que ces composés sont ferromagnétiques métalliques. De plus, Obeid et al.[59] ont rapporté des résultats sur CaS dopé au Cr en utilisant méthode pseudopotentiel ab initio. De plus, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé $Mn_xCa_{1-x}S$ ont été étudiés par Choutri et al.[60].

Motivés par les travaux de recherche sus-mentionnés, nous avons entrepris de mener cette étude qui concerne les propriétés structurales et électroniques ainsi que le ferromagnétisme demi-métallique dans le composé semi-conducteur CaS dopé aux métaux de transition V, Cr et Co en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dont les bases théoriques seront présentées dans le deuxième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers Phys. Rev. Lett. 57, 2442(1986).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas Phys. Rev. Lett. 61, 2472(1988).
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn Phys. Rev. B 39, 4828(R) (1989).
- [4] A. Fert, Rev. Mod. Phys 80 1517(2008).
- [5] P.A. Grünberg, Rev. Mod. Phys. 80,1531(2008).
- [6] P.A. Grünberg, Phys. Today 54, 31(2001).
- [7] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri Phys. Rev. B 43, 1297(R) (1991).
- [8] M. Jullière, Phys. Lett. A 54 , 225(1975).
- [9] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Mater. J.S. Moodera ,L. R.151,403.(1995).
- [10] T.M. Kinder, R. Wong, Meservey, Phys. Rev. Lett. 74(16), 3273(1995).
- [11] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice et al (invited), J. Appl. Phys 85,5828(1999).
- [12] J. Anesky, J. Calder, IEEE Transactions on Magnetics 36, 2752 (2000).
- [13] J.D. Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessenin, G. Borghs, Semicond. Sci. Tech. 17,342.(2002).
- [14] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. "Inverse tunnel magnetoresistance in Co/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ : New ideas on spin-polarized tunneling." Vaurès Phys. Rev. Lett. 82, 4288-4291,(1999)
- [15] J. M.Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès . "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions." Science 286(5439) : 507-509(1999).
- [16] J. H .Park, E. Vescovo, H . J. Kim , C.Kwon, R. Ramesh, T.Venkatesan . "Direct evidence for a half-metallic ferromagnet." Nature 392(6678) : 794-796. (1998).
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow Phys. Rev. Lett. 50,2024 (1983).
- [18] Em manuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)

- [19] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *J. Appl. Phys* 55,2151(1984).
- [20] K. Schwarz, *J. Phys. F : Met. Phys* 16 L 211 (1986)
- [21] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, , B. Singer, *J. Appl. Phys* 79,5841 (1996)
- [22] W.E. Pickett and D. J. Singh. *Phys. Rev. B* 53, 1146 (1996)
- [23] I. I. Mazin *Appl. Phys. Lett* 77, 3000 (2000)
- [24] S.F.Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, Harris, *Ieee transactions*, 37(4), 2176 (2001)
- [25] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 64, 100403(R) (2001)
- [26] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 65, 174401 (2002)
- [27] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos . *Phys. Rev. B* 67, 104417 (2003)
- [28] X-H. Xie, Y-Q Xu, and B-G Liu, *Phys. Rev. Lett* 91, 037204 (2003)
- [29] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, *Physica E* 10, 242 (2001)
- [30] C.V. Tisuan, " Thèse de doctorat. Magnétisme et transport polarisé en spin dans des jonctions tunnel magnétiques. Utilisation du transport tunnel comme sonde micromagnétique." Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université Louis Pasteur(2000).
- [31] Y. Sakuraba, J. Nakata, et al. "Huge spin-polarization of L2 (1)-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44 : L1100. (2005).
- [32] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, B.T. Jonker, Epitaxial growth of an n-type ferromagnetic semiconductor CdCr₂Se₄ on GaAs (001) and GaP (001), *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), 1471-1473. Chapitre I : Spintronique et semi-conducteurs magnétiques dilués 35
- [33] R. Goswami, G. Kioseoglou, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, G. Spanos, Interfacial phase formation during growth of ferromagnetic CdCr₂Se₄ on AlGaAs and ZnSe/AlGaAs, *Acta Materialia* 55, 4625-4634 (2007).
- [34] V. Zestrea, V.Y. Kodash, V. Felea, P. Petrenco, D.V. Quach, Joanna R. Groza , Vladimir Tsurkan, Structural and magnetic properties of FeCr₂S₄ spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis, *J Mater Sci* 43,660-664,(2008).
- [35] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.J. Huang, Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO, *Phys. Rev. Lett.* 88, 047201-047204 (2002).

- [36] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang Phys. Rev. Lett. 68, 2664 ,(1992).
- [37] H. Ohno, Science 281, 951(1998).
- [38] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara Phys. Rev. B 57, R2037(R) (1998).
- [39] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors". Science, 287, p. 1019, (2000).
- [40] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura "Hole mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors". Phys. Rev. B 63,P. 195205 (2001).
- [41] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko,Phys. "Observation of ferromagnetic transition induced by two dimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells Rev.Lett., 79, p. 511, (1997).
- [42] J.B. Goodnough, Phys. Rev. 100, 564(1955).
- [43] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 10, 87(1959).
- [44] P.W. Anderson, F. Seitz, D. Turnbull, In Solid State Physics ; Eds. ; Academic Press : New York, 14, 99(1963).
- [45] C. Zener, Phys. Rev, 81, 440 (1951)
- [46] C. Zener, Phys. Rev, 82, 403 (1951)
- [47] G. H. Jonker et J. H. van Santen. Physica, 16 :337(1950)
- [48] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
- [49] P. Bruno and C. Chappert,.,Phys. Rev. Lett. 67,1602 (1991).
- [50] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc,A. Sayede and A. Tadjer, J. Electron. Mater. 47, 449 (2017).
- [51] H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J.P. Araajo, A. Tadjer and M. Elkeurti, J. Supercond. Novel Magn. 32, 1781 (2019).
- [52] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti,A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane, J. Supercond. Novel Magn. 30, 917 (2017).
- [53] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berberand A. Boudali, J. Supercond. Novel Magn. 32, 2185 (2019).
- [54] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti,A. Sayede, A. Tadjer and J. P. Araajo, J. Comput. Electron. 17, 909 (2018).
- [55] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayedeand A. Tadjer, RSC Adv. 112, 92328 (2015).

- [56] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer and M. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015).
- [57] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, *J. Electron. Mater.* 48, 3276 (2019).
- [58] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, *J. Supercond. Novel Magn.* 32, 2155 (2019).
- [59] M. Obeid, H. R. Jappor, S. J. Edrees, M. M. Shukur, R. Khenata and Y. Mogulkoc, *J. Mol. Graphics Modell.* 89, 22 (2019).
- [60] H. Choutri, M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E. Ugun and H. Y. Ocak, *Mater. Chem. Phys.* 148, 1000 (2014).

Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Introduction

Les méthodes *ab initio* (ou de premier principe) en science des matériaux et en physique de la matière condensée cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables.

Faisant partie des méthodes *ab initio*, la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (*DFT*) est une reformulation du *problème quantique à N corps* en un problème portant uniquement sur la densité électronique; aujourd'hui, elle constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte rend accessible le calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides en physique de la matière condensée.

2.2 L'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger donne une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin. Pour les *systèmes à plusieurs corps*, elle est donnée par :

$$\hat{H}_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

où \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total du système à N corps et où $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ représente la fonction d'onde qui dépend respectivement de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

Dans le cas stationnaire, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et devient :

$$\hat{H}_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (2.2)$$

où E représente l'énergie du système décrit par la fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$.

L'opérateur hamiltonien total du système composé de plusieurs particules en interaction (M noyaux et N électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale \hat{T}_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V}_T et s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (2.3)$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total peut s'exprimer plus précisément par :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_{noy} + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-noy} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (2.4)$$

Avec :

$$\hat{T}_{noy} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (2.5)$$

est l'énergie cinétique des M noyaux de masse M_n .

$$\hat{T}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (2.6)$$

est l'énergie cinétique des N électrons de masse m_e .

$$\hat{V}_{noy-el} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

est l'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$\hat{V}_{el-el} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.8)$$

est l'interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$\hat{V}_{noy-noy} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.9)$$

est l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

L'expression de l'hamiltonien exact du système est donc :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.10)$$

Le traitement du problème à N corps en mécanique quantique, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger exacte où la fonction d'onde globale dépend de $3N$ coordonnées de toutes les particules et du temps, chose extrêmement difficile, voire impossible, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes quand les particules sont en grand nombre dans le système.

De ce fait, cette équation sera simplifiée par diverses approximations, qu'on verra par la suite, de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

Afin de réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [1] a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. La différence importante de masse implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons du système, ce qui offre la possibilité de découpler les mouvements des différentes particules (électrons et noyaux) de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires.

Dans ce contexte, et en considérant que les noyaux sont *figés*, leur mouvement est négligé devant celui des électrons et leur énergie cinétique devient nulle ; l'énergie d'interaction coulombienne répulsive devient constante et est prise comme nouvelle origine des énergies. On écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{Cste} \quad (2.11)$$

Par conséquent, l'hamiltonien du système se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et à celui de l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, et on écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.12)$$

où \hat{V}_{ext} représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et à celles des autres électrons-noyaux dans le système et \hat{V} le potentiel de Hartree. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer ne permet toujours pas de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la corrélation des interactions de la distribution des électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires, dont celle de Hartree [2].

2.4 Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock

La méthode de Hartree [2] permet de réduire le système à N corps en un système à une particule en considérant les électrons comme indépendants, et chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres particules et de faire correspondre une orbitale à chaque électron.

La fonction d'onde du système électronique est considérée comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.13)$$

En 1930 Fock [3] a montré que les solutions de l'hamiltonien (1.12) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.14)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons, de mêmes nombres quantiques, de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi que l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* » :

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ψ donnée par ce déterminant conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left[\hat{T} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \cdot \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [4].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'*interaction de configurations* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger.

Cependant, la portée des calculs à de tous petits systèmes est limitée par le nombre de configurations qui croit rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu. Pour y remédier, du moins en partie, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique qui est prise pour variable fondamentale décrivant l'état d'un système, et non des fonctions d'ondes, donnant ainsi une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, ramenant ainsi un système à N corps à un système à une particule.

2.5 La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.5.1 Introduction

Peu de temps après la formulation de la mécanique quantique dans les années 1920, Thomas (1926) et Fermi (1928) [5,6] ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique, mais la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock dans la mesure où les orbitales n'étaient pas représentées. Dirac [7] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche. Ce n'est que vers le milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn (1964) [8] et Kohn et Sham (1965) [9], a fourni le fondement d'une approche théorique précise du calcul de la structure électronique.

2.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La formulation de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette théorie est basée sur la densité électronique, régie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [8] qui constituent les fondements de la DFT, et dont nous donnons les énoncés ci-après [10] :

a) Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental.

b) Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Une fonctionnelle universelle de l'énergie $E(\rho)$ exprimant l'énergie en terme de la densité $\rho(\vec{r})$ peut être définie, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité $\rho_0(\vec{r})$ exacte de l'état fondamental.

En d'autres termes, Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être obtenue par le biais de la densité électronique de cet état fondamental.

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique :

$$E = E(\rho) \quad (2.17)$$

Ce premier théorème peut être étendu aux systèmes à spin polarisé où l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de *spin up* (\uparrow) et de la densité de *spin down* (\downarrow) :

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (2.18)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité de l'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.19)$$

où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E(\rho)$ et non d'une fonction d'onde $E\psi$ [11,12].

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.20)$$

où \hat{V}_{ext} est le potentiel extérieur, \hat{T} l'énergie cinétique et \hat{V} l'énergie d'interaction entre particules qui ne dépendent pas du potentiel extérieur.

La fonctionnelle énergie s'écrit alors :

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.21)$$

L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité $\rho(r)$ donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près).

La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, lequel entraîne celle de l'hamiltonien et donc celle des valeurs moyennes associées. Ce théorème est valide pour les cas où la densité est N -représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et où le potentiel extérieur est représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée).

En vertu du théorème de Hohenberg et Kohn, on peut écrire l'équation (1.20) sous la forme :

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.22)$$

où $T(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique, $V(\rho)$ le potentiel d'interaction électron-électron et $V_{ext}(\rho)$ le potentiel externe.

L'équation (1.21) permet de rassembler les deux premiers termes en une fonctionnelle appelée *la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* (F_{HK}) :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

$$F_{HK}(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$, ne comportant aucune information ni sur les noyaux ni sur leurs positions, est commune à l'ensemble des systèmes poly-électroniques ; c'est une grandeur universelle entièrement indépendante du potentiel des noyaux.

En principe, la minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé comme ci-après :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.25)$$

donne l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, lesquelles sont suffisantes pour la détermination des différentes propriétés physiques des systèmes traités. Cependant, la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ n'est pas connue en pratique, ce qui a conduit Kohn et Sham à introduire un développement supplémentaire pour lui donner une utilité pratique.

2.5.3 La méthode de Kohn et Sham

L'idée de Kohn et Sham [9] est basée sur deux approximations : le passage du système réel à un système fictif de particules sans interactions et de même densité $\rho(\vec{r})$ et l'introduction des orbitales mono-particules pour un traitement plus précis du terme de l'énergie cinétique. Ils ont proposé une autre expression de la fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho)$ de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK}(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) \quad (2.26)$$

où $T_0(\rho)$ représente la fonctionnelle de l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, $V_H(\rho)$ la fonctionnelle correspondant à la composante de Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron et $V_{xc}(\rho)$ la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation qui rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes.

Ce qui conduit à l'expression de la fonctionnelle de l'énergie d'un gaz d'électrons non-interagissant soumis à deux potentiels externes dont l'un est dû aux noyaux et l'autre aux effets d'échange et de corrélation :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.27)$$

$$\text{Avec : } V_{ext}(\rho) = \int \rho(\vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (2.28)$$

L'hamiltonien correspondant est désigné par *hamiltonien de Kohn et Sham* et s'écrit :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.29)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.30)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.31)$$

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})^* \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule qui décrit mathématiquement des quasi-particules et non les fonctions d'ondes des électrons, et qui est la solution de l'équation de Kohn et Sham à une particule :

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.33)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.34)$$

Cette approche donne une description basée sur N fonctions d'ondes à un électron (φ_i) au lieu de la fonction d'onde de N électrons (ψ) [13]. Ceci implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono-électroniques", ce qui nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations connues par *équations de Kohn et Sham*. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche est ainsi de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.35)$$

où V_{eff} représente le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons et a pour expression :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.36)$$

et où la densité des N fonctions d'onde mono électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (2.37)$$

Ces trois équations, du fait de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto cohérente, c'est-à-dire à l'aide d'un processus itératif à partir d'une densité initiale tel que montré sur le schéma ci-après :

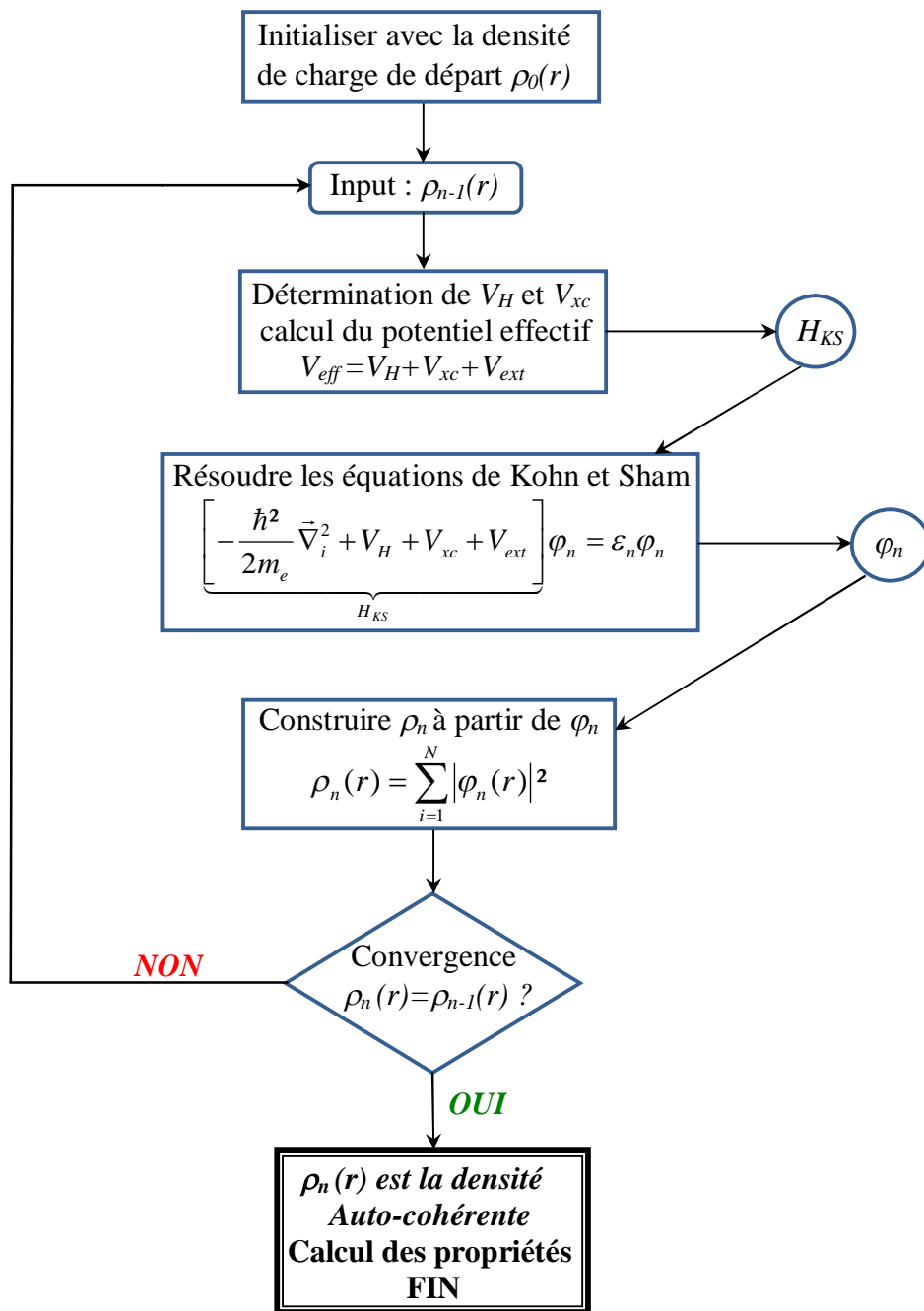


Figure 2.1 – Le processus de la n-ième itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.

2.5.4 Le traitement du terme d'échange et de corrélation

La méthode de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formulation, car tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Plus la

connaissance de ce dernier sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus proche sera l'énergie déterminée par rapport à l'énergie exacte. De ce fait, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être approchée de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à diverses approximations dont nous allons présenter les plus utilisées.

2.5.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*) [14,15] propose une approche de l'énergie d'échange et de corrélation ; on présume qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule, cette dernière étant plongée dans un gaz électronique.

En d'autres termes, cela veut dire qu'au point r , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité $\rho(\vec{r})$. Alors, l'énergie d'échange et de corrélation totale $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.38)$$

$$\text{Avec : } \varepsilon_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.39)$$

où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons qui peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de Wigner (1938) [4], de Hedin et al. (1971) [16], de Vosko-Wilk-Nussair (1980) [17], de Perdew et Zunger (1981) [18] ou même de Ceperley et Alder [19].

La densité $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.40)$$

$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [7] :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad \text{avec } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.41)$$

Donc :

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (2.42)$$

$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ étant la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrisée.

Les approximations de ce potentiel d'échange et corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir

compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA*, *Local Spin Density Approximation*) qui est une généralisation directe de la LDA incluant le spin électronique ; dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.43)$$

$$\text{Avec : } \rho(\vec{r}) = \rho\uparrow(\vec{r}) + \rho\downarrow(\vec{r}) \quad (2.44)$$

où $\rho\uparrow(\vec{r})$ et $\rho\downarrow(\vec{r})$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et spin down (\downarrow).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [20,21]. De plus, les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r}))$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour un système où la densité varie lentement, mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique. Cependant, la LDA se révèle efficace et son application aux atomes et aux molécules se justifie par le succès de ses applications numériques.

2.5.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable. Mais comme toute modélisation, cette approximation atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. On a alors recours à l'introduction du gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation.

L'approximation du Gradient Généralisé (*GGA pour Generalized Gradient Approximation*) dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se comporte, d'une manière générale, comme une fonction de la densité d'électrons et dépend de sa variation locale car le gradient permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

La fonctionnelle de l'échange et corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.45)$$

où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la fonctionnelle utilisée.

Plusieurs travaux de paramétrisation ont été réalisés, notamment ceux de Perdew et Wang 86 (PW86) [22], Becke (1988) [23], Perdew et Wang 91 (PW91) [24], Handy et Cohen [25], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE, 1996) [26], Wu et Cohen (WC, 2006) [27] et Perdew et al. (PBEsol, 2008) [28].

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Certaines approximations, telle que celle de Perdew et Wang (PW91) corrigent à la fois l'échange et la corrélation, tandis que d'autres, comme celle de Becke (1988) [23], notée BLYP, qui est une combinaison de la fonctionnelle de Becke qui traite l'échange et de celle de Lee, Yang et Parr [29] qui, pour sa part, traite la corrélation.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT en chimie et en physique de la matière condensée dans les années 1990 en raison de leurs capacités à :

- améliorer d'une façon significative la précision des calculs par rapport à la LDA, en particulier ceux relatifs à l'énergie de liaison, aux énergies totales [30,31], aux barrières énergétiques ainsi qu'aux différences d'énergie entre deux structures distinctes [32-35].
- allonger et assouplir les liaisons [36].
- apporter une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés.

2.5.5 La résolution des équations de Kohn et Sham

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.46)$$

L'idée est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\varphi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (2.47)$$

où $m = n, \vec{k}$; \vec{k} désigne le vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin, $\varphi_p^b(\vec{r})$ les fonctions de base et C_p^m les coefficients de développement en série de $\varphi_m(\vec{r})$ correspondants aux orbitales qui minimisent l'énergie totale. Ces coefficients permettent d'exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$ et, par conséquent, de résoudre l'équation de Kohn et Sham.

Pour une valeur finie de p , le choix de la base s'effectuera et l'équation de Schrödinger précédente devient un problème aux valeurs propres :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

qui peut s'écrire sous la forme séculaire suivante :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (2.49)$$

où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$ représente les matrices hamiltoniennes et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ les matrices de recouvrement et qu'on résout en chaque point irréductible de la zone de Brillouin dans les deux cas.

Par rapport à l'énergie, le système d'équations séculaires présente une linéarité. Ainsi l'hamiltonien du problème à N corps a été transformé en un problème aux valeurs propres ε_m et fonctions propres $\varphi_i^k(\vec{r})$ bien connu dans le cadre de la théorie Hartree-Fock et qui est couramment résolu à partir de méthodes numériques standards.

2.6 L'implémentation de la DFT

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, plusieurs paramètres sont prépondérants dans la résolution de l'équation de Schrödinger, notamment *l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et de corrélation* ainsi que *la nature de la base et du potentiel* :

- Le traitement de l'énergie cinétique peut être effectué d'une façon non-relativiste dans le cas des éléments légers, cependant, pour les systèmes comportant des éléments lourds, un traitement relativiste est mieux adapté pour plus de précision dans les calculs.
- Le terme d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'une des approximations mentionnées auparavant (LDA, GGA, méta-GGA...etc.) indépendamment des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie.
- Les bases de type *orbitale atomique* ou *orbitale localisée* peuvent être utilisées à la fois pour les systèmes *non périodiques* (molécules) et pour les systèmes *périodiques*. Cependant, pour les systèmes cristallins (périodiques), les bases d'ondes planes sont mieux adaptées.
- Le traitement du potentiel est lié au choix de la base ; à titre d'exemple, une base d'ondes planes pure est utilisée conjointement avec un *pseudopotentiel*. De même, une base *Augmented Plane Wave* est typiquement utilisée dans un traitement *all electrons* en appliquant les conditions aux limites périodiques.

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour la description des systèmes atomiques ou moléculaires dont la méthode du pseudo potentiel [37], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO) [38-42], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin(LMTO) [43] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [43].

Ci-après, nous donnons une description schématique (Figure 2.1) des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le calcul des systèmes moléculaires, en surfaces ou solides à partir de l'équation de Schrödinger.

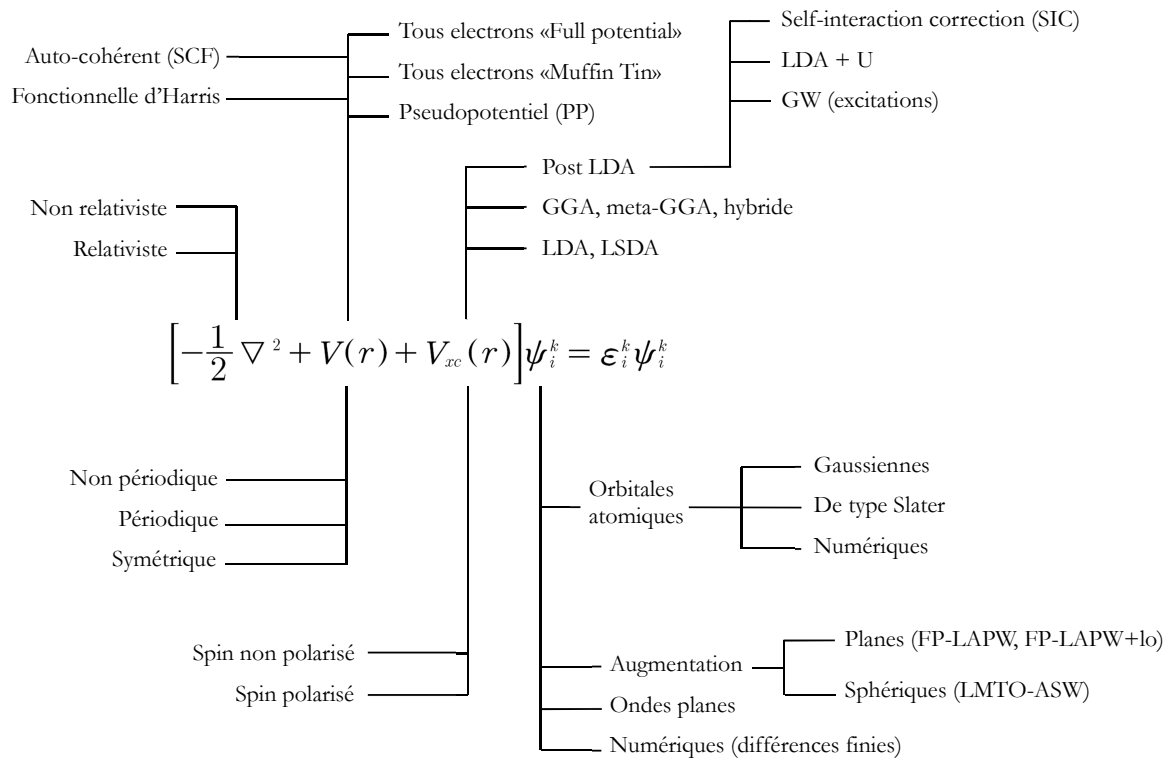


Figure 2.2 – Les principales implémentations de la DFT.

Dans notre travail de recherche, nous avons fait appel à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est une méthode à potentiel total du fait qu'elle tient compte du potentiel de tous les électrons du système considéré, ce qui fait d'elle l'une des méthodes les mieux adaptées pour le calcul des structures électroniques des solides périodiques. Cette méthode est lourde en terme de coût ou de temps de calcul, mais elle demeure la plus précise. Les détails de la méthode FP-LAPW seront développés dans ce qui suit et feront l'objet du troisième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, 328 (1928).
- [3] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (1930).
- [4] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, 1927, p. 542-548.
- [6] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, 1927, p. 602-607.
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [10] Richard M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004, p-122.
- [11] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 76, 6062 (1979).
- [12] M. Levy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982).
- [13] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [http : //www.wien2k.at/reguser/textbooks](http://www.wien2k.at/reguser/textbooks)).
- [14] M. Schlüter and L. J. Sham, *Physics Today* 35, 30 (1982).
- [15] *In Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, (1983).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [20] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972)
- [21] O. Gunnarson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [23] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [24] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [25] N. C. Handy et A. J. Cohen, *Mol. Phys.*, 99, 403 (2001).
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [27] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev.*, B 73 (2006) 235116.

- [28] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 136406 (2008).
- [29] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, B 46, 6671 (1992).
- [31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.*, B 48, 4978 (1993).
- [32] B. Hammer, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 3971 (1993).
- [33] B. Hammer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 3487 (1995).
- [34] D. R. Hamann, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 660 (1996).
- [35] C. G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4886 (1999).
- [36] V. Ozolins, M. Körling, *Phys. Rev.*, B 48, 18304 (1993).
- [37] J. C. Phillips, *Physical Review*, vol. 112, p. 685, (1958).
- [38] F. Bloch, *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, (1928).
- [39] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids : symmetry and energy bands in crystals vol. 2* : McGraw-Hill, (1965).
- [40] J. Slater, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. S228-S228, (1965).
- [41] J. Slater, *Reviews of Modern Physics*, vol. 37, p. 68, (1965).
- [42] J. M. Wills and B. R. Cooper, *Physical Review B*, vol. 36, p. 3809, (1987).
- [43] O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, (1975).

Chapitre 3

La méthode de calcul FP-LAPW

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. L'utilisation des pseudopotentiels dans les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique. En revanche, dans certains cas, il peut être souhaitable de considérer l'intégralité des électrons contenus dans le système.

Dans le cas de la méthode des pseudopotentiels, cette méthodologie n'est plus adaptée et il faut alors recourir à une méthode *tous électrons*, c'est à dire tenant compte explicitement de tous les électrons du système (pour l'étude de champs hyperfins ou d'excitations des états de cœur). Une des procédures les plus performantes pour effectuer de tels calculs correspond à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui sera présentée ci-après. Cette méthode repose sur le développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes. La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite qui est l'énergie de coupure.

3.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen (1975) [1], à partir de la méthode des ondes planes augmentées (APW) elle-même élaborée par Slater [2,3] et constitue une amélioration de cette dernière. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère *Muffin Tin* ou *MT*, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (3.1)$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW). Aussi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

3.2 La méthode APW (Augmented Plane Wave)

Slater a exposé la méthode APW dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme Muffin-Tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT) et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 3.1).

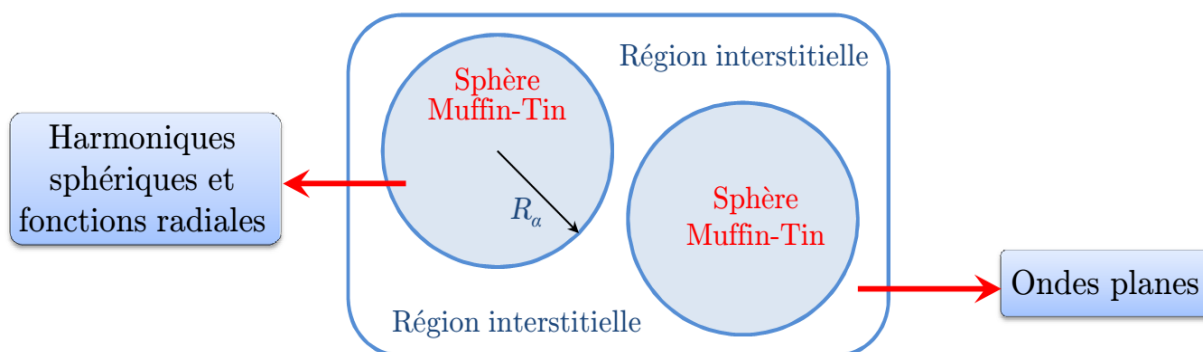


Figure 3.1 – Partition de l'espace selon la méthode APW en zone Muffin-Tin et en zone interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.2)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et $A_{\ell m}$ les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell, m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_\ell = 0 \quad (3.3)$$

où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (3.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r.U_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2r.U_2}{dr^2} \quad (3.4)$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 et où le recouvrement est construit en utilisant l'équation (3.4) et en l'intégrant par parties.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, ce qui conduit à la condition :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (3.5)$$

L'origine est prise au centre de la sphère; les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G ; les paramètres E_l constituent les coefficients variationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, d'indice G , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères MT et correspondent, de ce fait, à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie et de la coordination de la structure du matériau. En outre, les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice G . Ce qui signifie que les bandes d'énergie, pour un point k donné, ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

En raison de certaines limitations de la méthode APW, d'autres méthodes de calcul de structure électronique (dérivées de la méthode APW) ont été développées, notamment les méthodes LAPW, LAPW+lo et APW+lo [4, 5-7].

3.3 La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère muffin-tin, et la deuxième est l'espace restant qui représente la région interstitielle.

La fonction de base de la méthode LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.6)$$

La fonction d'onde devient :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.7)$$

où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant respectivement aux fonctions U_l et \dot{U}_l .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \cdot \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.8)$$

où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Deux paramètres régissent la précision de la méthode LAPW : le produit $R_\alpha^{\min} K_{\max}$ et l_{\max} .

R_α^{\min} : Représente le plus petit rayon des sphères muffin-tin.

K_{\max} : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle.

l_{\max} : La coupure du moment angulaire dans les sphères muffin-tin.

Un choix judicieux de ces paramètres de coupure consiste à prendre $R_\alpha^{\min} K_{\max} = l_{\max}$ mais en pratique l_{\max} est fixé à 10 et $R_\alpha^{\min} K_{\max}$ est compris entre 6 et 9.

La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW lorsque E_l est égale à la valeur de l'énergie E . De plus, les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et de $O(E - E_l)^4$ sur les bandes d'énergies, ce qui indique que le meilleur choix du paramètre E_l doit être au centre de la bande pour assurer de bons résultats. Par ailleurs, on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne par la suite le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur strictement limité à la sphère MT. Cette condition n'est jamais satisfaite en totalité excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même nombre azimutal l ; par conséquent, les états semi-cœur risquent d'être confondus avec les états de valence.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode LAPW sont sensibles au choix du paramètre E_l . Le cas le plus critique se situe là où il y a un chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [2], ce qui induit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie; ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes (the ghost band). Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables car elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères.

La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, c'est de rendre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de base $U_l(r)$ sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient, ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, continuées à la limite de cette sphère et à celle des ondes planes dans la région interstitielle.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ pour le cas non-relativiste ou relativiste, selon le nombre atomique de l'élément étudié.
- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisferont aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{\max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes G_{\max} (pour les détails concernant la détermination des fonctions radiales relativistes et non-relativistes et des coefficients A_{lm} et B_{lm} , se référer à [4,8]).

3.4 L'amélioration de la méthode LAPW :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut se révéler insuffisant.

En effet, les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique. Par contre, les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états semi-cœur participent à la liaison mais avec une faible contribution.

Pour traiter cette situation, deux moyens peuvent être utilisés : l'usage des fenêtres d'énergie multiple et l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

3.4.1 Les fenêtres d'énergie multiple

C'est la technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur. Elle consiste en la discrétisation du spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [4] tel que montré dans la figure 3.2. Les états de valence et du semi-cœur sont séparés au moyen de fenêtres dont un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a présence de *bandes fantômes* entre l'état de semi-cœur et ceux de valence.

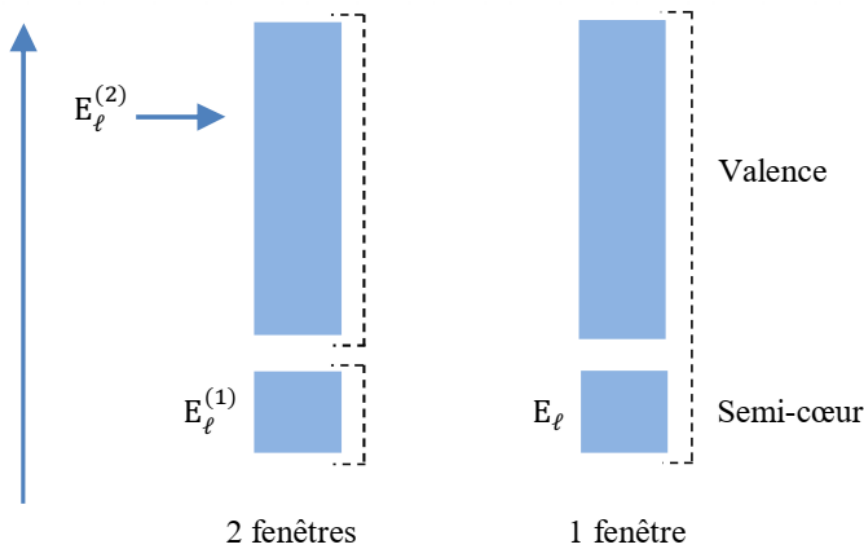


Figure 3.2 – Les fenêtres d'énergies multiples.

3.4.2 L'utilisation d'un développement en orbitales locales

3.4.2.1 La méthode LAPW plus les orbitales locales (LAPW+LO)

En 1991, Singh [9] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui, en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, et sont complètement confinées dans les sphères muffin-tin.

Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ à l'énergie E_1 dans la région de valence et par la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des états semi-cœur. En d'autres termes, elles se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions.

Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\varphi^{LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{LO} U_{1l}(r, E_{1l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_{1l}(r, E_{1l}) + C_{lm}^{LO} U_{2l}(r, E_{2l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.9)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères muffin-tin des autres atomes.

Les coefficients A_{lm}^{LO} , B_{lm}^{LO} et C_{lm}^{LO} sont déterminés de telle sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites des sphères muffin-tin.

3.4.2.2 La méthode APW+lo

Dans la méthode APW, les fonctions de base dépendent de l'énergie, et ceci constitue un problème. La méthode LAPW+LO permet l'élimination de cette dépendance mais au détriment de la taille de la base car ceci requiert une base plus grande et par conséquent, impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

En l'an 2000, Sjöstedt et al.[10] ont proposé la méthode APW+lo, qui inclut une base indépendante de l'énergie et de même taille que celle utilisée dans la méthode APW. L'une des forces de cette méthode est qu'elle combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes.

- le premier étant les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_i fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.10)$$

Mais ceci n'est pas suffisant pour décrire les fonctions propres. De ce fait, on ajoute un deuxième type de fonctions, appelé orbitales locales et notées lo, qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle des fonctions de base radiales.

- le deuxième étant un type de fonctions où les orbitales locales (lo) sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO et sont définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_{1l})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.11)$$

La détermination des coefficients A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} se fait par normalisation et en considérant que l'orbitale locale s'annule à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, sans avoir recours à une valeur importante du produit $R_\alpha^{\min} K_{\max}$.

3.5 Le code Wien2k

3.5.1 Introduction

Le code Wien2k a été élaboré et développé par Peter Blaha, Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [11] à l'université de technologie de Vienne en Autriche. C'est l'un des codes à potentiel total les plus utilisés et les plus fiables pour le calcul des propriétés physiques de matériaux cristallins (périodiques). Il s'agit d'un ensemble de programmes

en ForTran indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT constituant ainsi une implémentation très réussie de la méthode FP-LAPW.

Basé sur le formalisme de Kohn-Sham de la DFT où le potentiel est décrit dans une approximation de type muffin tin, le code Wien2k a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [12], les minéraux [13], les surfaces des métaux de transition [14], les oxydes non ferromagnétiques [15], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [16].

Deux principales parties sont nécessaires pour effectuer un calcul avec le code Wien2k : l'initialisation et l'exécution du cycle auto-cohérent.

Les principaux programmes à exécuter pour l'initialisation sont :

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

En utilisant la densité de charge de départ générée lors de l'initialisation, le cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle consiste en les étapes suivantes :

- (1) LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.
- (2) LAPW1 : calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- (3) LAPW2 : calcul les densités de valence.
- (4) LCORE : calcul les états du cœur et les densités.
- (5) MIXER : mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de Figure 3.3.

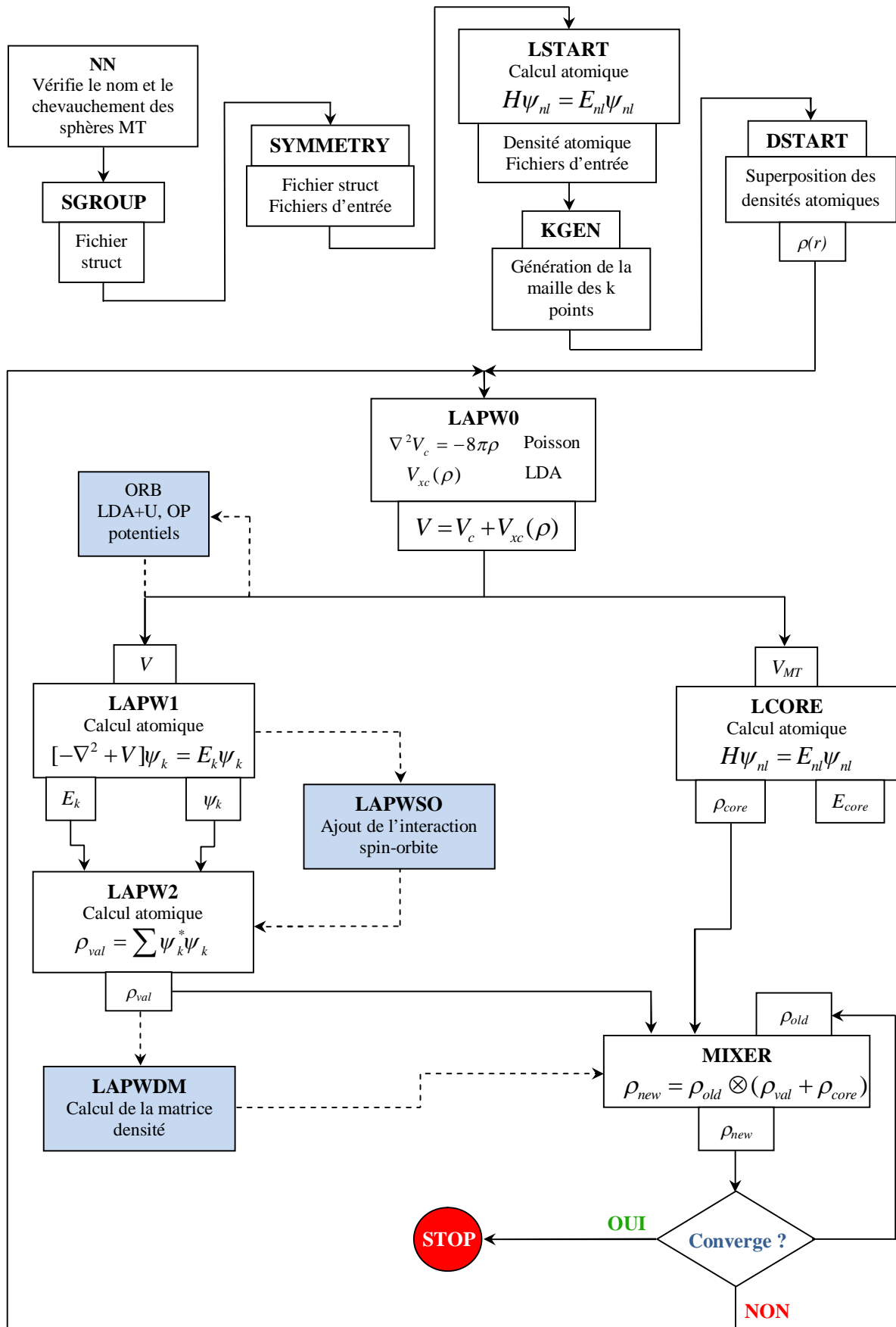


Figure 3.3 – Organisation des programmes dans Wien2k.

3.5.2 Étapes à suivre pour faire précéder les simulations à l'aide de WIEN2k

a) Génération de la structure :

- Sélection du groupe d'espace du matériel choisi.
- positions atomiques.
- Sélection des RMTd'atomes convenablement ajustés dans la structure cellulaire unitaire.

b) Initialisation :

Les matériaux sont initialisés par un processus étape par étape :

- Détection de la symétrie.
- Génération d'entrée automatique.
- Sélection des k-points générés en coin irréductible première zone Brillouin.
- Énergie de séparation minimale requise pour stabiliser la structure cellulaire unitaire.

c) Calculs SCF :

Au cours de l'auto-cohérente fonctionnelle, nous devons faire le choix approprié en ce qui concerne la nature des matériaux choisis. Pour un matériau non magnétique, il faut choisir l'option polarisée en spin. Dans le cas où le matériau est magnétique alors les étapes suivantes sont nécessairement considérées.

- Spin-polarisation
- Couplage spin-orbite (système électronique fortement localisé).
- Choix de la matrice diagonale dans les systèmes fortement corrélés.
- Limite de convergence des électrons et des charges.

Après l'achèvement réussi de SCF, différentes propriétés de problèmes sélectionnés sont analysées comme les constantes de réseau à l'équilibre, bulk modulus, l'énergie de cohésion, les structures de bande, le moment magnétique, les densités d'états, etc. Certains programmes supplémentaires sont également disponibles pour ce code afin d'analyser le comportement élastique et thermique des matériaux dans une large plage de pression et de température.

Références bibliographiques

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] D. J. Singh and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second Edition, Springer (2006).
- [5] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [6] Richard M. Martin, Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2004.
- [7] <http://www.wien2k.at/lapw/>
- [8] Fouad El Haj Hassan, «Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre», Thèse de doctorat, Université de Metz, France (2000).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [10] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun, 114, 15 (2000).
- [11] Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in :WIEN2K : An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Ed. K. Schwarz, Vienna Technological University, Vienna, Austria(2001).63
- Chapitre III La méthode des ondes planes augmentéesalinéatisées (FP-LAPW)
- [12] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, (Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO, Phys. Rev. B 42, (1990)2051.
- [13] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, (ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite), Am. Mineralogist, 81(1996)545.
- [14] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), Phys. Rev. Lett 74 (1995)1387.
- [15] X. G. Wang, R. Schlögl, M. scheffler, Phys. Rev. Lett 81, (1998)1038.
- [16] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev.Lett 75, (1995)3545.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons en un premier lieu les résultats du calcul de la structure électronique du composé binaire ou bien la matrice semi-conductrice hôte sulfure de calcium CaS dans sa phase la plus stable, en l'occurrence la structure rocksalt du NaCl, et par la suite, nous exposerons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ pour différentes concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 constituants nos semi-conducteurs magnétiques dilués pour étudier l'effet du dopage par les éléments $3d$ sur les différentes propriétés physiques, à savoir les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, calculées en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW+lo) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel qu'implémenté dans le code Wien2K.

4.1 Étude du semi-conducteur hôte CaS

4.1.1 Détails de calcul

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du sulfure de calcium CaS en utilisant les calculs de premier principe ou « ab initio » basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2], à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) [3] implémentée dans le code Wien2K [4]. L'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [5] est utilisée pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Cette approximation est jugée très efficace en particulier pour l'optimisation géométrique des structures cristallographiques et dans le calcul des propriétés structurales de nos matériaux tels que le paramètre de maille, module de compressibilité et sa première dérivée.

Les propriétés électroniques, et en particulier les structures de bandes, sont calculées tout d'abord en utilisant l'approximation GGA-WC et ensuite corrigées par l'utilisation de l'approximation ou le potentiel TB-mBJ (pour Tran Blaha modified Becke Johnson) qui s'est révélée très efficace pour décrire les propriétés électroniques des composés semi-conducteurs ou isolants.

Nous avons élargi les fonctions de base jusqu'à $R_{MT} \times K_{MAX} = 8$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin [3] et K_{MAX} est le module maximal des vecteurs du réseau réciproque. La valeur maximale des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères atomiques a été développée jusqu'à $l_{MAX} = 10$. Nous avons traité les états de calcium (Ca^{20}) : $4s^2$ et le soufre (S^{16}) : $3s^23p^4$ comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées. Les effets relativistes sont pris en compte à travers tous les calculs pour la totalité des composés étudiés.

La zone de Brillouin a été échantillonnée en utilisant une grille de Monkhorst-Pack [6, 7] de $14 \times 14 \times 14$ k-points dans le calcul de l'énergie totale pour CaS dans la structure NaCl, ce qui correspond à un nombre de 104 k-points.

Les rayons muffin-tin RMT sont choisis de telle manière qu'il n'y aurait aucun recouvrement ou chevauchement des sphères muffin-tin. Les valeurs choisies sont 2.40 a.u. et 2.30 a.u. pour les atomes Ca et S, respectivement, tandis que l'énergie de coupure qui définit la séparation des états de valence des états de cœur a été prise égale à -6,0 Ry.

Le composé binaire CaS appartient à la famille II-VI des chalcogénures de calcium qui cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de type (B1) ou rocksalt du NaCl montrée sur la figure 4.1 où l'atome Ca est situé à l'origine (0, 0, 0) et l'atome S occupe la position de coordonnées (0.5, 0.5, 0.5) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($N^\circ.225$) [8]. Dans cette structure, chaque atome ou cation Ca est entouré, dans un environnement octaédrique, par six atomes ou anions S situés à la même distance, et de même chaque anion S est entouré par six cations Ca ; la coordination est dite (6 :6).

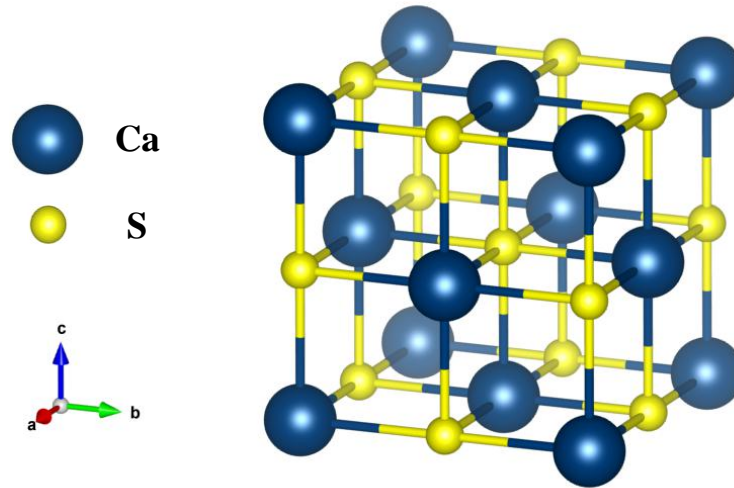


Figure 4.1 – La structure cristallographique rocksalt (B1) de composé CaS.

4.1.2 Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, notamment le paramètre du réseau a_0 le module de compressibilité B et sa première dérivée B' , nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self-consistent) de l'énergie totale pour différents volumes de la maille élémentaire de la structure rocksalt de CaS. Les résultats obtenus ont été ensuite interpolés ou bien « fittés », tel que montré sur la figure 4.2, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (4.1)$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (4.2)$$

où E_0 représente l'énergie correspondant au volume V_0 de l'état fondamental, et par conséquent, au paramètre du réseau d'équilibre a_0 et est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$ et B est le module de compressibilité déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$ et B' la dérivée du coefficient de compression tel que :

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (4.3)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4.4)$$

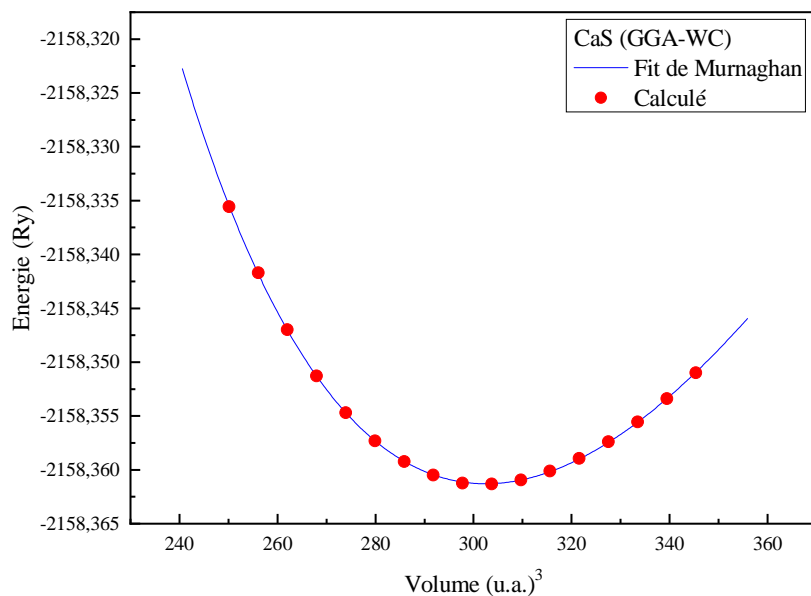


Figure 4.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CaS calculée par l'approximation GGA-WC.

Les résultats du calcul des paramètres structuraux d'équilibre pour le composé CaS dans la structure rocksalt obtenus par l'approximation GGA-WC sont listés dans le tableau 4.1 et comparés à d'autres résultats expérimentaux [10,11] et théoriques [12-23].

Tableau 4.1 – Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' du CaS à l'équilibre.

CaS	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
Nos calculs	5.636	61.377	4.885
Expérimental	5.689 ^a , 5.69 ^b		
Autres calculs	5.717 ^c , 5.564 ^c	57.42 ^c , 67.4 ^c	3.8 ^c , 4.4 ^c
	5.598 ^d , 5.721 ^e	65.2 ^d , 57 ^e	4.1 ^d , 4.2 ^g
	5.408 ^f , 5.689 ^g	64 ^g , 68.5 ^h	4.1 ^h , 4.07 ⁱ
	5.67 ^h , 5.66 ⁱ	70 ⁱ , 56.23 ^j	3.8 ^j , 3.88 ^k
	5.72 ^j , 5.71 ^k	57 ^{l,m} , 55.5 ^k	4.1 ^{l,m} , 4.1 ⁿ
	5.71 ^{l,m} , 5.6409 ⁿ	61.53 ⁿ	

^a Ref. [10], ^b Ref.[11], ^c Ref.[12], ^f Ref.[13], ^e Ref.[14], ^f Ref.[15], ^g Ref.[16], ^h Ref.[17], ⁱ Ref. [18], ^j Ref.[19], ^k Ref.[20], ^{l,m} Ref.[21,22], ⁿ Ref.[23]

Le paramètre de réseau obtenu pour CaS en utilisant l'approximation GGA-WC est en bon accord avec les valeurs expérimentales reportées par Luo et al. [10] et Ekbundit

et al. [11] et avec les autres valeurs théoriques dans le tableau 4.1. De même, en ce qui concerne le module de compressibilité.

4.1.3 Propriétés électroniques

4.1.3.1 Structure de bandes d'énergie

En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons déterminé les structures de bandes électroniques en spin polarisé suivant les directions de haute symétrie pour CaS dans la structure rocksalt, respectivement, par l'approximation GGA-WC[5] et par l'approximation TBmBJ-WC[24,25] que nous avons représenté sur la figure 4.3.

L'une des limitations bien connues de la théorie de la fonctionnelle de la densité par ses approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) du potentiel d'échange et de corrélation est la sous-estimation de la valeur du gap par rapport à l'expérimental pour les matériaux semi-conducteurs et isolants. Pour y remédier, d'autres approximations ou corrections ont été développées afin de déterminer des valeurs plus ou moins exactes des gaps qui détermineront la nature et les propriétés électroniques des matériaux.

La correction à laquelle nous avons fait appel est la forme alternative de la GGA-WC [5] apportée par le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ pour modified Becke Johnson) [24] et amélioré par Tran et Blaha (TB-mBJ) [25]. Cette dernière approximation (TB-mBJ) corrige le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson et permet d'obtenir des gaps précis et comparables aux données expérimentales.

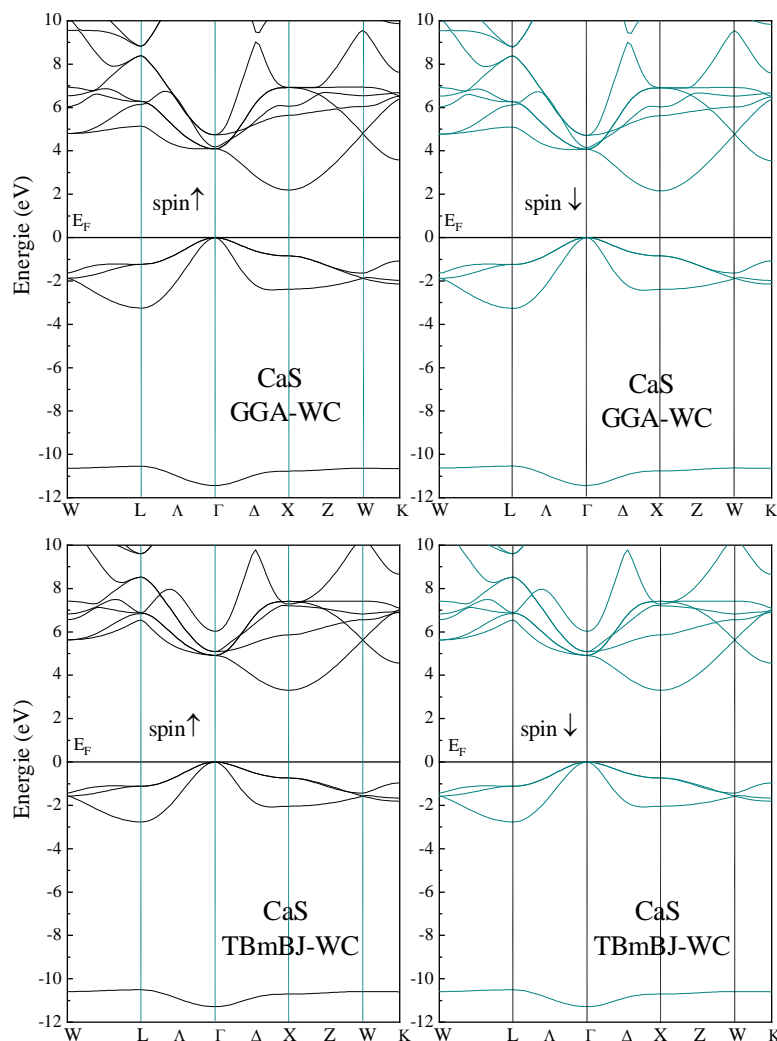


Figure 4.3 – Structures de bandes du composé CaS obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ-WC. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

A partir de la figure 4.3, on constate que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et, donc, moins localisés. On remarque également que les spins majoritaires et minoritaires de CaS par l'approximation (GGA-WC et TBmBJ-WC) possèdent des structures des bandes identiques caractérisées par un gap ou bande interdite indirecte $E^{\Gamma-X}$ situé au points de haute symétrie entre le maximum des bandes de valence qui coïncide au point Γ et le minimum de la bande de conduction qui est situé au point X . De plus, les structures de bandes symétriques indiquent ou confirment que le composé CaS n'est pas magnétique.

Les valeurs du gap d'énergie que nous avons calculé sont reportées dans le tableau 4.2 et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. La valeur obtenue pour le gap est en bon accord avec les valeurs théoriques, mais elle est

relativement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience de la DFT concernant les semi-conducteurs et les isolants en matière de la sous-estimation du gap [26]. Notons que l'approximation TBmBJ permet d'améliorer la valeur du gap par rapport à l'approximation GGA-WC et par rapport aux autres approximations telles que la LDA ou GGA-PBE dans la mesure où elle donne une valeur qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale du gap pour CaS.

Tableau 4.2 – Valeurs de l'énergie du gap du CaS.

CaS	$E^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	$E^{\Gamma-X}$ (eV)
GGA-WC	4.0983	2.2285
TBmBJ-W	4.9125	3.3082
Expérimental	5.343 ^a	5.8 ^a
Théorie	3.969 ^b	2.111 ^b
	3.9 ^c	1.9 ^c
	4.25 ^c	2.15 ^c
	4.2 ^c	2.1 ^c

^a Ref.[27], ^b Ref.[16], ^c Ref.[28].

4.1.3.2 Densités d'états électroniques (DOS)

La densité d'états DOS électroniques (DOS pour density of states), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. C'est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle est directement liée à la structure de bandes et nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les densités d'états totale et partielle de CaS, calculées par la méthode du octaèdre et l'approximation TBmBJ-WC, sont illustrées sur la figure 4.4. Les calculs sont effectués en utilisant la valeur optimisée de la constante de réseau et en considérant le niveau de Fermi comme origine des énergies.

La figure 4.4 montre clairement l'existence de trois régions distinctes, séparées par des bandes interdites, dont l'une est située au-dessous du niveau de Fermi E_F et les deux autres dans la bande de valence. La région la plus profonde de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -11 eV à -10.5 eV et est dominée par les états de type s du soufre (S) avec une faible contribution des états de type p du calcium (Ca).

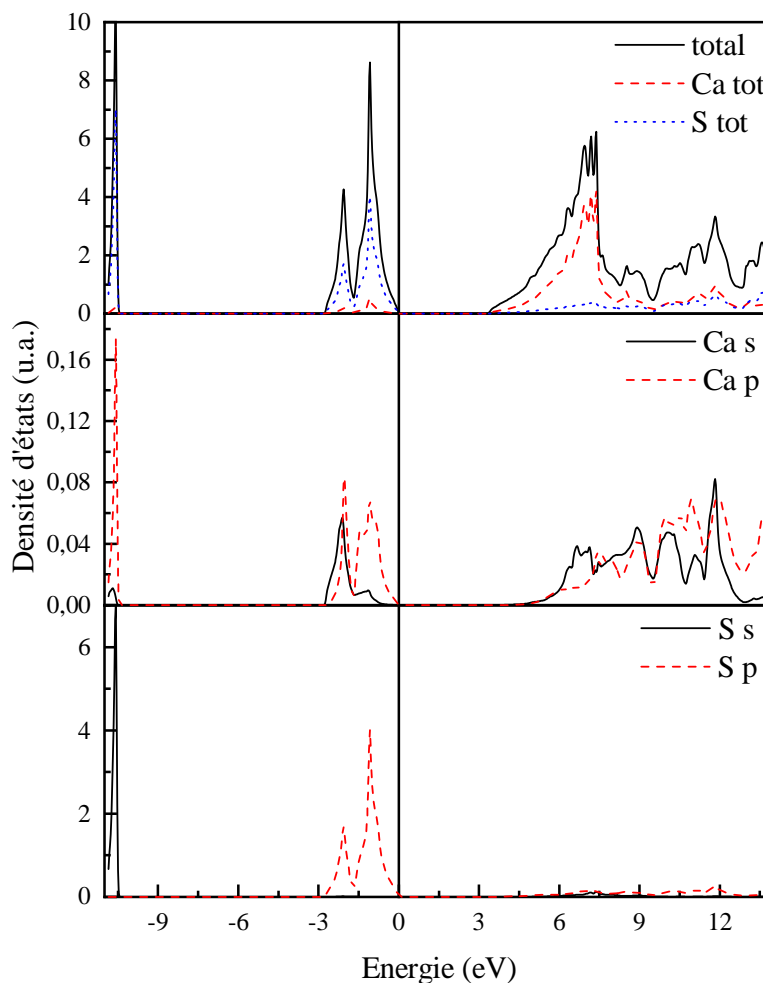


Figure 4.4 – Densités d'états électroniques totale et partielle du CaS dans la phase rocksalt obtenues par la TBmBJ-WC.

La région la plus haute de la bande de valence, située entre -3 eV et E_F , est constituée principalement des états p du soufre (S) avec une faible contribution des états s et p du calcium (Ca). Concernant la bande de conduction, située au-dessus de E_F , la figure 4.4 montre qu'elle est en grande majorité dominée par les états électroniques s et p du calcium (Ca) et une faible contribution des états p du soufre (S). Enfin, on voit clairement, à partir des courbes de densités d'états, la forte hybridation entre les états s de Ca et les états p de S. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches et, également, aux courtes liaisons.

4.2 Étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$

4.2.1 Méthode

Comme pour le CaS pur, les résultats présentés dans cette partie qui concerne l'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, ont été obtenus en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales (FP-LAPW+lo) implémentée dans le code WIEN2K [4] en conjonction avec l'approche de la supercellule. La méthode (FP-LAPW+lo) une méthode dite « tous électron » et à « potentiel total ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation récente du gradient généralisée (GGA-WC)[5] et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [24].

Les composés étudiés sont constitués d'éléments appartenant aux colonnes II (Ca) et VI (S) dopés aux éléments $3d$ ou métaux de transition V, Cr et Co de la classification périodique de Mendeleïev avec des concentrations de 0.0625, 0.125 et 0.25. Ce qui constitue des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS pour diluted magnetic semiconductors) à base d'éléments II-VI.

Les configurations électroniques des atomes constituant les matériaux objets de cette étude sont les suivantes :

Ca : $[\text{Ar}]4s^2$, S : $[\text{Ne}]3s^2, 3p^4$, V : $[\text{Ar}]3d^3, 4s^2$, Cr : $[\text{Ar}]3d^5, 4s^1$ et Co : $[\text{Ar}]3d^7, 4s^2$

Dans cette partie, nous avons adopté les mêmes paramètres de calcul en termes $R_{MT} \times K_{MAX}$, G_{MAX} , l_{MAX} , énergie de coupure et RMT précédemment décrits pour CaS. Cependant, afin de pouvoir étudier les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 , nous avons fait appel à la technique de la supercellule qui consiste, en un premier lieu, en la construction :

- d'une supercellule tétragonale de $(1 \times 2 \times 2)$ de 32 atomes avec le groupe d'espace $P4/mmm$ N°.123.
- d'une supercellule tétragonale de $(1 \times 1 \times 2)$ de 16 atomes et avec le groupe d'espace $P4/mmm$ N°.123.
- d'une supercellule cubique standard de $(1 \times 1 \times 1)$ de 8 atomes avec le groupe d'espace $pm\bar{3}m$ N°.221.

Ensuite, on procède par substitution cationique en remplaçant un ion Ca (cation) par un atome du métal de transition TM dans chaque supercellule ou supermaille pour

obtenir les semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Ca}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.875}\text{TM}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{S}$ tel que montré sur la figure 4.5.

L'intégration de la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant des grilles de Monkhorst-Pack [6,7] de $(2 \times 2 \times 5)$, $(4 \times 4 \times 2)$ et $(4 \times 4 \times 4)$ pour les supercellules de 32, 16 et 8 atomes, respectivement. Les rayons muffin-tin (RMT) de Ca, S, V, Cr et Co sont choisis toujours de telle sorte qu'il n'y ait aucun chevauchement des sphères muffin-tin. On considère que les calculs auto cohérents ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy.

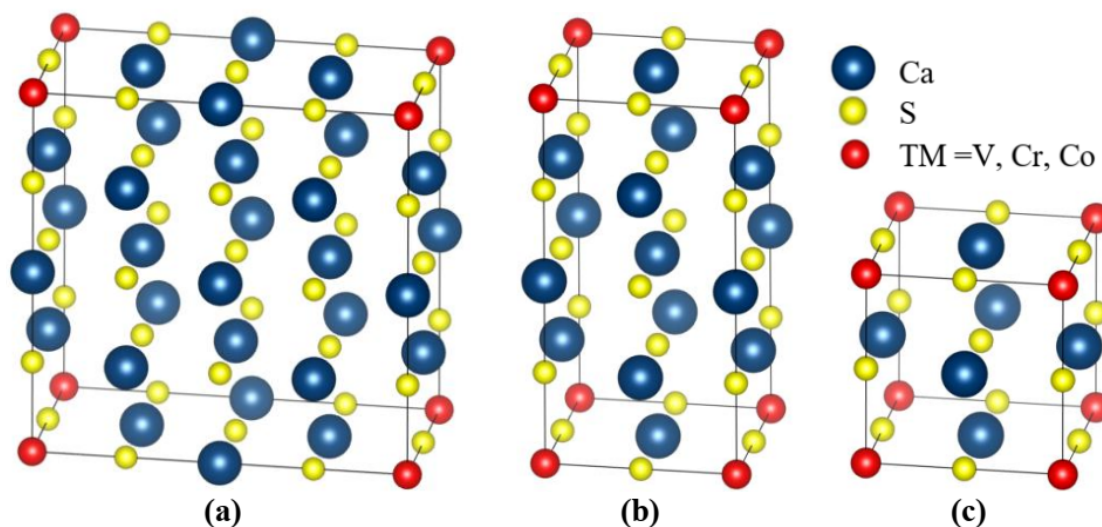


Figure 4.5 – Représentation schématique des structures cristallographiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec $\text{TM}=\text{V}, \text{Cr}$ et Co :

- (a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{S}$ ($1 \times 2 \times 2$) supercellule de 32 atomes pour $x = 0.0625$.
- (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{TM}_{0.125}\text{S}$ ($1 \times 1 \times 2$) supercellule de 16 atomes pour $x = 0.125$.
- (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{S}$ ($1 \times 1 \times 1$) supercellule de 8 atomes pour $x = 0.25$.

4.2.2 Propriétés structurales des DMS

Nous avons représenté les résultats des calculs des énergies totales en fonction du volume, obtenus par l'approximation GGA-WC pour les composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ et Co) avec différentes concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 sur les figures 4.6, 4.7 et 4.8. Nous avons procédé ensuite au calcul des paramètres structuraux à l'équilibre statique, et ce par le «fitting» de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [9].

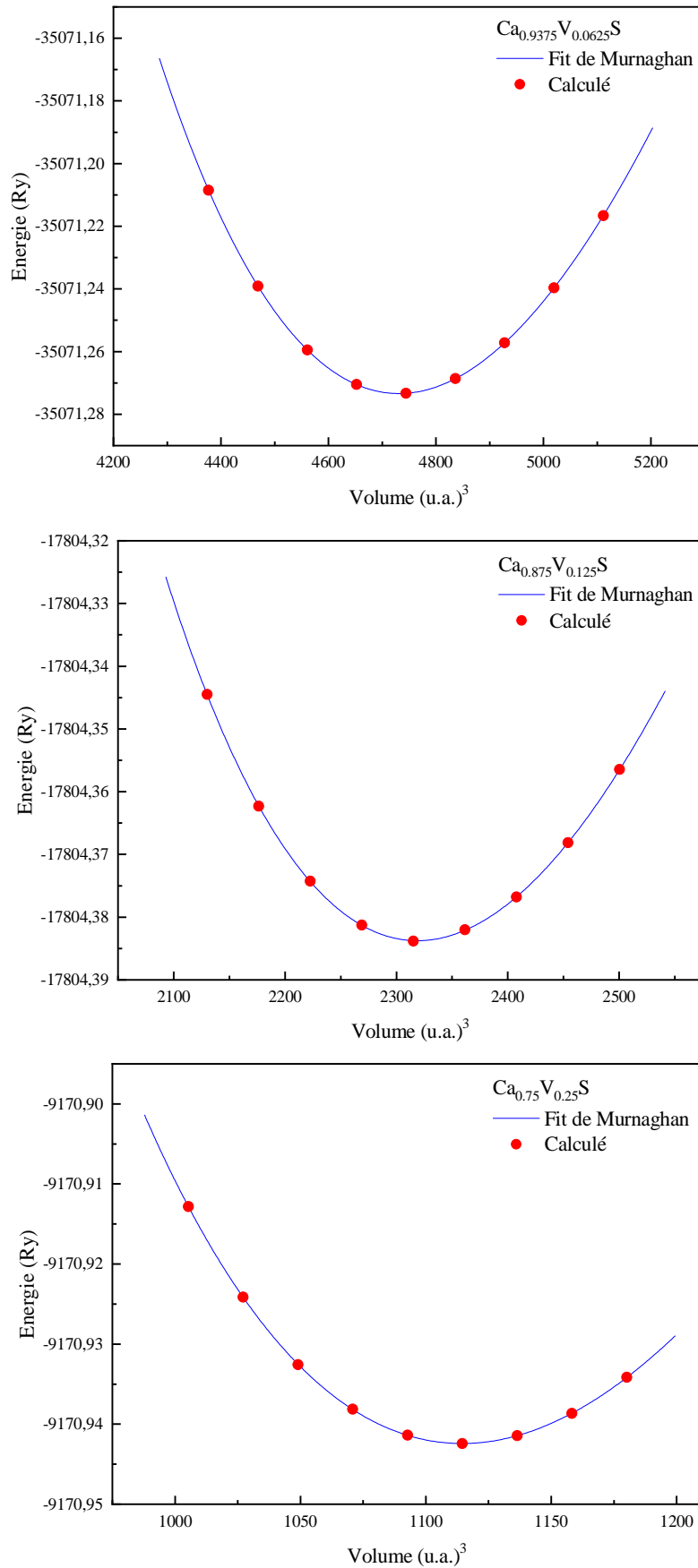


Figure 4.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 .

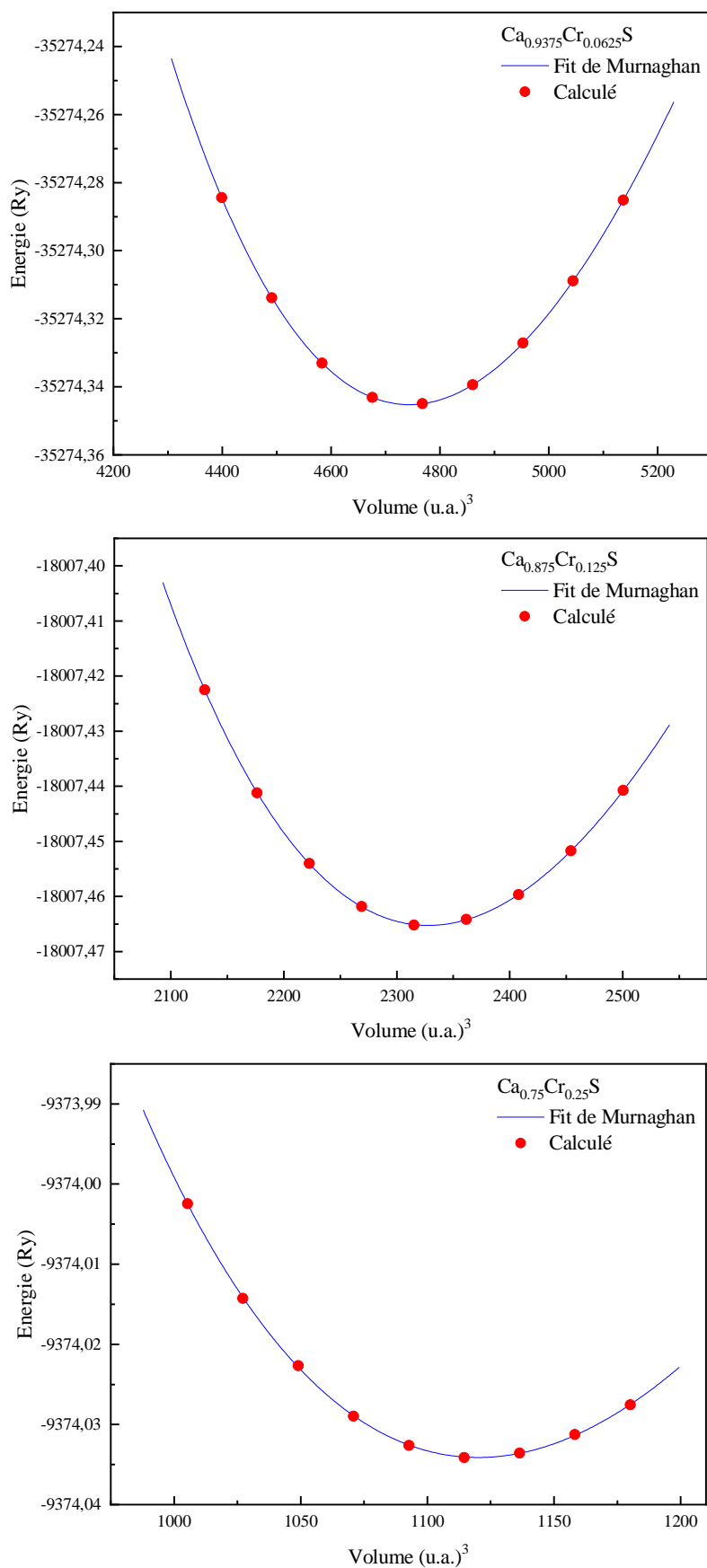


Figure 4.7 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 .

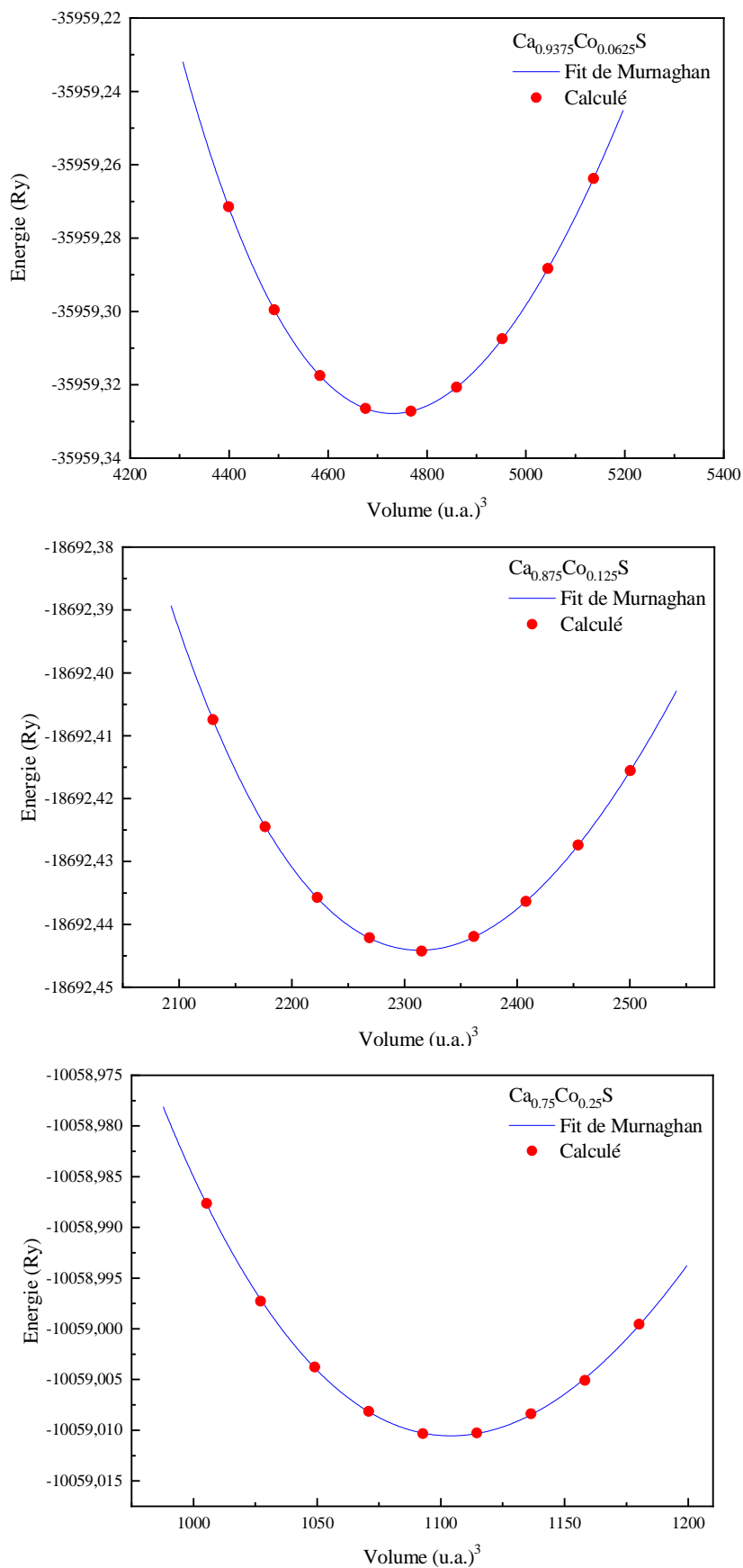


Figure 4.8 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Ca_{1-x}Co_xS aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 .

Tableau 4.3 – Paramètre de réseau a_0 (Å) , module de compressibilité B(GPa) et sa première dérivée B' à l'équilibre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec différentes concentrations $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.25 de V, Cr et Co.

Composé	x	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
CaS	0	5.636	61.377	4.885
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	5.600	63.184	4.009
	0.125	5.561	64.003	4.521
	0.25	5.482	69.167	4.637
Autre calcul	0.25	5.570 ^a	62 ^a	4.2 ^a
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	5.604	62.819	4.176
	0.125	5.568	64.051	4.153
	0.25	5.488	67.542	4.482
Autres calculs	0.25	5.583 ^b	61 ^b	4.2 ^b
	0.25	5.503 ^c	66.67 ^c	4.12 ^c
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	5.599	62.819	3.753
	0.125	5.556	65.853	3.511
	0.25	5.467	66.432	3.888

^a Ref. [21], ^b Ref. [22], ^c Ref. [23]

Les résultats des paramètres d'équilibre des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ avec les différentes concentrations $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.25 de V, Cr et Co sont représentés dans le tableau VI.3 ou figurent d'autres résultats théoriques [21-23] à des fins de comparaison.

Les paramètres structuraux des composés ternaires $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.25$ sont conformes à ceux obtenus par Hamidane et al.[21, 22] et par Obeid et al.[23]. Pour les autres composés ternaires, et au mieux de notre connaissance, il n'existe pas de travaux ou de données dans la littérature pour comparer nos résultats, et par conséquent, ils seront considérés comme étant prédictifs.

On remarque également que le paramètre du réseau d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration du TM (V, Cr, Co) pour chaque composé. En effet, la dépendance du paramètre du réseau à la concentration s'explique par le fait que lorsque l'atome de Ca est substitué par l'atome V, Cr ou Co, qui ont un rayon ionique inférieur à celui de Ca, la constante de réseau diminue. Par conséquent, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration du TM pour tous les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ce qui reflète l'augmentation de la dureté avec la teneur en atomes TM.

Conventionnellement, pour un alliage la variation de la constante du réseau en fonction de la concentration du dopants $a(x)$ est régit par l'équation de la loi de Vegard [29], donnée pour $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ par :

$$a(x) = (1 - x) \cdot a_{\text{CaS}} + x \cdot a_{\text{TMS}} \quad (4.5)$$

Le calcul de la constante de réseau de $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ en fonction de la concentration x de TM comparé à la loi de Vegard est représenté dans la figure 4.9 qui montre que les variations des constantes des réseaux des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ dévient légèrement de la loi de Vegard, et comme prévu pour ces types de matériaux et de ce niveau de concentration où x varie de 0 à 0.25 et où la taille des atomes est le facteur déterminant ces déviations relatives.

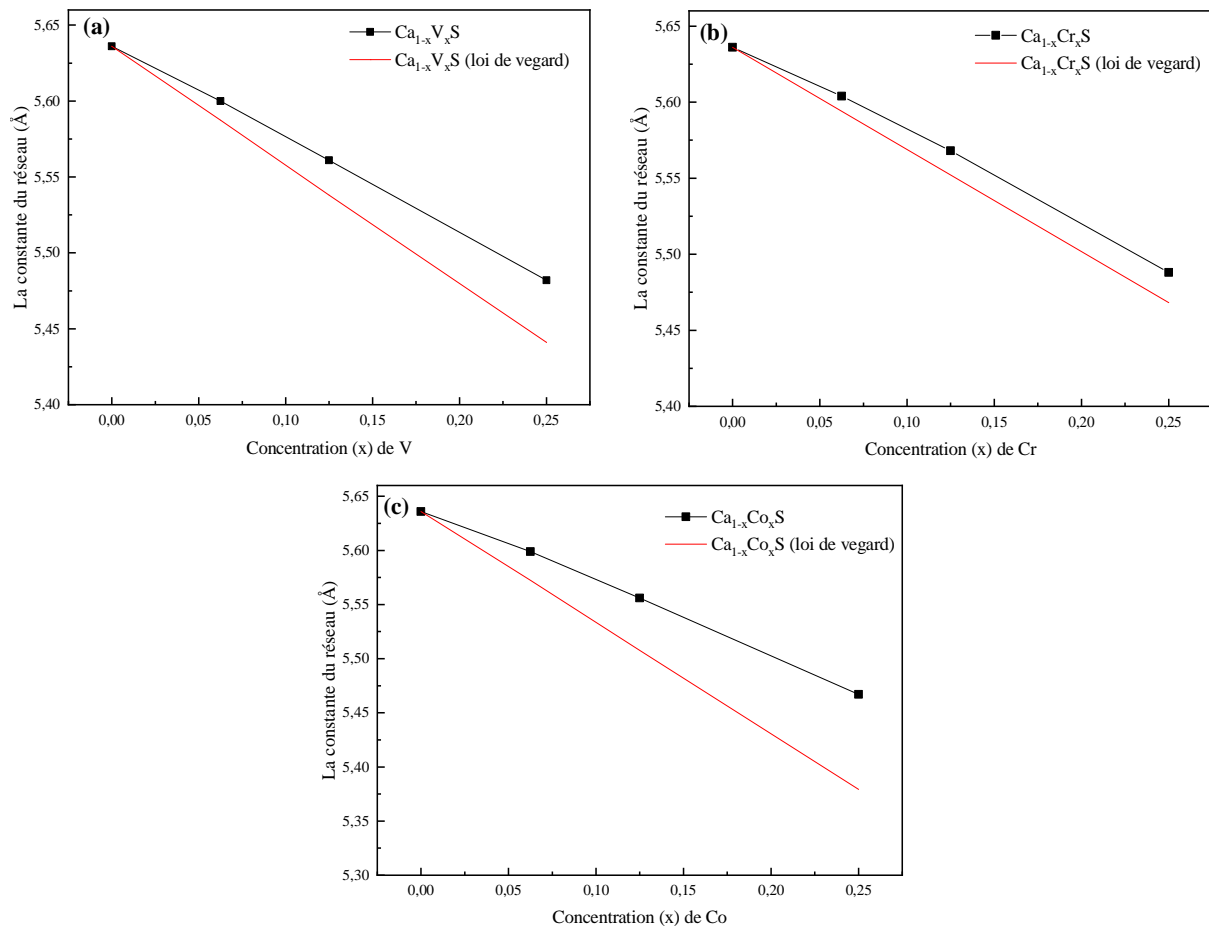


Figure 4.9 – Comparaison entre la loi de Vegard et la constante du réseau calculée en ajustant l'équation de Murnaghan de : (a) $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ (b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ pour les concentrations $x = 0.0625, 0.125, 0.25$.

4.2.3 Propriétés électroniques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V, Cr et Co)

4.2.3.1 Structures de bandes électroniques

Dans le but d'étudier la structure électronique des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V, Cr et Co), nous avons calculé la structure de bandes en spin polarisé pour chaque composé à l'équilibre en utilisant le paramètre du réseau optimisé au préalable et l'approximation GGA-WC et par la suite, l'approximation TBmBJ qui permet d'améliorer le calcul de la structure de bandes et par conséquent la valeur du gap. Les structures de bandes d'énergie en spin polarisé, calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 obtenues par les approximations GGA-WC et TBmBJ, sont illustrées respectivement sur les figures 4.10-18.

A première vue, on constate que ces figures montrent clairement, que pour tous les composés étudiés, l'existence d'un grand échange de splitting entre les états des spins majoritaires (spin up) et les états des spins minoritaires (spin down) à travers le niveau de Fermi. Ceci signifie que l'introduction des atomes de métaux de transition V, Cr et Co, dans le semi-conducteur hôte CaS, conduit à l'apparition d'un ordre magnétique dans les différents composés.

Aussi, les principales caractéristiques qui présentent ces figures sont que les structures de bande en spin polarisé calculées pour les deux composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ présentent un comportement clairement demi-métallique ferromagnétique (DMF) pour toutes les concentrations étudiées, tandis que le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ est demi-métallique ferromagnétique uniquement à la concentration $x = 0.0625$ et a tendance à perdre ce comportement avec l'augmentation de la concentration x tel que montré sur les figures 4.17 et 4.18 où le niveau de Fermi intercepte le haut de la bande de valence ce qui confère un comportement métallique au composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, et ce pour les deux approximations utilisées (GGA-WC ou TBmBJ). De plus, et comme prévu pour $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, on remarque que les structures de bandes des spins majoritaires (spins up) exhibent un comportement métallique, tandis que celles des spins minoritaires (spins down) présentent un gap demi-métallique ferromagnétique clair qu'on note E_{HMF} pour toutes les concentrations étudiées. Inversement, pour $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$, la bande interdite ou le gap E_{HMF} apparaît dans la structure de bande des spins majoritaires (spins up) tandis que la structure de bande des spins minoritaires (spins down) présente un caractère métallique. Ce comportement n'a été observé que pour les composés II-VI

dans la structure zinc blende et où la liaison est tétraédrique tels que le CdS, BeTe, ZnS et ZnSe dopés avec Fe, Co et Ni [30-33].

Les valeurs des gaps demi-métalliques ferromagnétiques obtenues par la GGA-WC et par TBmBJ et reportées sur le tableau 4.4, représentent la différence d'énergie la plus faible entre le minimum de la bande de conduction (CBM de l'anglais conduction band minimum) et le maximum de la bande de valence (VBM pour valence band maximum). Pour $\text{Ca}_{0.9375}(\text{V},\text{Cr})_{0.0625}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.875}(\text{V},\text{Cr})_{0.125}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}(\text{V},\text{Cr})_{0.25}\text{S}$, le CBM et le VBM sont situés au point (Γ), qui est le centre de la zone de Brillouin, ce qui indique la nature directe du gap demi-métallique ferromagnétique E_{HMF} pour ces composés. Cependant, $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ montre un gap EHFm indirect du fait que le CBM et le VBM sont situés, respectivement, en (Γ) et (R).

Nous reportons également sur le tableau 4.4 les valeurs calculées du gap demi-métallique noté G_{HM} (flip gap), qui est un paramètre très important, requis pour les matériaux utilisés pour des applications en spintroniques et défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires(minoritaires) et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spins majoritaires(minoritaires) par rapport au niveau de Fermi [34,35].

Nous avons remarqué que les gaps E_{HMF} et G_{HM} obtenus en utilisant la GGA-WC diminuent avec l'augmentation de la concentration pour tous les composés demi-métalliques ferromagnétiques ce qui est dû à l'élargissement des états $3d$ de l'atome métal de transition (V, Cr, Co) dans le gap. Cette tendance est observée pour le CaS dopé V (Cr) [22] et plusieurs semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI et dopé aux éléments $3d$ [36-38]. De plus, TBmBJ donne des valeurs plus élevées et meilleures pour les gaps E_{HMF} et G_{HM} par rapport à la GGA-WC, GGA-PBE [21, 23] ou encore PBE+U [23] en raison du potentiel d'échange et corrélation semi-local TB-mBJ qui peut fournir des bandes interdites parfaites par rapport à l'approximation LDA et aux différentes versions de l'approximation GGA pour les semi-conducteurs et les isolants [39-41].

Tableau 4.4 – Les gaps demi-métalliques ferromagnétiques E_{HMF} (eV) et les gaps demi-métalliques G_{HM} (eV) pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V et Cr) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et s $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$.

Composé	x	E_{HMF}	G_{HM}	V_{xc}	Caractère
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	2.104	0.922	GGA-WC	DMF
		2.428	1.172	TBmBJ-WC	DMF
	0.125	2.018	0.777	GGA-WC	DMF
		3.105	1.027	TBmBJ-WC	DMF
	0.25	1.844	0.583	GGA-WC	DMF
		2.902	1.083	TBmBJ-WC	DMF
Autre calcul	0.25	2.035 ^a	0.916 ^a	GGA-PBE	DMF
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	2.119	0.893	GGA-WC	DMF
		2.446	0.999	TBmBJ-WC	DMF
	0.125	2.052	0.809	GGA-WC	DMF
		2.377	0.920	TBmBJ-WC	DMF
	0.25	1.880	0.805	GGA-WC	DMF
		2.996	1.114	TBmBJ-WC	DMF
Autres calculs	0.25	3.122 ^b	1.390 ^b	mBJ-LDA	DMF
	0.25	2.250 ^c	1.100 ^c	GGA-PBE	DMF
	0.25	2.550 ^c	0.850 ^c	PBE+U	DMF
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	2.205	0.173	GGA-WC	DMF
		2.584	0.295	TBmBJ-WC	DMF
	0.125	-	-	GGA-WC	MF
		-	-	TBmBJ-WC	MF
	0.25	-	-	GGA-WC	MF
		-	-	TBmBJ-WC	MF

^a Ref.[21], ^b Ref.[22], ^c Ref.[23]

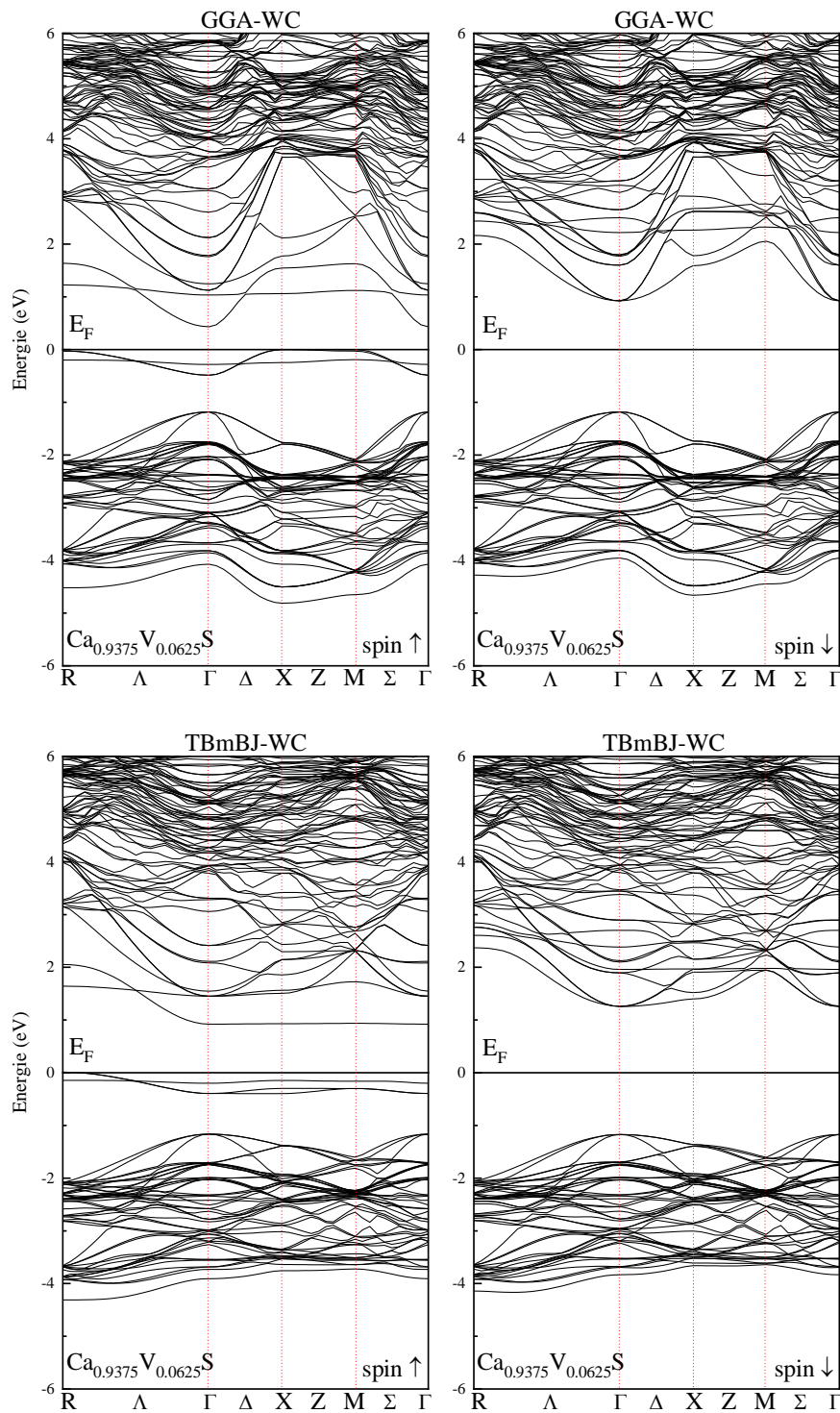


Figure 4.10 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

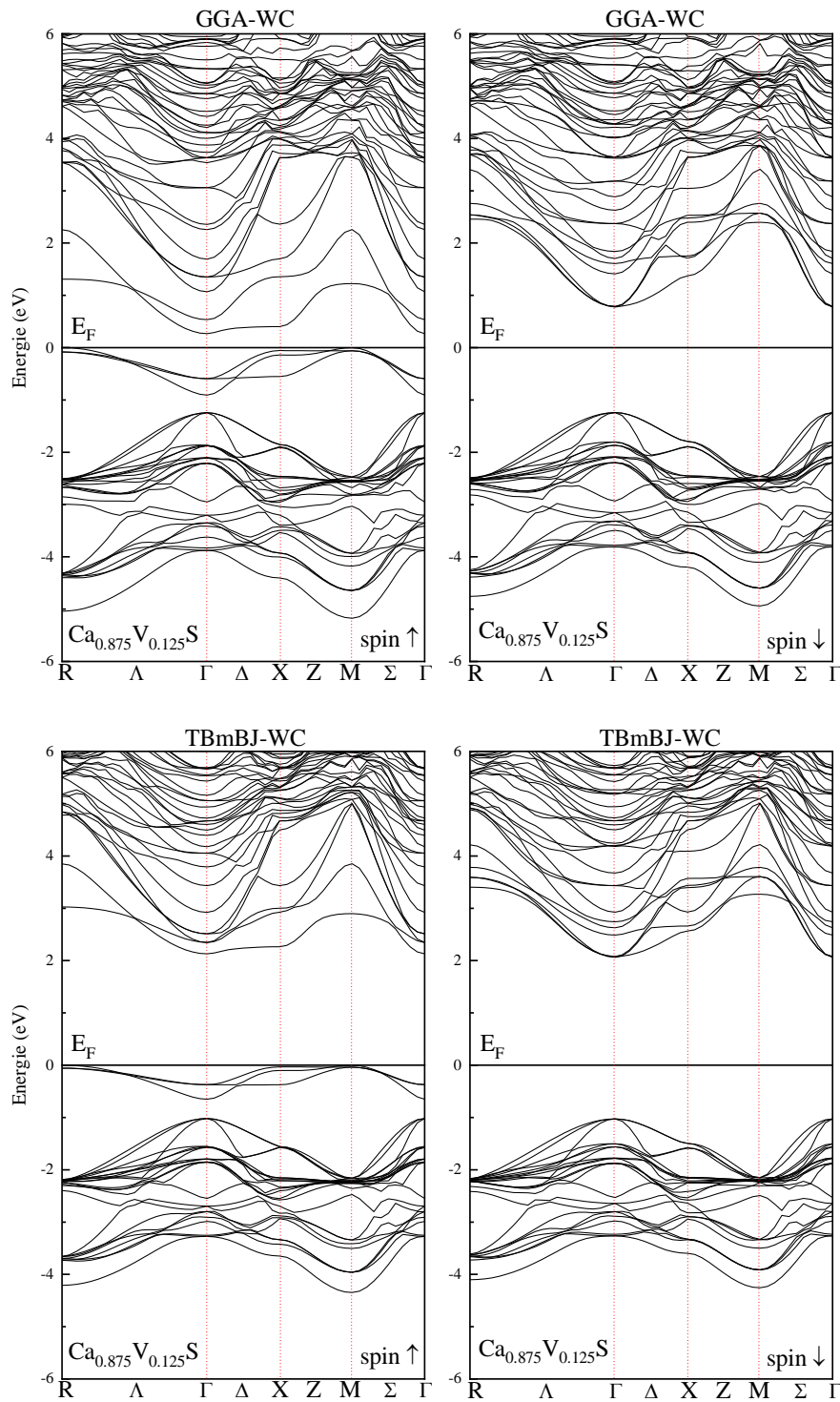


Figure 4.11 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

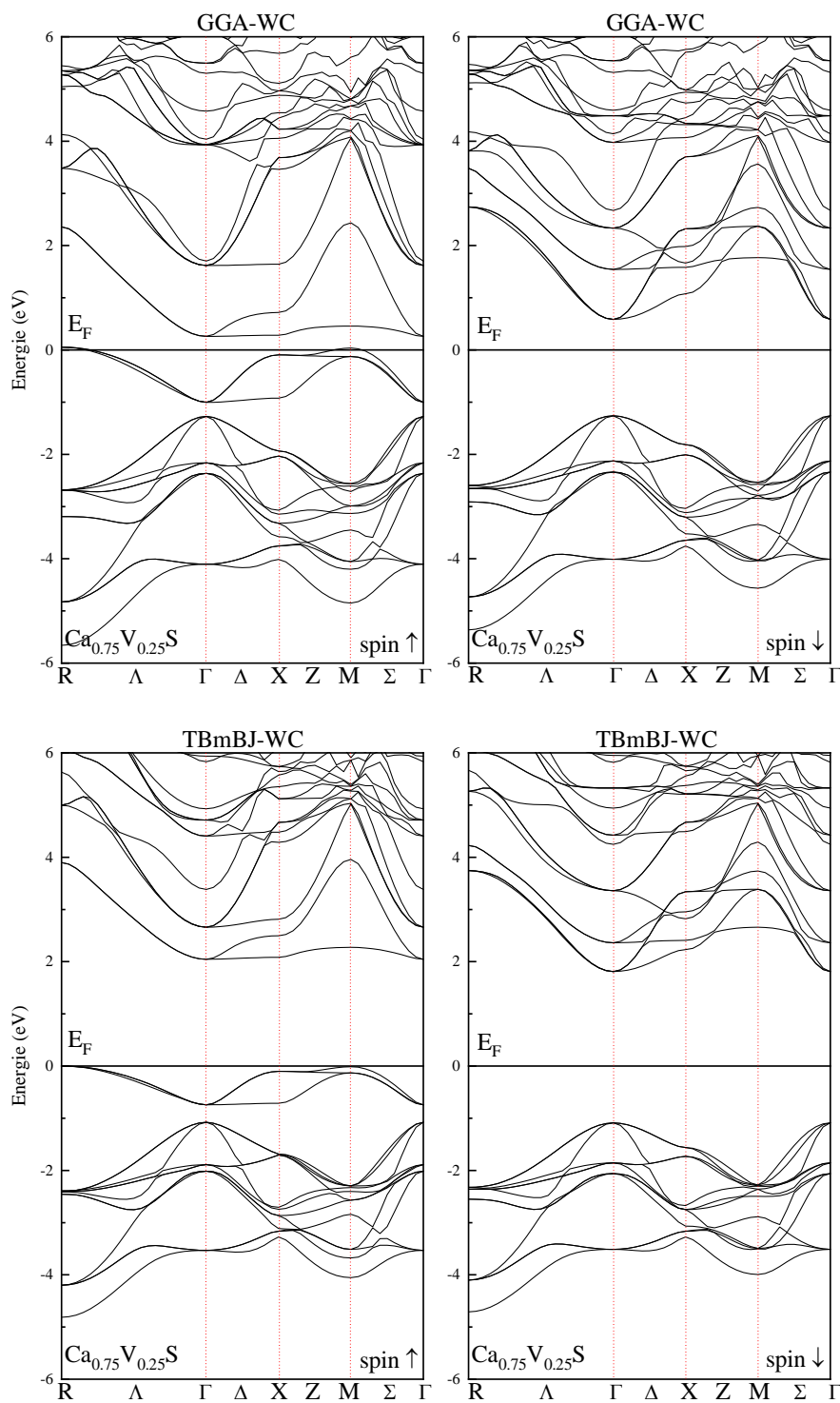


Figure 4.12 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

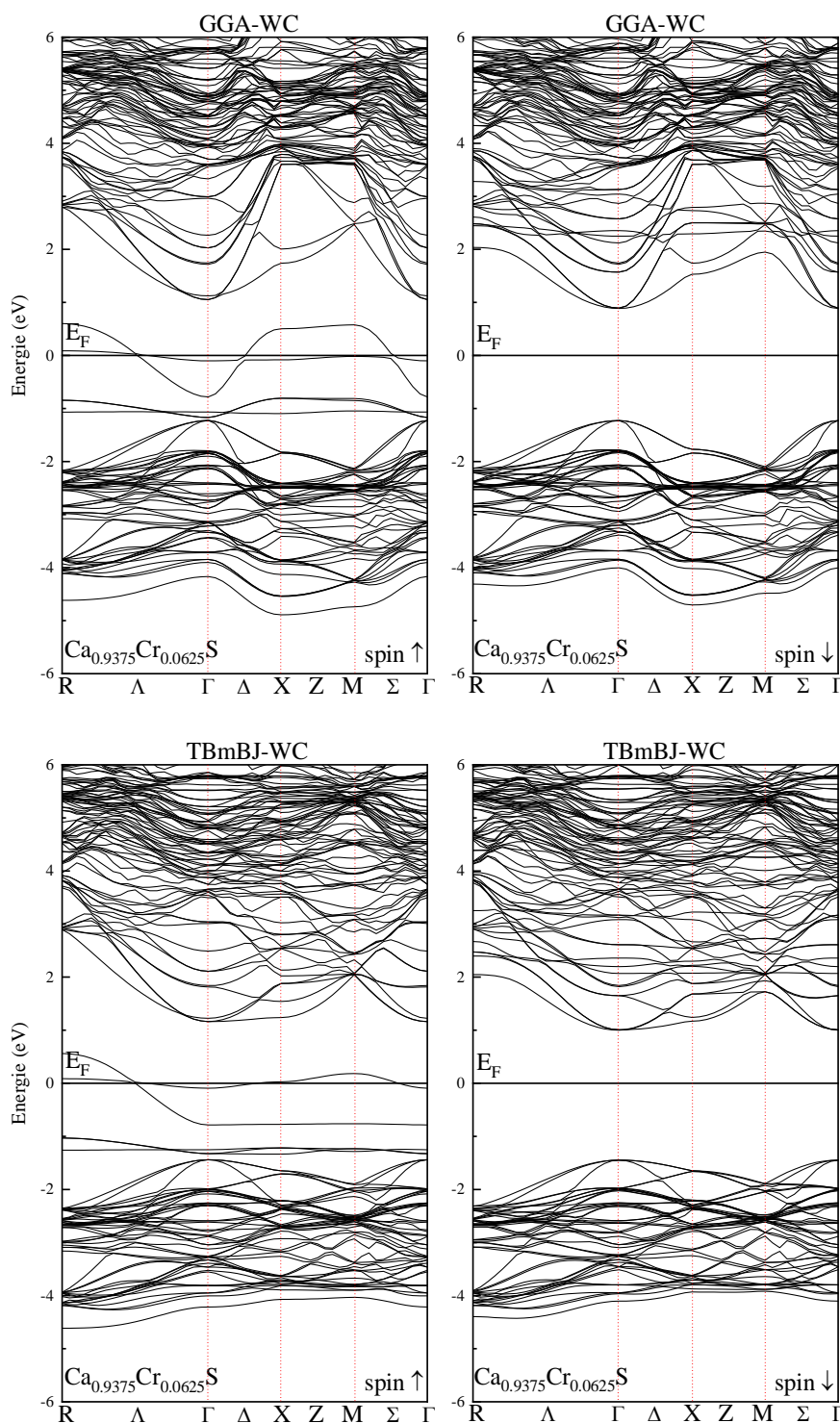


Figure 4.13 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

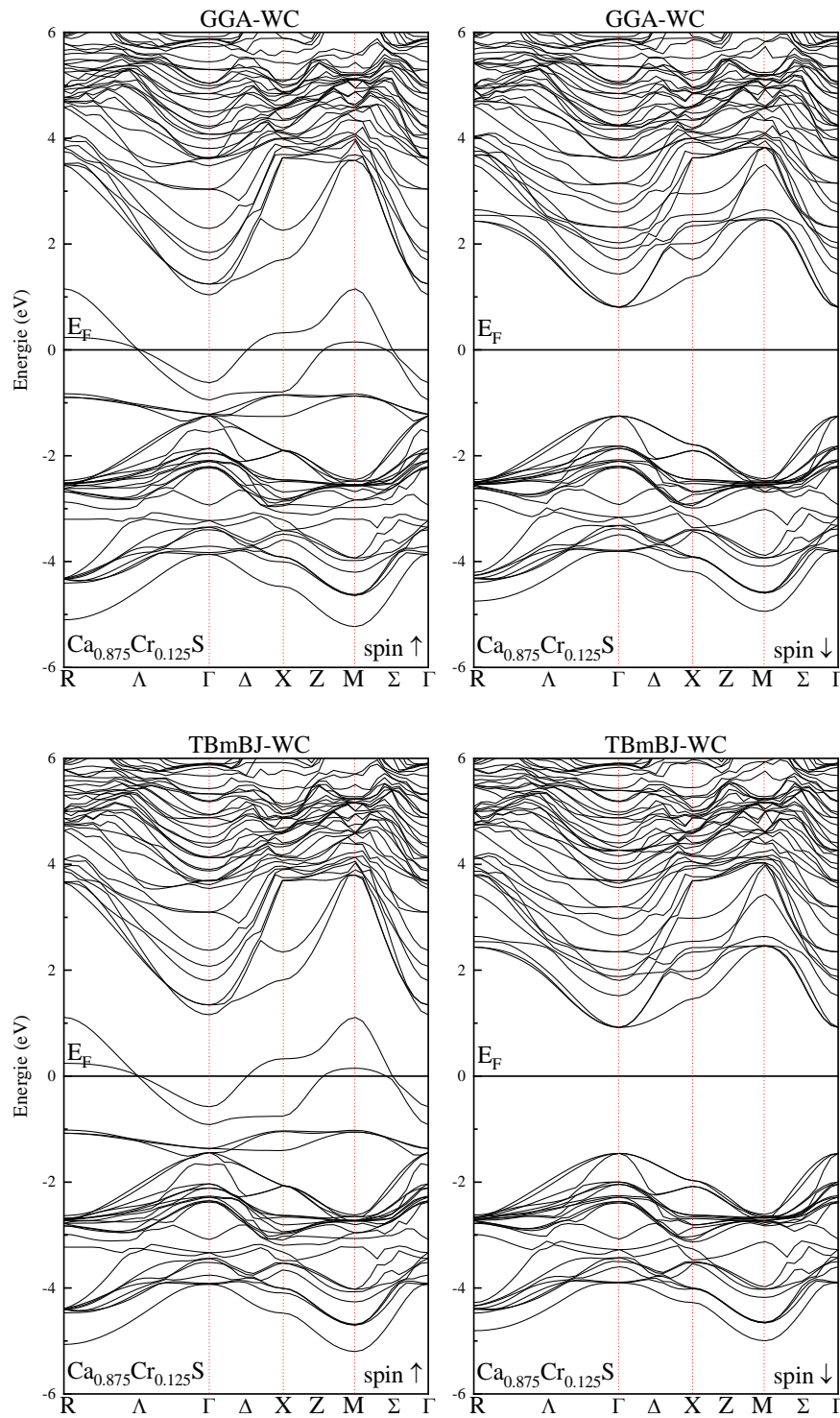


Figure 4.14 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

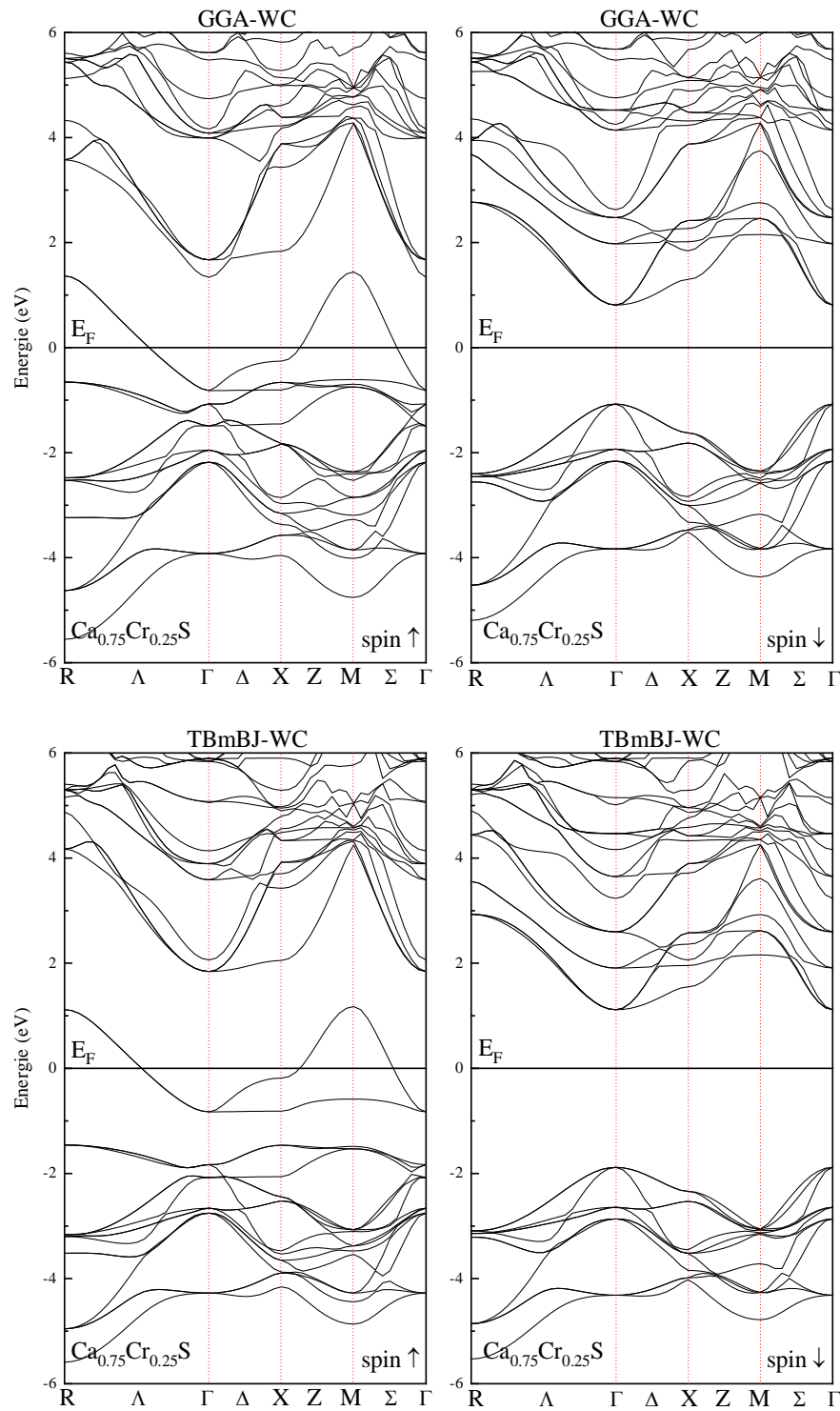


Figure 4.15 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

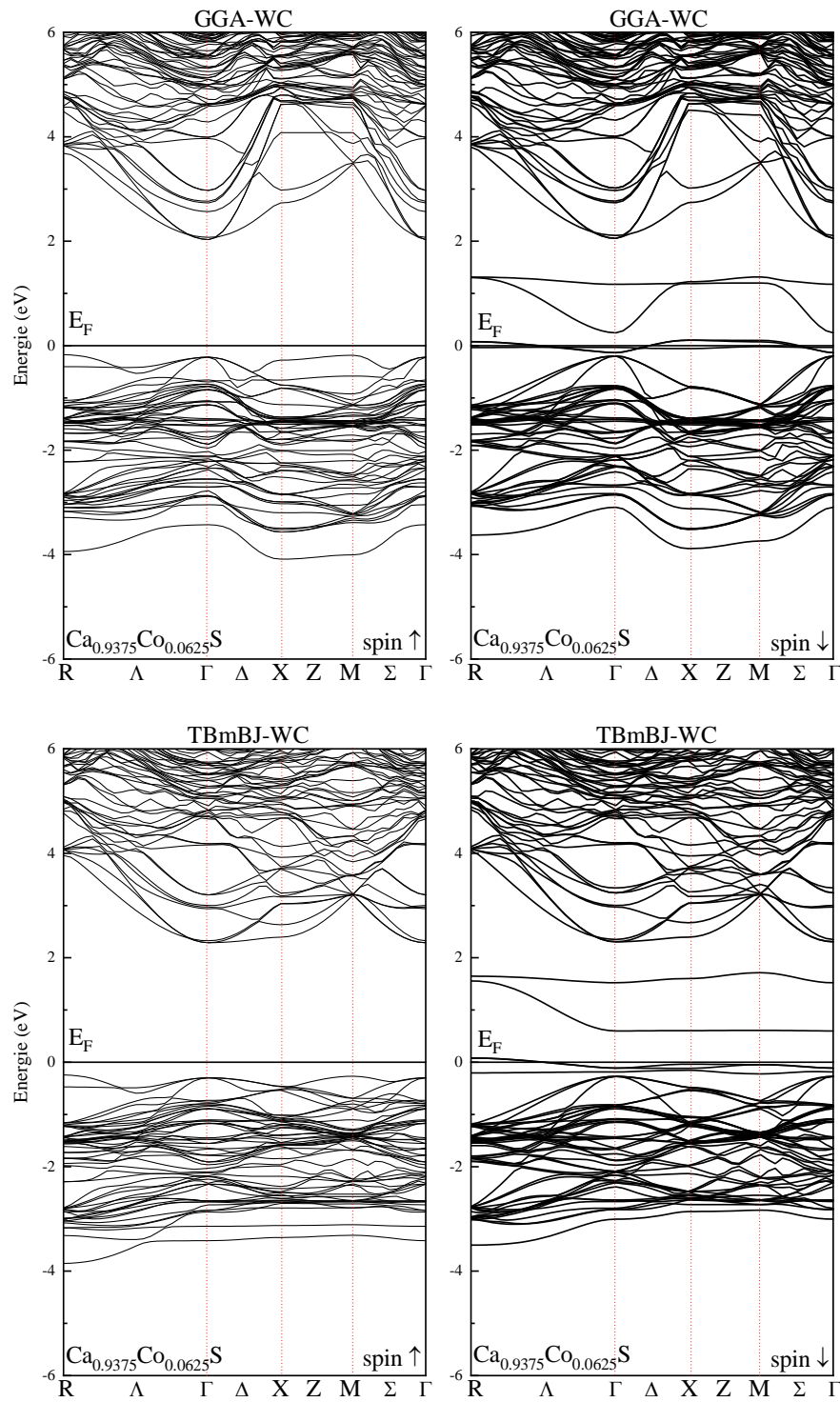


Figure 4.16 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

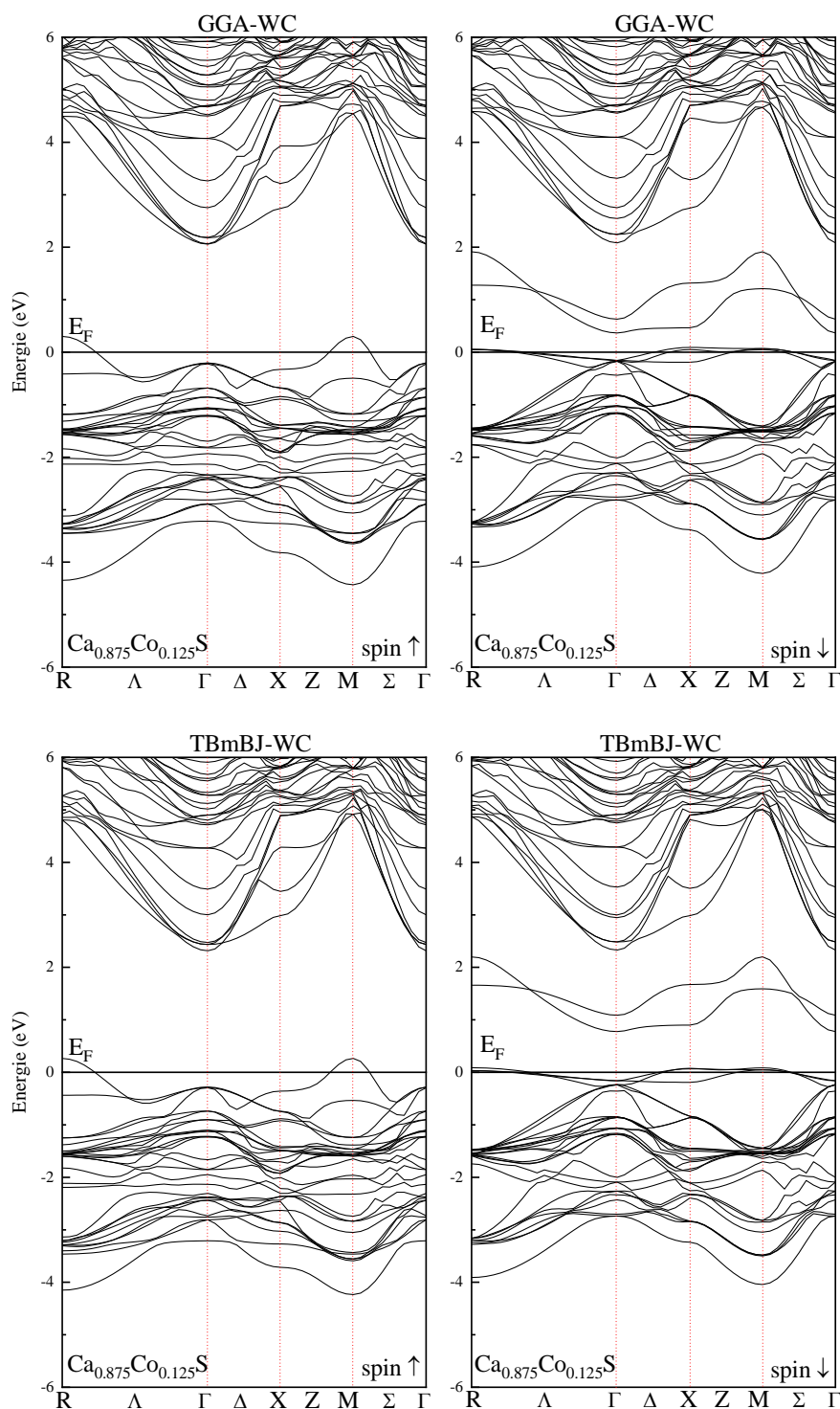


Figure 4.17 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

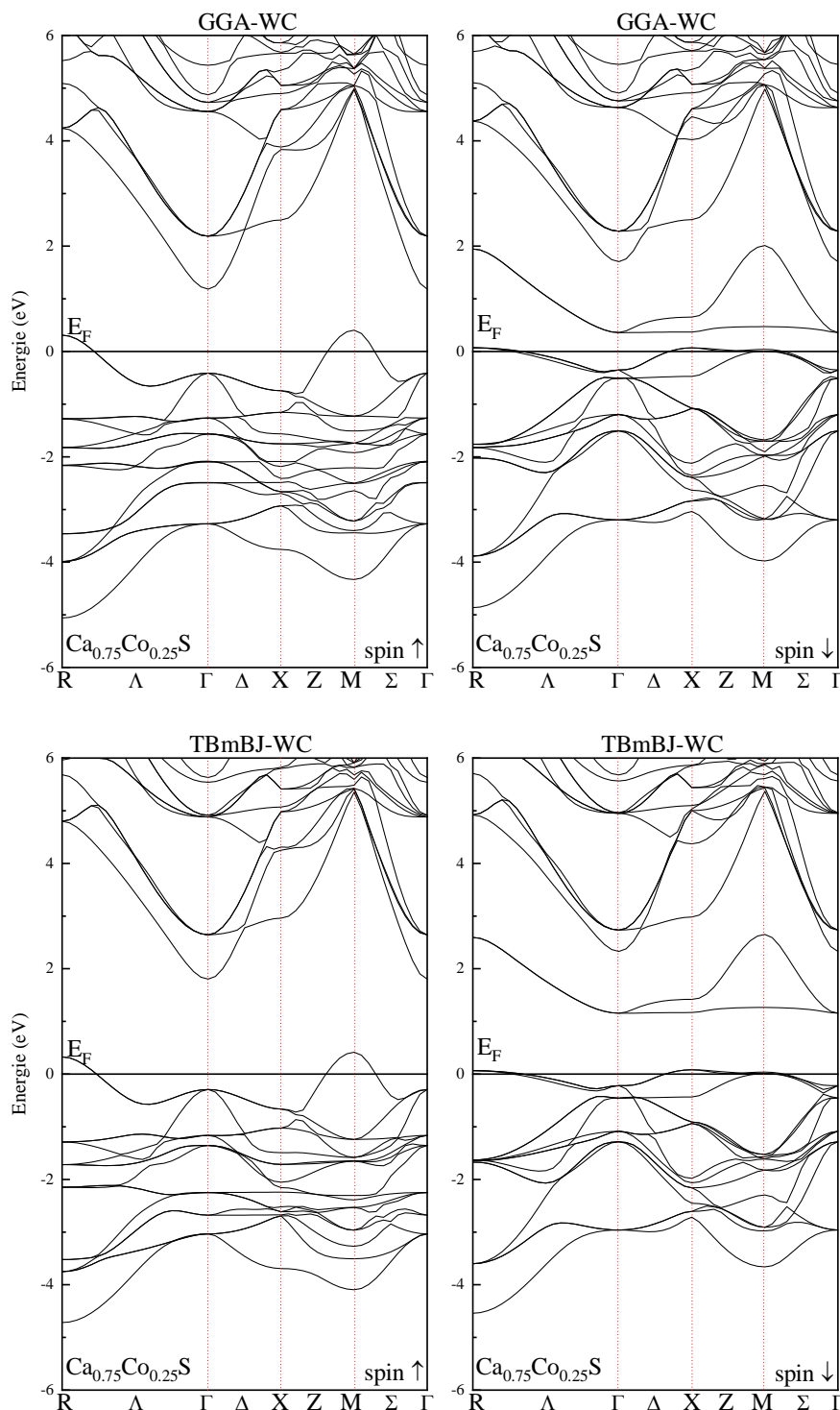


Figure 4.18 – Structures de bandes du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ obtenues en utilisant GGA-WC et TBmBJ. Le niveau de Fermi est situé au zéro.

4.2.3.2 Densités d'états électroniques (DOS)

Pour clarifier davantage la structure électronique des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 , nous avons déterminé les

densités d'états électroniques en spin polarisé totales (TDOS pour total density of states) et les densités partielles ou locales correspondantes (PDOS pour partial density of states) représentées sur les figures 4.19, 4.20 et 4.21, respectivement. Les valeurs positives représentent les états des spins majoritaires (spins up) et les valeurs négatives ceux des spins minoritaires (spins down). Le niveau de Fermi est situé sur l'axe des abscisses au zéro et est représenté par une ligne continue noire verticale.

Les densités d'état totales (TDOS) de $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à toutes les concentrations montrent un caractère demi-métallique ferromagnétique typique en raison des comportements métallique des spins majoritaires et semi-conducteur des spins minoritaires conduisant ainsi à une polarisation en spin complète de 100% au niveau de Fermi. Ce comportement n'est observé que pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$ mais d'une manière opposée dans la mesure où la densité des spins majoritaires est de caractère semi-conducteur tandis que celle des spins minoritaires est métallique. Pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.125$ et 0.25 , à la fois, les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires présentent un comportement métallique résultant de la présence des états 3d-Co et 3p-S au niveau de Fermi EF comme nous pouvons le constater sur les figures 4.21 (b) et (c). Ces résultats sont cohérents avec les structures de bandes calculées et présentées auparavant sur la figure 4.17 et la figure 4.18.

Dans le cadre de la théorie du champ cristallin [42], le champ cristallin octaédrique créé par les six ligands S plus proches voisins entourant l'atome du métal de transition TM divise ses cinq orbitales 3d en des états triplement dégénérés t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) et en des états doublement dégénérés e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) d'énergie supérieure (§ cf. chapitre I).

Pour tous les composés étudiés, on remarque que les états e_g se situent à un niveau d'énergie plus élevé que les états t_{2g} ce qui indique ou confirme que l'impureté TM est située dans un environnement octaédrique ou bien soumise à un champ octaédrique.

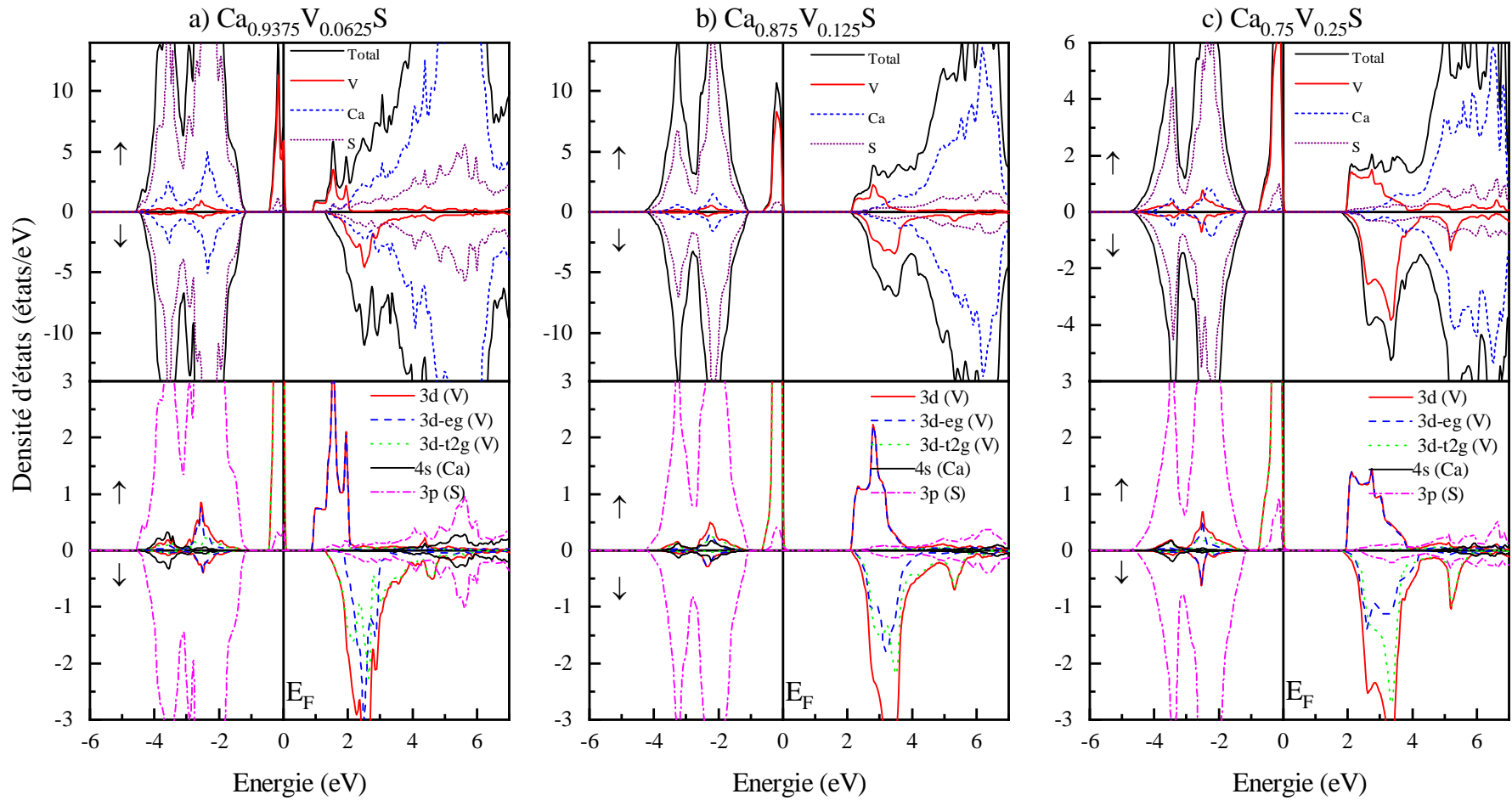


Figure 4.19 – Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour :(a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

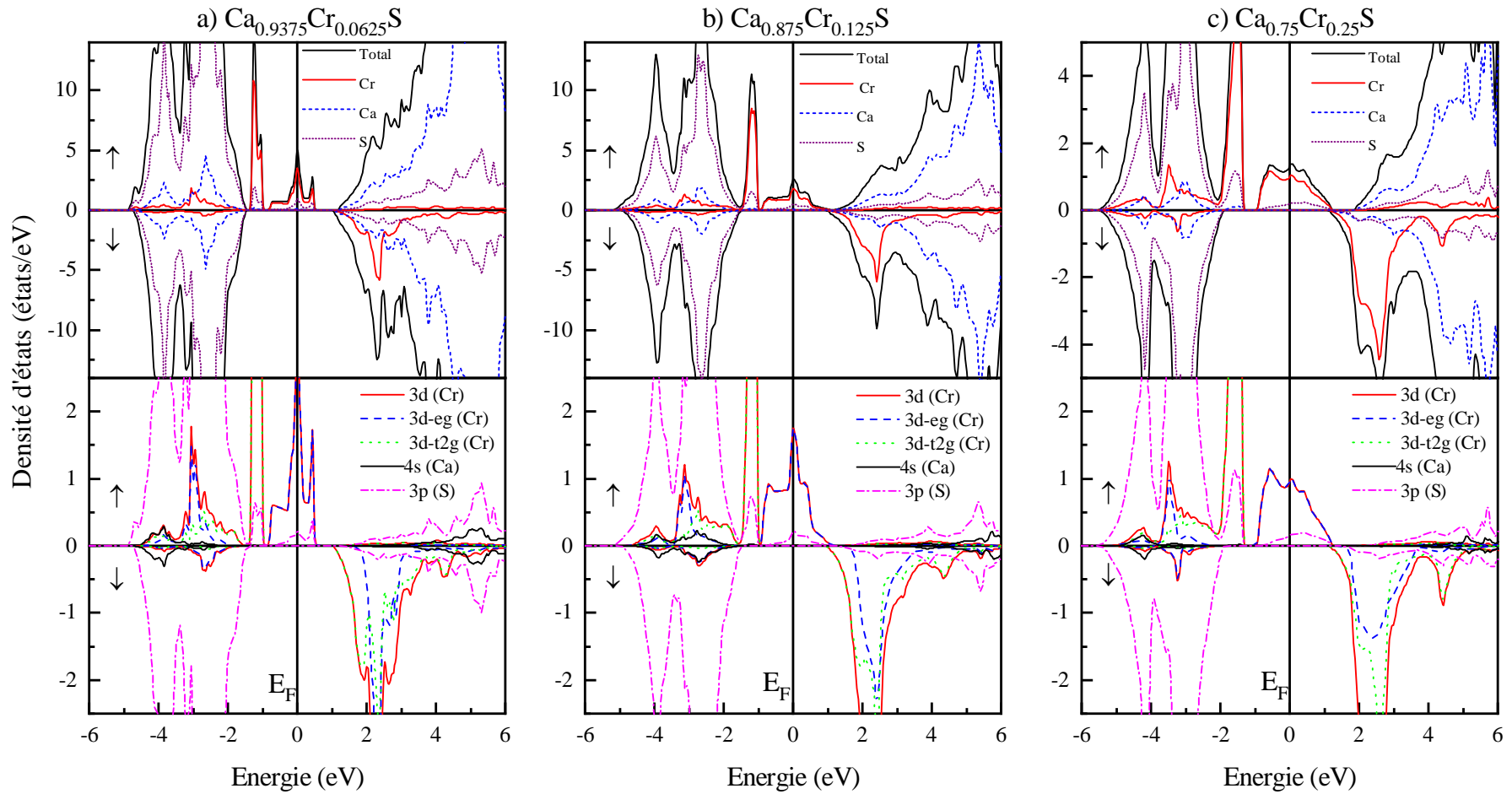


Figure 4.20 – Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour : (a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{Cr}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{Cr}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

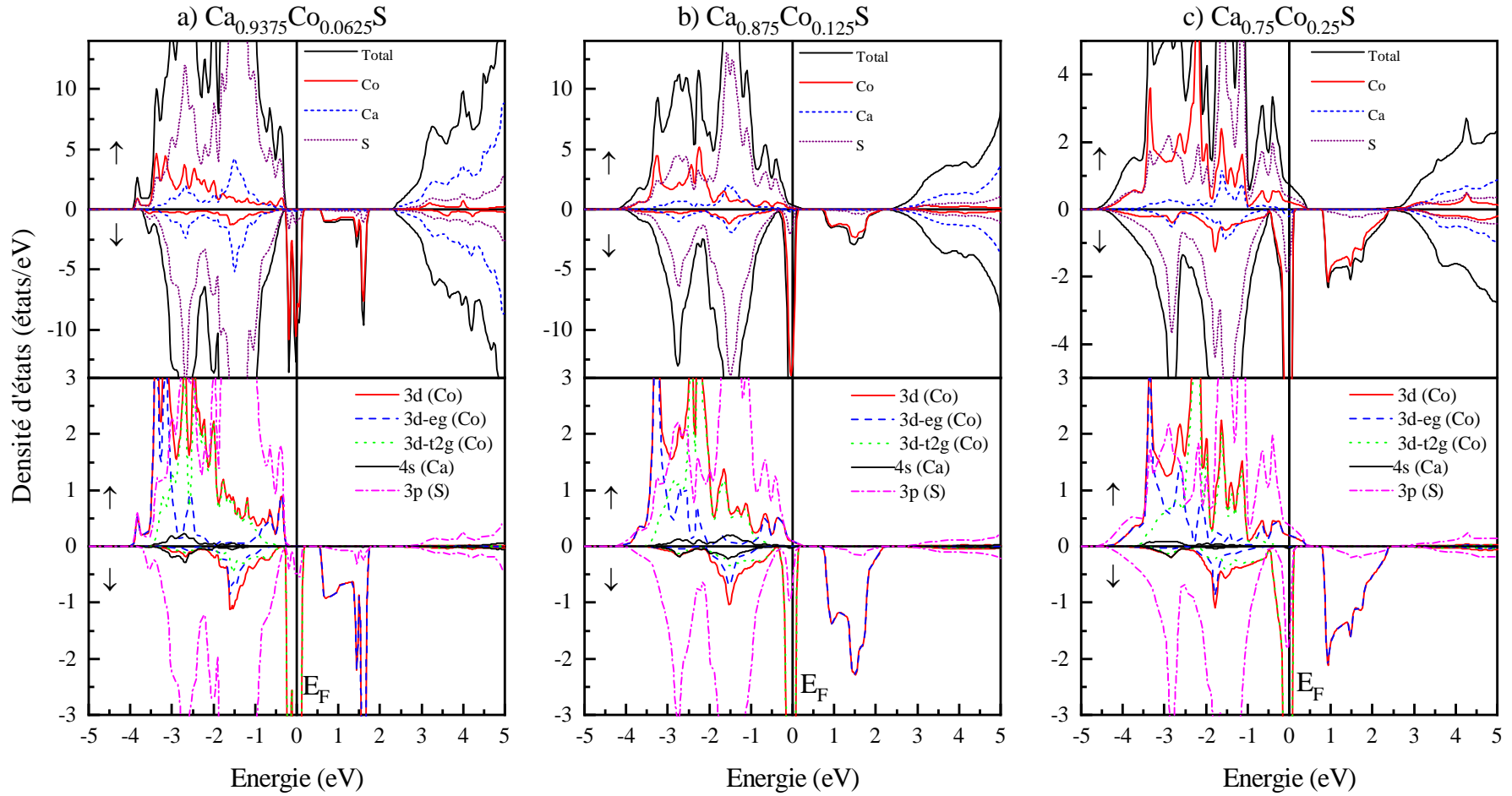


Figure 4.21 – Les densités d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé de dans les supercellules pour :(a) $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$. Le niveau de Fermi est fixé au zéro.

La densité d'états électroniques partielle (PDOS) montre que pour les deux chaînes de spins majoritaires et minoritaires de $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et pour toutes les concentrations étudiées, la région inférieure de la bande de valence est dominée par les états p(S) avec une petite contribution des états s(Ca) tandis que la région supérieure de la bande de conduction est formée par une contribution mineure des états p(S). De plus, le haut de la bande de valence pour les spins majoritaires et le bas de la bande de conduction pour les spins minoritaires proviennent principalement des états 3d(V). Pour le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, les densités d'états partielles (PDOS) présentent un comportement similaire sauf autour du niveau E_F de Fermi.

En effet, la principale différence entre les PDOS de ces deux composés réside dans le fait que pour les états des spins majoritaires 3d(V) et 3d(Cr), les états non-liant t_{2g} sont complètement remplis tandis que les états anti-liants e_g sont vides pour V et partiellement occupé pour Cr. Dans le cas de V, il est représenté que les états e_g sont situés dans le bas des bandes de conduction et au-dessus du niveau de Fermi E_F tandis que les états t_{2g} passent par le niveau de Fermi. En revanche, pour l'impureté Cr, les états e_g traversent E_F et les états t_{2g} ne le traversent pas et sont situés en dessous de E_F . Le même comportement est observé pour SrS, SrSe et SrTe dopé avec V et Cr [43, 44].

Les régions supérieures des bandes de valence des spins majoritaires pour $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ sont dominées principalement par une forte hybridation entre les états 3p(S) et 3d- t_{2g} (V) et 3d- t_{2g} (Cr) leur conférant un caractère métallique. Pour les spins minoritaires, les états 3d- t_{2g} (V) et 3d- t_{2g} (Cr) disparaissent à au niveau de Fermi conduisant ainsi à un comportement semi-conducteur typique.

Comme mentionné précédemment et illustré sur la figure 4.21(a), les spins majoritaires de $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ sont semi-conducteurs avec une bande interdite claire et les spins minoritaires sont métalliques et les parties supérieures de leurs bandes de valence sont dominées par une contribution significative des états 3p(S) et 3d(Co). Une forte hybridation est également observée, entre les états 3p(S) et les états 3d- t_{2g} (Co), notamment à E_F conduisant à un comportement métallique de la densité électronique des spins minoritaires. En termes de contribution des états électroniques, la même tendance est observée pour $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$, sauf que les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires sont métalliques, ce qui indique le caractère ferromagnétique métallique (FM) de ces deux composés qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration.

La polarisation en spin (P), qui est un facteur important caractérisant un matériau demi-métallique, résulte des différentes contributions du nombre de densités d'états électroniques autour du niveau de Fermi (E_F). Les DOS calculées nous ont permis de déterminer la polarisation (P) pour nos composés à partir de l'expression suivante :

$$P = \frac{|n \uparrow (E_F) - n \downarrow (E_F)|}{|n \uparrow (E_F) + n \downarrow (E_F)|} \quad (4.6)$$

où $n \uparrow (E_F)$ et $n \downarrow (E_F)$ sont respectivement les densités d'états des spins majoritaires et des spins minoritaires au niveau de Fermi E_F .

Pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à toutes les concentrations étudiées, la densité d'états $n \downarrow (E_F)$ est nulle au niveau de Fermi conférant ainsi une polarisation complète de 100% à ces composés.

Pour le composé $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$, $n \uparrow (E_F)$ est égale à zero au niveau de Fermi, et donc une polarisation de 100%, tandis que pour les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ la polarisation est de 92.8% et 90.8%.

On peut dire que les composés présentant un comportement demi-métallique ferromagnétique, exhibent une polarisation en spin de 100% et que cette polarisation diminue avec la perte de ce caractère.

4.2.4 Propriétés magnétiques

4.2.4.1 Moments magnétiques

Afin d'élucider l'origine du magnétisme dans nos composés, nous avons reporté dans le tableau 4.5, les moments magnétiques totaux calculés pour $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr et Co) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et le moment magnétique locaux dans les sphères muffin tin Ca, S, V, Cr et Co et dans les sites interstitiels.

Il est bien connu qu'un matériau demi-métallique ferromagnétique typique devrait présenter une valeur entière du moment magnétique total. D'après les résultats du tableau 4.5, on constate que les valeurs entières du moment magnétique total pour CaS dopé V ou Cr à toutes les concentrations étudiées et pour $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ ne dépendent pas de la concentration du dopant x et indiquent ou confirment la nature demi-métallique ferromagnétique de ces composés.

Tableau 4.5 – Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM=V,Cr et Co) pour différentes concentrations $x = 0, 0.0625, 0.125$ et 0.25 de V, Cr et Co.

Composé	x	Total (μ_B)	TM (μ_B)	Ca (μ_B)	S (μ_B)	Interst. (μ_B)
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	3	2.7442	0.0024	-0.0039	0.2773
	0.125	3	2.7315	0.0035	-0.0036	0.2745
	0.25	3	2.7557	0.0046	0.0085	0.1807
Autre calcul	0.25	3 ^a	2.630 ^a	0.006 ^a	-0.005 ^a	
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	4	3.8762	0.0016	-0.0194	0.2070
	0.125	4	3.8507	0.0011	-0.0165	0.2351
	0.25	4	3.8677	0.0057	-0.0116	0.2032
Autres calculs	0.25	4 ^b	3.835 ^b	0.004 ^a	-0.034 ^b	0.254 ^b
	0.25	4.454 ^c	4.34 ^c	-0.01 ^c	-0.082 ^c	
	0.25	4.697 ^c	4.54 ^c	-0.01 ^c	-0.127 ^c	
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	3	2.4989	0.0014	0.03356	0.0966
	0.125	2.8910	2.4764	0.0031	0.0406	0.0771
	0.25	2.6480	2.3777	0.0018	0.0359	0.0528

^a Ref. [21], ^b Ref. [22], ^c Ref. [23]

Dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ dans la structure rocksalt avec les différentes concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 , chaque atome TM (TM = V, Cr ou Co) occupe un site octaédrique (Figure 4.22) et contribue avec deux électrons à la liaison pendante de l'anion S^{2-} . L'ion TM^{2+} se substitue au cation Ca^{2+} et se trouve dans un environnement octaédrique entouré par six anions S^{2-} .

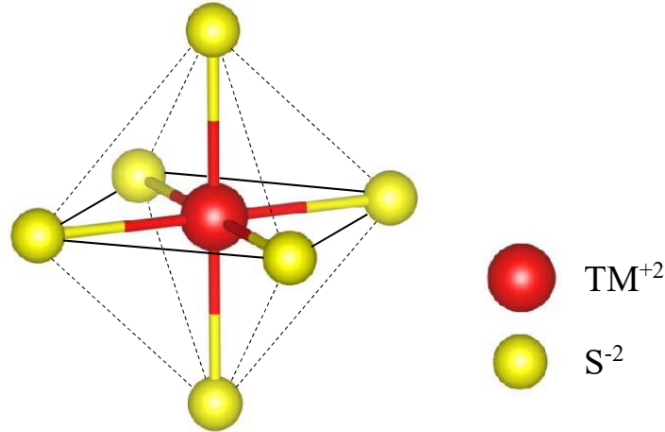


Figure 4.22 – Ion de métal de transition TM^{2+} dans un site octaédrique ($\text{TM}^{2+} = \text{V}^{2+}$, Cr^{2+} et Co^{2+} .)

La théorie du champ cristallin [42] explique bien les valeurs obtenues des moments magnétiques totaux de nos composés demi-métalliques ferromagnétiques. En effet, dans le système cristallographique CaS, le cation Ca est substitué par l'atome de métal de transition qui participe à la liaison en cédant deux électrons pour compenser les deux trous engendrés par la lacune Ca. En conséquence, les états de valence des configurations électroniques de V, Cr et Co dans la structure hôte deviennent $\text{V}^{+2}(4s^03d^3)$, $\text{Cr}^{+2}(4s^03d^4)$ et $\text{Co}^{+2}(4s^03d^7)$, respectivement. Selon la règle de Hund, dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, les électrons $3d-t_{2g}(\text{V})$ et $3d-t_{2g}(\text{Cr})$ occupent respectivement, les états de spin $(t_{2g}^\uparrow)^3(e_g^\uparrow)^0$ et $(t_{2g}^\uparrow)^3(e_g^\uparrow)^1$ tel qu'indiqué sur la figure 4.23.

Les états des spins majoritaires $3d-t_{2g}(\text{V})$ sont partiellement remplis avec trois électrons de spin up tandis que les états $3d-e_g(\text{V})$ sont vides, ce qui conduit à la création d'un moment magnétique de $3 \mu_B$ par atome V. De même, les spins majoritaires $3d-t_{2g}(\text{Cr})$ et les spins minoritaires $3d-e_g(\text{Cr})$ sont partiellement occupés par quatre électrons de spin up qui créent un moment magnétique de $4 \mu_B$ par atome Cr.

Pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$, les états $3d(\text{Co})$ occupent le spin splitting $(t_{2g}^\uparrow)^3(t_{2g}^\downarrow)^2(e_g^\uparrow)^2$ pour fournir trois électrons de spin up (un sur les états liants t_{2g} triplement dégénérés et les deux autres sur les états doublement dégénérés e_g induisant ainsi une valeur de $3 \mu_B$ pour le moment magnétique par atome de Co.

De plus, on remarque que l'atome du métal de transition présente la principale contribution au moment magnétique total dans le DMS, tandis que les atomes Ca et le S, initialement non magnétiques, induisent une contribution mineure. Comparé aux moments magnétiques totaux prédits par la règle de Hund pour chaque composé ternaire, les

moments magnétiques locaux de V, Cr et Co sont réduits en raison de la forte hybridation p-d entre les orbitales p(S) et 3d (V, Cr et Co).

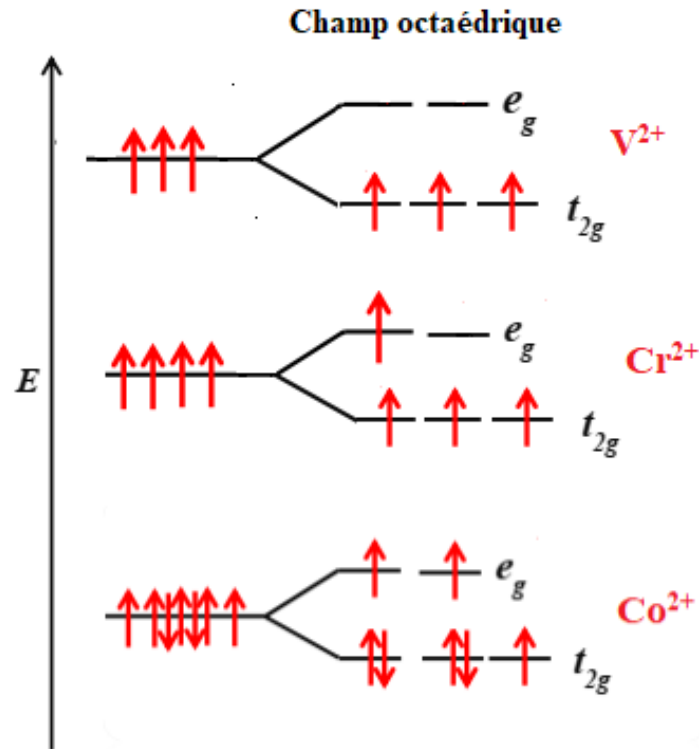


Figure 4.23 – Ions V^{2+} , Cr^{2+} et Co^{2+} libres et dans un champ octaédrique.

4.2.4.2 Constantes d'échange

Les structures de bandes en spin polarisé des composés demi-métalliques ferromagnétiques nous ont permis de calculer les paramètres ou constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ qui décrivent respectivement l'interaction d'échange s-d des électrons de la bande de conduction et l'interaction d'échange p-d des trous de la bande de valence avec les moments localisés 3d de l'atome métal de transition (TM = V, Cr ou Co). Ces constantes sont données de la théorie des champs moyens par les expressions suivantes [45, 46] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (4.7)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (4.8)$$

où $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ sont, respectivement, le splitting des spin des bandes de conduction et le splitting de spin des bandes de valence au centre de la zone de Brillouin (Γ), x est la concentration des atomes de métaux de transition et $\langle s \rangle$ est la moitié de la valeur du moment magnétique total calculé par atomes TM [45].

Les valeurs du splitting ou séparation des spins au bord des bandes de conduction et de valence et les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ pour $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V et Cr) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$ sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Les splitting de spin des bandes de conduction et de valence c et v et les constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 et du composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$.

Composé	x	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	0.341	-0.971	3.643	-10.356
	0.125	-0.051	-0.377	-0.274	-2.010
	0.25	-0.235	-0.346	-0.626	-0.924
Autre calcul	0.25	2.035 ^a	-0.243 ^a	2.395 ^a	-0.649 ^a
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	-0.154	-1.447	-1.234	-10.832
	0.125	-0.233	-0.880	-0.934	-3.523
	0.25	-0.727	-1.054	-1.455	-2.108
Autre calcul	0.25	2.112 ^b	-2.825 ^b	4.224 ^b	-5.651
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	-1.690	-0.132	-18.031	-1.408
	0.125	-	-	-	-
	0.25	-	-	-	-

^a Ref. [21], ^b Ref. [22]

A partir de ces valeurs, on constate que les constantes $N_0\beta$ sont négatives pour tous les composés étudiés, ce qui indique la nature antiferromagnétique du couplage d'échange p-d entre les états 3d des atomes des métaux de transition (V, Cr et Co) et les trous de la bande de valence. En revanche, la constante $N_0\alpha$ n'est positive que pour CaS dopé V à la concentration $x = 0.0625$, ce qui suggère que le couplage d'échange s-d entre les niveaux 3d(V) et les électrons de la bande de conduction est ferromagnétique alors que pour les autres composés ternaires, ce couplage est antiferromagnétique en raison des valeurs négatives de la constante $N_0\alpha$.

Dans la plupart des ouvrages publiés sur les semi-conducteurs ferromagnétiques, la valeur de $N_0\alpha$ se révèle positive et faible tandis que celle de $N_0\beta$ est négative et plus grande en valeur absolue. Cette tendance n'est observée que pour $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$. Cependant, et en raison de la réduction de symétrie et de l'effet du confinement quantique, la valeur positive de $N_0\alpha$ est parfois réduite et son signe est également inversé et devient négatif

[47]. Selon les valeurs négatives des deux constantes d'échange $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ obtenues pour les composés restants, les interactions s-d et p-d sont parallèles et maintiennent le ferromagnétisme [48].

L'origine du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués est généralement due aux mécanismes de super-échange et du double échange. Il a été reporté que le mécanisme du super-échange se produit et justifie le ferromagnétisme dans les composés semi-conducteurs tandis que le comportement ferromagnétique des matériaux demi-métalliques est dû principalement au mécanisme du double échange [48-50].

De plus, Sato et al.[51-53] ont expliqué que pour les composés semi-conducteurs III-V ayant des liaisons tétraédriques dopés aux métaux de transition 3d, le ferromagnétisme est stabilisé par le mécanisme du double échange lorsque les états anti-liant $3d-t_{2g}$ de l'atome métal de transition sont partiellement occupés. Par analogie, le ferromagnétisme de nos composés à liaison octaédrique peut être justifié par le fait que les états $3d-t_{2g}$ des atomes V, Cr ou Co partiellement remplis stabilisent leur état ferromagnétique. Aussi, et en plus de l'échange p-d, le ferromagnétisme de nos composés est médié par le mécanisme du double échange entre les états 3d des atomes dopants (V, Cr et Co).

Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [3] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [5] Wu, Z., Cohen, R. E. ;Phys.Rev.B73,235116 (2006).
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [7] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [8] Yang, X., Wang, y.,yan, H. Chen, Y. :Comp Mater. Sci :121,61-66 (2006).
- [9] F.D. Muranghan, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 3030, 244 (1944).
- [10] H. Luo, R. G. Greene, K. Ghandehari, T. Li and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 50, 16232 (1994).
- [11] S. Ekbundit, A. Chizmeshya, R. LaViolette and G. H. Wolf, J. Phys. : Condens. Matt. 8, 8251 (1996).
- [12] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan and N. Bouarissa, J. Phys. : Condens. Matt. 17, 4083 (2005).
- [13] P. Cortona and P. Masri, J. Phys. : Condens. Matter. 10, 8947 (1998).
- [14] F. Marinelli and A. Lichanot, Chem. Phys. Lett. 367, 430 (2003).
- [15] G. K. Straub and W. A. Harrison, Phys. Rev. B 39, 10325 (1989).
- [16] H. Khachai, R. Khenata, A. Haddou, A. Bouhemadou, A. Boukortt, B. Soudini, F. Boukabrine and H. Abid, Physics Procedia 2, 921 (2009).
- [17] M. Bayrakci, K. Colakoglu, E. Deligoz and Y. Ciftci, High Pressure Res. 29, 187 (2009).
- [18] P. Rodriguez-Hernandez, S. Radescu and A. Munoz, High Pressure Res. 22, 459 (2002).
- [19] S. Labidi, M. Boudjendlia, M. Labidi and R. Bensalem, Chin. J. Phys. 52, 1081 (2014).
- [20] M. Abdus Salam, Results Phys. 10, 934 (2018).
- [21] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, J. Electron. Mater. 48, 3276 (2019).
- [22] O. Hamidane, A. Meddour and Ch. Bourouis, J. Supercond. Novel Magn. 32, 2155 (2019).

- [23] M. Obeid, H. R. Jappor, S. J. Edrees, M. M. Shukur, R. Khenata and Y. Mogulkoc, *J. Mol. Graphics Modell.* 89, 22 (2019)
- [24] A. D. Becke, E.R Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221 101 (2006).
- [25] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semi local Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401,2009.
- [26] W. Koch, M.C. Holthausen, *A chemists Guide to Density Functinal Theory*, Wiley VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [27] Y. Kameko, T. Koda, *J.Cryst.Growth* 86 (1988) 72.
- [28] A Shaukat, Y.Saeed, S.N.Ikram, M.Tanveer, *phys .Bcondens, Matter* 404 (2009) 3964.
- [29] L. Vegard, *Z. Phys.*5, 17 (1921)
- [30] Ch. Bourouis and A. Meddour, *J. Magn. Magn.Mater.* 324, 1040 (2012).
- [31] H. Yahy and A. Meddour, *J. Magn. Magn. Mater.*401, 116 (2016).
- [32] L. Feng, X. Feng, M.G. Zhao, J. F. Hu, Y. Li, Y. X. Lu and W. X. Zhang, *Comput. Condens. Matter* 5, 14 (2015).
- [33] Q. Mahmood, M. Hassan and N. A. Noor, *J. Phys. :Condens. Matter* 28, 506001(2016)
- [34] K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, *Solid State Commun.* 133, 301 (2005).
- [35] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. aolu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu and J. L. Jiang, *Phys. Rev. B* 75, 174442
- [36] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* 47, 449 (2017).
- [37] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane, *J. Supercond. Novel Magn.* 30, 917 (2017).
- [38] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber and A. Boudali, *J. Supercond. Novel Magn.* 32, 2185 (2019).
- [39] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and J. P. Araajo, *J. Comput. Electron.* 17, 909 (2018).
- [40] D. Koller, F. Tran and P., Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [41] R. Bhattacharjee and S. Chattopadhyaya, *Mater. Chem. Phys.* 199, 295 (2017).
- [42] A. Zunger, *Solid State Phys.* 39, 275 (1986)
- [43] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede and A. Tadjer, *RSC Adv.* 112, 92328 (2015).
- [44] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer and M. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015).

- [45] S. Sanvito, P. Ordejon and N. A. Hill, Phys. Rev. B 63, 165206 (2001).
- [46] H. Raebiger, A. Ayuela and R. M. Nieminen, J. Phys. : Condens. Matt. 16, L457 (2004).
- [47] S. H. Wei and G. M. Dalpian, Band coupling model of electron and hole mediated ferromagnetism in semiconductors : the case of GaN, Proc SPIE vol 6894, (2008) pp. 68940L1. 34. Q.
- [48] Q. Mahmood, S. M. Alay-e-Abbas, M. Hassan and N. A. Noor, J. Alloys Compd. 688, 899 (2016)
- [49] R.D. McNorton, T.M. Schuler and J.M. MacLaren, Phys. Rev. B 78 075209 (2008).
- [50] R. A. Stern, T.M. Schuler, J.M. MacLaren, D.L. Ederer, V. Perez-Dieste and F.J. Himpsel, J. Appl. Phys.95 7468 (2004).
- [51] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semicond. Sci. Technol. 17, 367 (2002).
- [52] K. Sato, P.H. Dederichs, K. Araki and H. KatayamaYoshida, Phys. Stat. Sol. C 7, 2855 (2003).
- [53] K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P.H. Dederichs, J. Supercond. 16, 31 (2003).

Conclusion générale

Le travail de thèse que nous avons mené a porté sur l'étude ab initio (de premier principe) des propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques du composé semi-conducteur CaS (sulfure de calcium) dans la structure rocksalt dopé aux métaux de transition vanadium, chrome et cobalt $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr et Co) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 correspondant à des supercellules de 32, 16 et 8 atomes respectivement et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) ainsi que le potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Blaha (TBmBJ) tel qu'implémenté dans le code Wien2k.

Tout d'abord nous avons étudié les propriétés structurales des composés CaS non dopé et $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr et Co) aux concentrations $x = 0.0625, 0.125$ et 0.25 que nous avons déterminé par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux à l'équilibre tels que la constante du réseau. Les résultats obtenus pour CaS sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques antérieures disponibles dans la littérature. Concernant les composés ternaires, peu de résultats existent hormis les valeurs théoriques reportées pour $\text{Ca}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Ca}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{S}$ qui coïncident avec nos résultats. De plus, pour tous les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration et cette variation est régie par la loi de Vegard et est due à la taille ou au rayon ionique de l'atome du métal de transition considéré.

L'étude de la structure électronique à travers les structures de bandes et les densités d'états électroniques révèle que les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ à toutes les concentrations étudiées sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100% tandis que $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ est demi-métallique ferromagnétique à la concentration $x = 0.0625$ et métallique ferromagnétique aux concentrations $x = 0.125$ et 0.25 . De plus, les composés demi-métalliques ferromagnétiques présentent une polarisation complète de 100% au niveau de Fermi.

Pour CaS dopé V et Cr, les spins majoritaires(minoritaires) présentent un comportement métallique(semi-conducteur) et pour CaS dopé Co à la concentration $x = 0.0625$ les spins majoritaires(minoritaires) sont semi-conducteurs(métalliques).

Les moments magnétiques totaux obtenus pour $\text{Ca}_{1-x}(\text{V},\text{Co})_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ sont respectivement $3 \mu_B$ et $4 \mu_B$ et sont indépendants par rapport à la concentration. Aussi, la principale contribution dans le moment magnétique est apportée par l'atome du métal de transition dans chaque composé et se trouve réduite par rapport à la valeur totale en raison de la forte hybridation entre les états 3d de l'atome du métal de transition (V, Cr et Co) et les états p de l'atome S.

L'état ferromagnétique dans les composés étudiés est stabilisé par les mécanismes d'échange p-d et par celui du double-échange.

Les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ et $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ et le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ à la concentration $x = 0.0625$ sont prédits comme étant des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (HMF half metallic ferromagnets) avec des gaps demi-métalliques et une polarisation complète en spin pouvant faire d'eux des candidats prometteurs pour les applications dans le domaine de la spintronique.

En perspective, ce travail sera étendu à l'étude de l'effet du dopage de CaS par d'autres métaux de transition avec d'autres concentrations et aussi à la recherche de nouveaux composés demi-métalliques ferromagnétiques à base de chalcogénures de Calcium.

Electronic Structure and Ferromagnetic Properties of Doped Calcium Sulfide $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr and Co)

Amina Aiche* and Abdelkader Tadjer[†]

*Materials and Sustainable Development Department
University Djillali Liabes
Sidi Bel Abbés 22000, Algeria*

*Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory
University Djillali Liabes
Sidi Bel Abbés 22000, Algeria
*aminaaiche@gmail.com
[†]atadjer@gmail.com*

Hadj Moulay Ahmed Mazouz
*Unité de Recherche Matériaux, Procédés et
Environnement (UR-MPE)
Cité Frantz Fanon, Boumerdes 35000, Algeria
h.mazouz@univ-boumerdes.dz*

Bendouma Doumi
*Faculty of Sciences, Physics Department
University Dr. Tahar Moulay
Saida 20000, Algeria
bdoummi@yahoo.fr*

Houari Khachai
*Laboratoire d'Étude des Matériaux et
Instrumentations Optiques
Sidi Bel Abbés 22000, Algeria
h_khachai@yahoo.fr*

Received 16 November 2019

Accepted 11 March 2020

Published 25 June 2020

The electronic structure and magnetic properties of diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr and Co) in the rocksalt structure at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 were studied using the full-potential linearized augmented plane wave approximation of the density functional theory with the Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) and the Tran-Blaha-modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential. Features such as lattice constant, bulk modulus, spin-polarized band structures, total and local densities of states and magnetic properties have been

*Corresponding author.

computed. The electronic structure show that $\text{Ca}_{1-x}(\text{V}, \text{Cr})_x\text{S}$ at all the studied concentrations and the diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ with $x = 0.0625$ compounds are half-metallic ferromagnets with spin polarization of 100%. The calculated total magnetic moments for $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ show the same integer value of $3\mu_B$ per formula unit and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ exhibit a total magnetic moment of $4\mu_B$, which confirm the half-metallic behavior of these compounds. We also calculated the values of the band edge spin splitting of the valence and conduction bands and the exchange constants. We have found that the ferromagnetic state is stable by the p-d exchange associated with the double-exchange mechanism. The diluted $\text{Ca}_{1-x}(\text{V}, \text{Cr}, \text{Co})_x\text{S}$ are found to be new promising candidates for spintronic applications.

Keywords: First principles; density functional theory; diluted magnetic semiconductors; half-metallic ferromagnetism; spintronics.

1. Introduction

The term spintronics, conceived in 1996 and since popular in the research field of devices materials, refers to the integration of the spin of carrier, in addition to its electronic charge, into semiconductors for technological application in the newly emerging fields of spin filtering, digital data processing and information storage devices.¹

Compared to conventional semiconductors, the half-metallic ferromagnetic (HMF) compounds are classes of materials that exhibit metallic behavior for one type of electron spin orientation and insulating or semiconducting behavior for the other, and thus, a possible complete spin polarization of 100% at the Fermi level. In these compounds, the conductivity occurs through only one spin channel, which make them a promising candidates for spintronics technological applications.²

In 1983, de Groot *et al.*³ predicted the concept of half-metallic ferromagnetism for half-Heusler NiMnSb and PtMnSb, then several compounds have been experimentally and theoretically studied and proposed as HMFs such as half-Heusler alloy and full-Heusler alloy,^{4,5} rare earth nitrides,⁶ transition metal (TM) oxides,⁷ their pnictides,⁸ and their chalcogenides,⁹ and some diluted magnetic semiconductors (DMSs) (semiconductors doped with transition metals atoms or rare earth elements).^{10–46}

During the last decade, researches were focused on (3d) transition metals doped III–V and II–VI based DMS as HMF compounds which have been considered as the main candidates in spintronic technology. This is principally due to their combination of the magnetic and semiconductor transport properties, their higher Curie temperature compared to room temperature,⁴⁷ their half-metallic

character and the relative ease with such materials can be elaborated as a consequence of the technical development of epitaxial growth techniques in particular molecular beam epitaxy (MBE), which provided the opportunity for scientists to create new structured compounds with controlled composition. It has been reported that doping these binary compounds with (3d) transition metals produces a mechanism of ferromagnetism resulting from both the double exchange and the important p-d exchange.⁴⁸

Half-metallic ferromagnetism in DMS-based II–VI compounds in the zinc blende structure doped with (3d) transition metals elements have been the subject of several theoretical investigations such as Mn, Fe, Co, Ni-doped ZnS and ZnSe,^{34–37} V-, Co, and Fe-doped CdS,^{24,28} Cr-doped CdTe,³¹ BeSe and BeTe doped with Cr, Mn, Fe, Co and Ni,^{29,30} $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Z}$ ($Z = \text{S}, \text{Se}$ and Te),³⁹ V- and Cr-doped MgS,^{27,38} V-doped MgSe, MgTe³³ and CdTe.³² Recently, rocksalt II–VI doped with (3d) elements attracted a considerable interest in order to predict new HMF compounds for the enlargement of spintronic application technology field. For example, Berber *et al.*⁴⁰ predicted the electronic and the HMF properties in V-doped rocksalt SrO, while Lakhdari *et al.*⁴¹ studied the effect of the Cr substitution in BaO. Moreover, Addadi *et al.*⁴² reported results on half-metallic ferromagnetism in V-doped rocksalt BaS in a theoretical investigation via *ab initio* calculations as well as Bahloul *et al.*⁴³ and Berriah *et al.*⁴⁴ who studied, respectively, the electronic structure, the half-metallicity and the magnetic properties of Cr-doped BaSe and BaTe. Also, Doumi *et al.*^{45,46} proposed V- and Cr-doped rocksalt strontium chalcogenides SrS, SrSe and SrTe as HMFs DMS in an earlier studies.

Among the II–VI compounds, calcium sulfide CaS was extensively studied experimentally^{49–58} and theoretically^{59–73} because of its technological impact due to various applications in catalysis, optoelectronics and luminescent devices.^{49–51} It has been found that CaS is a wide-band-gap semiconductor which crystallizes in the rocksalt (B1) structure at ambient conditions and undergo first-order structural phase transition from the NaCl-type (B1) to the CsCl (B2) under pressure.^{56,60–65} Mechanical, elastic, lattice dynamics, thermodynamical and optical properties of CaS were also investigated.^{56,63,69,71–73}

Concerning CaS as DMS doped with transition metals atoms, the literature contains few very recent theoretical works. Hamidane *et al.*^{74,75} investigated the effect of doping CaS with V and Cr at concentration $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 using first-principles calculations and suggest that these compounds were HMFs at all the studied concentrations. Furthermore, Obeid *et al.*⁷⁶ reported results on Cr-doped CaS using the pseudopotential method. Also, the structural, electronic, elastic and magnetic properties of rocksalt $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ were studied by Choutri *et al.*⁷⁷

The aim of this work is to investigate the structural properties, the electronic structure and half-metallic ferromagnetism of diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ where $\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$, at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPWs) approach of the density functional theory (DFT) in order to revisit and to complete the theoretical background given by the above mentioned studies^{74–76} and to predict the half-metallic ferromagnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$. At the best of our knowledge, there are no theoretical or experimental data available on CaS doped with Co and with V and Cr at low concentrations. The rest of this paper is organized as follows. In Sec. 2, we present the methodology used for calculation. In Sec. 3, we display and discuss the results obtained on the structural properties, the electronic structure and the half-metallic properties of the studied compounds. Finally, a summary of the work will be given in Sec. 4.

2. Methodology and Details of Calculation

The calculations are performed within the framework of DFT^{78,79} using the FP-LAPWs method

as implemented in the WIEN2K code.⁸⁰ The Wu–Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) functional⁸¹ is used for the exchange correlation potential in order to perform the geometrical optimization and to estimate the ground state structural parameters of V-, Cr- and Co-doped CaS in the rocksalt structure. Compared to the Perdew, Burke and Ernzerhof approximation (PBE-GGA),⁸² the WC-GGA presents significant improvements in the description of structural optimization and lattice constants attributable to the fourth-order gradient expansion of exchange-correlation functional.^{45,46,76,81} The Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ)⁸³ potential is also used in order to calculate the electronic structure and the magnetic properties of our compounds. We have expanded the wave functions in the interstitial region to plane waves with a cut-off energy of $K_{\text{max}} = 8.0/\text{RMT}$, where K_{max} is the magnitude of the largest K vector in the plane wave and muffin-tin radii (RMT) is the average radius of the muffin-tin spheres. The maximum value for partial waves inside the atomic sphere is $I_{\text{max}} = 10$, while the charge density is Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 14$ a.u.⁻¹, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion. The energy cutoff is -6.0 Ry, which defines the separation of valence and core states. The RMT of Ca, S, V, Cr and Co atoms are chosen in such a way that the muffin-tin spheres do not overlap.

The binary CaS compound crystallizes in the cubic rock-salt (B1) structure with the space group Fm-3m no. 225, where the Ca atom is positioned at $(0, 0, 0)$ and S atom occupies the $(0.5, 0.5, 0.5)$ site. In this structure, the coordination is 6-6, this is related to the fact that each cation Ca is surrounded by six S anions in a regular octahedral arrangement and vice-versa. To obtain the $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ and Co) compounds at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 , we construct first, a regular $(1 \times 2 \times 2)$ tetragonal supercell of 32 atoms, a $(1 \times 1 \times 2)$ tetragonal supercell of 16 atoms and a $(1 \times 1 \times 1)$ standard eight atoms cubic unit cells. Second, we substitute one Ca cation site by the TM atom in each supercell to obtain finally the DMSs $\text{Ca}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.875}\text{TM}_{0.125}\text{S}$ and $\text{Ca}_{0.75}\text{TM}_{0.25}\text{S}$, as depicted in Fig. 1. For the sampling of the Brillouin Zone (BZ), a $(2 \times 2 \times 5)$, $(4 \times 4 \times 2)$ and $(4 \times 4 \times 4)$ Monkhorst–Pack grids⁸⁴

were used for the 32, 16 and 8 atoms supercells, respectively, and the self-consistent total energy convergence was set at 0.1 mRy.

3. Results and Discussion

3.1. Structural properties

In order to determine the ground state structural properties, namely, the lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' for both binary CaS and ternary compounds, total energies of the crystals were minimized with respect to cell volume then fitted using the empirical Murnaghans equation of state.⁸⁵ The calculated equilibrium lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative for binary CaS and ternary $\text{Ca}_{1-x}(\text{V}, \text{Cr}, \text{Co})_x\text{S}$ at the studied concentrations are listed in Table 1 and contrasted with available experimental (for CaS) and theoretical data.

The obtained lattice parameter of CaS is in good agreement with the experimental values reported by Luo *et al.*⁵⁶ and Ekbundit *et al.*⁵⁹ and with the others theoretical values reported in Table 1. Furthermore, the structural parameters of the ternary compounds $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (at $x = 0.25$) are consistent with those reported by Hamidane *et al.*^{74,75} and by Obeid *et al.*⁷⁶ For the other ternary compounds, there are no available data for comparison as far we know.

We notice also that the equilibrium lattice parameter decreases with increasing in TM (V, Cr, Co) content. The dependence of the lattice parameter to the concentration is due to the fact that when the

Ca atom is substituted by V, Cr or Co, which have an ionic radii smaller than that of Ca, the lattice constant decreases. Consequently, the bulk modulus increases with increasing concentration x of $\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ for all the $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ compounds which reflects the increasing in hardness with TM atom content.

3.2. Spin-polarized band structures

The electronic structure calculation of $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ was performed using both the WC-GGA and the TBmBJ approaches. Figure 2–4 display the calculated spin-polarized band structures along the high symmetry directions of the first BZ using TBmBJ for $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 , respectively. The main features exhibited they figures are that the calculated spin-polarized band structures for both $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ compounds show a clear HMF behavior for all the studied concentrations. On the other hand, the $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ compound is HFM only at $x = 0.0625$ and tends to lose this feature with increasing concentration x , as shown in Fig. 4 where the Fermi level crosses the valence band, this confers a metallic behavior to the $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$ and $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ compounds.

Moreover, and as expected for $\text{Ca}_{1-x}(\text{V}, \text{Cr})_x\text{S}$, we found that the spin up (majority spin) band structure shows a metallic behavior, whereas the spin down (minority spin) band structure exhibits a clear HMF gap E_{HMF} and thus for all the concentrations. Conversely, for $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ the

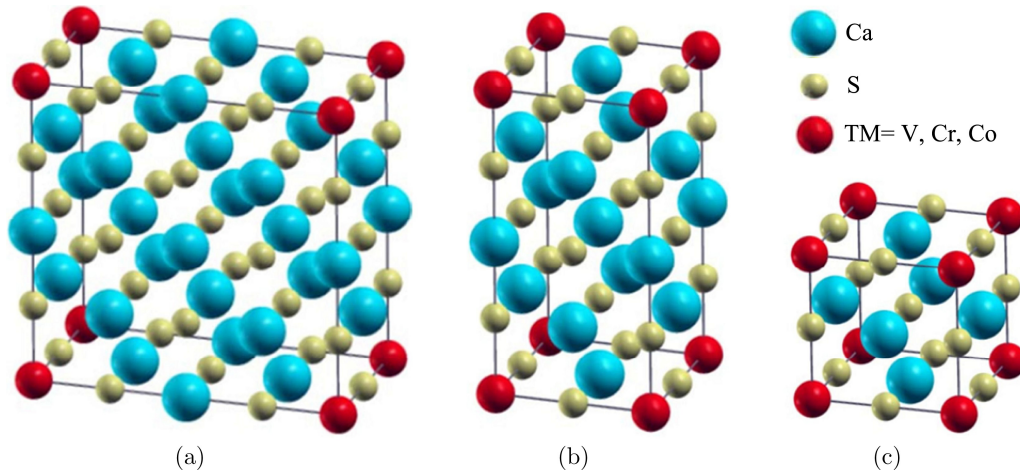


Fig. 1. The crystal structures of $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}$ and Co). (a) supercell of 32 atoms with $x = 0.0625$, (b) supercell of 16 atoms with $x = 0.125$ and (c) standard unit cell of 8 atoms with $x = 0.25$.

Table 1. Calculated lattice constant a_0 (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure (B') for CaS , $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.0625$, 0.125 and 0.25 .

Compound	Concentration	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	
CaS	0	5.636	61.377	4.885	
		Experimental	5.689 ^a , 5.69 ^b		
		Other calculations	5.717 ^c , 5.564 ^c	57.42 ^c , 67.4 ^c	3.8 ^c , 4.4 ^c
			5.598 ^d , 5.721 ^e	65.2 ^d , 57 ^e	4.1 ^d
			5.408 ^f , 5.689 ^g	64 ^g	4.2 ^g
			5.67 ^h , 5.66 ⁱ	68.5 ^h , 70 ⁱ	4.1 ^h , 4.07 ⁱ
5.72 ^j , 5.71 ^k	56.23 ^j , 55.5 ^k	3.8 ^j , 3.88 ^k			
5.71 ^{l,m} , 5.6409 ⁿ	57 ^{l,m} , 61.53 ⁿ	4.1 ^{l,m} , 4.1 ⁿ			
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	5.600	63.184	4.009	
	0.125	5.561	64.003	4.521	
	0.25	5.482	69.167	4.637	
	Other calculation	0.25	5.570 ^l	62 ^l	4.2 ^l
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	5.604	62.819	4.176	
	0.125	5.568	64.051	4.153	
	0.25	5.488	67.542	4.482	
	Other calculations	0.25	5.583 ^m	61 ^m	4.2 ^m
0.25		5.503 ⁿ	66.67 ⁿ	4.12 ⁿ	
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	5.599	62.819	3.753	
	0.125	5.556	65.853	3.511	
	0.25	5.467	66.432	3.888	

Notes: ^aRef. 56, ^bRef. 59, ^cRef. 60, ^dRef. 61, ^eRef. 68, ^fRef. 66, ^gRef. 67, ^hRef. 62, ⁱRef. 64, ^jRef. 69, ^kRef. 63, ^lRef. 74, ^mRef. 75, ⁿRef. 76.

HMF band gap appears in the spin up (majority spin) band structure while the spin down (minority spin) band structure shows a metallic character. This behavior was observed only for tetrahedrally bonded II–VI doped with Fe, Co and Ni.^{24,28,29,35}

The HMF band gaps, obtained using GGA-WC and TBmBJ reported in Table 2, represent the lowest energy difference between the conduction band minimum (CBM) and the valence band maximum (VBM). For $\text{Ca}_{0.9375}(\text{V}, \text{Cr})_{0.0625}\text{S}$, $\text{Ca}_{0.875}(\text{V}, \text{Cr})_{0.125}\text{S}$ and $\text{Ca}_{0.75}(\text{V}, \text{Cr})_{0.25}\text{S}$, the CBM and VBM are located at (Γ) which indicate the direct nature of the E_{HFM} for these compounds. However, $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ shows an indirect E_{HFM} due the fact that (CBM) and (VBM) are located, respectively, at (Γ) and (R). We also report in Table 2 the calculated half-metallic gap G_{HM} (flip gap), which is a significant parameter, required for spintronic applications. The G_{HM} is described to be the minimum between the lowest energy of majority(minority) spin conduction bands, and the absolute values of the highest energy of majority(minority) spin valence

bands toward the Fermi level.^{86,87} We noticed that both E_{HMF} and G_{HM} obtained using GGA-WC decrease with increasing in concentration for all the HMF compounds; this is due to the broadening of the (3d) (TM = V, Cr, Co) states in the gap. This trend is observed for V(Cr)-doped $\text{Ca}^{74,75}$ and several (3d) doped II–VI based DMS.^{40,42,43} Also, TBmBJ gives larger and better values for E_{HMF} and G_{HM} than GGA-WC, GGA-PBE^{74,76} or PBE+U⁷⁶ due to the TB-mBJ semilocal exchange correlation potential which can provide perfect bandgaps compared with the local density approximation (LDA) and different versions of the GGA approximation for semiconductors and insulators.^{44,88,89}

3.3. Density of states

To give more clarifications to the electronic structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.0625$, 0.125 and 0.25 , we have computed the spin-polarized total densities of states (TDOS) and the corresponding partial densities (PDOS) depicted

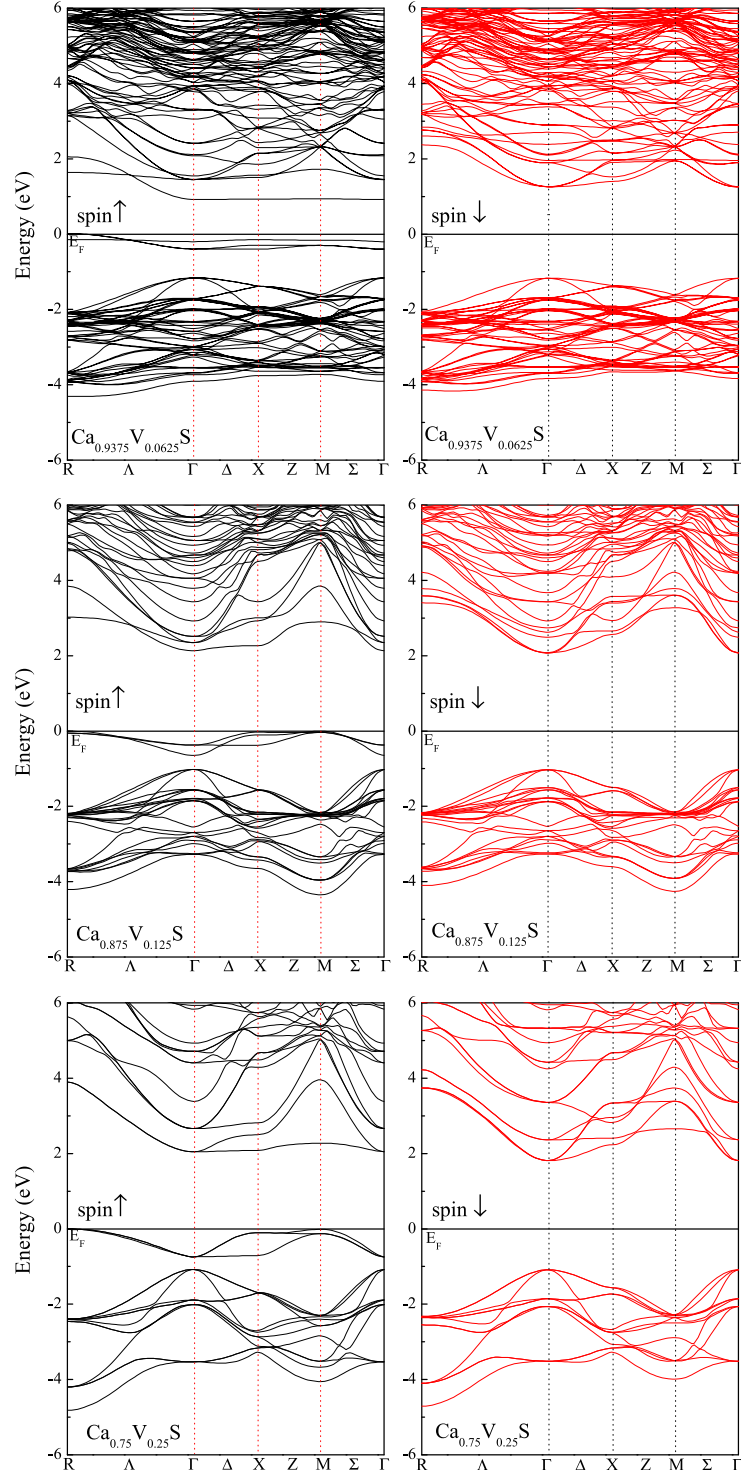


Fig. 2. Spin-polarized band structures of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 calculated using TBmBJ-WC. The Fermi level E_F is set to zero.

in Figs. 5–7, respectively. The positive(negative) values represent the spin-up(spinn-down) channel states where the Fermi level is situated at zero and represented with a vertical black solid line.

The TDOS of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at all concentrations show a typical HMF behavior due to the metallic majority spin and semiconducting minority spin leading to spin polarization of 100% at

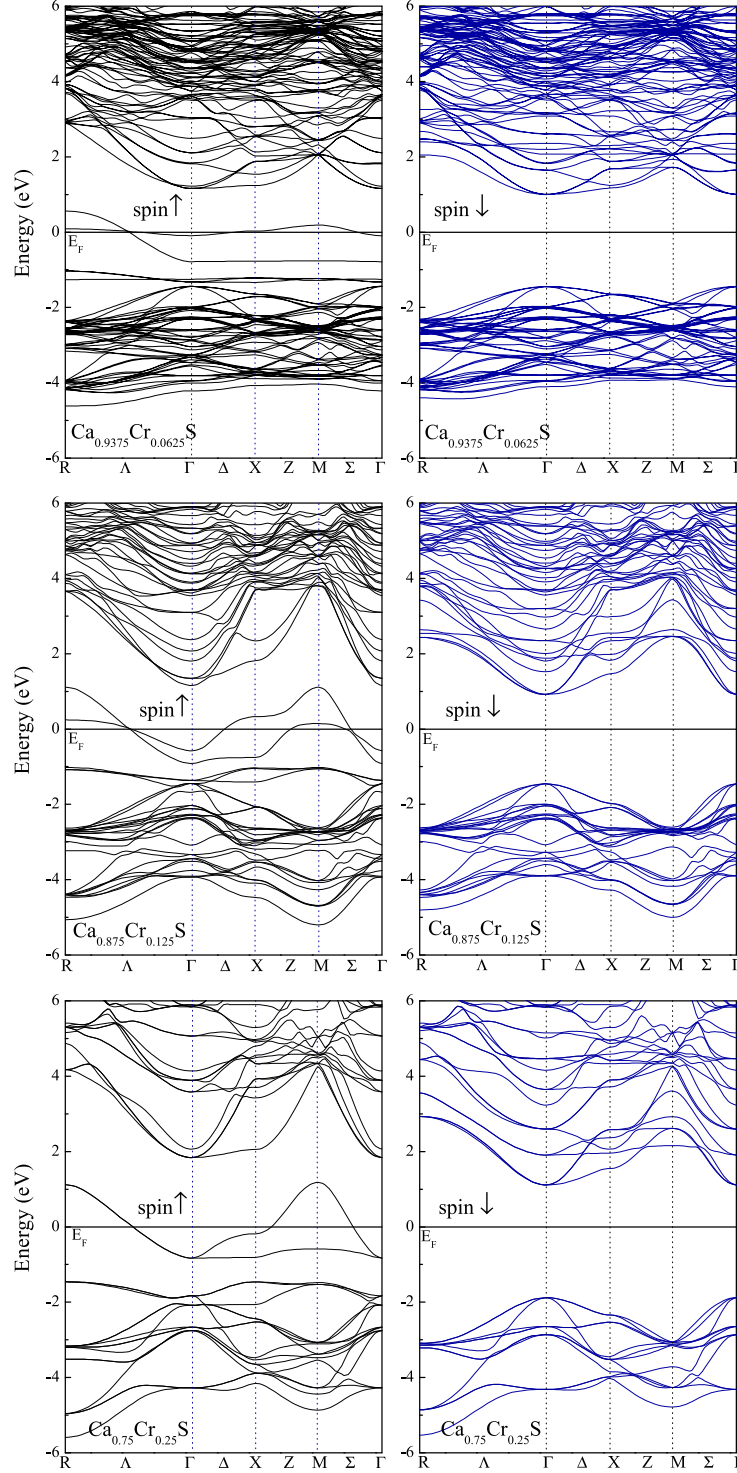


Fig. 3. Spin-polarized band structures of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at $x = 0.0625$, 0.125 and 0.25 calculated using TBmBJ-WC. The Fermi level E_F is set to zero.

Fermi level. This behavior is observed only for $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.0625$ but in opposite way insofar as the majority spin density of states is semiconducting while that of minority spin is metallic. For

$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.125$ and 0.25 , both majority and minority spin densities of states exhibit a metallic behavior resulting from the presence of 3d-Co and 3p-S states at the Fermi level E_F as we can see on

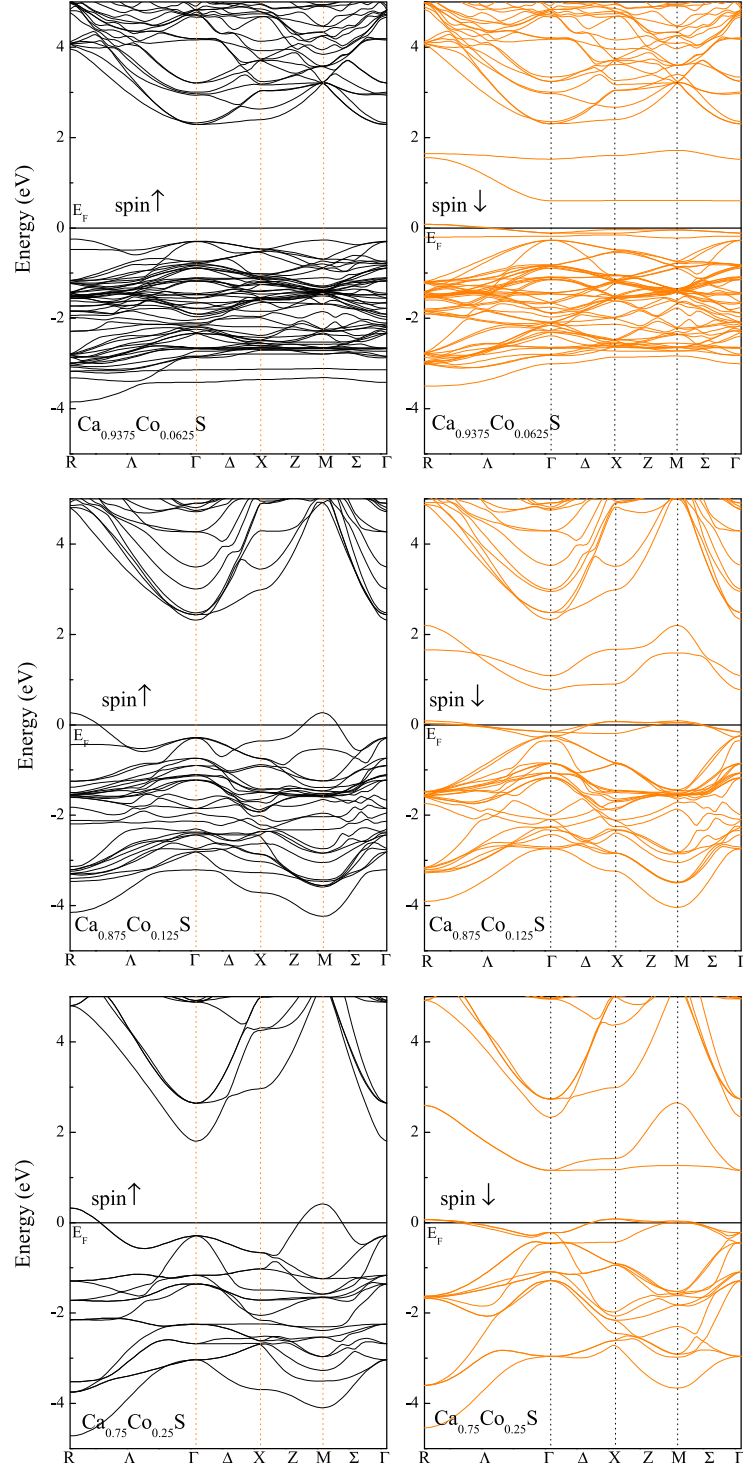


Fig. 4. Spin-polarized band structures of $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 calculated using TBmBJ-WC. The Fermi level E_F is set to zero.

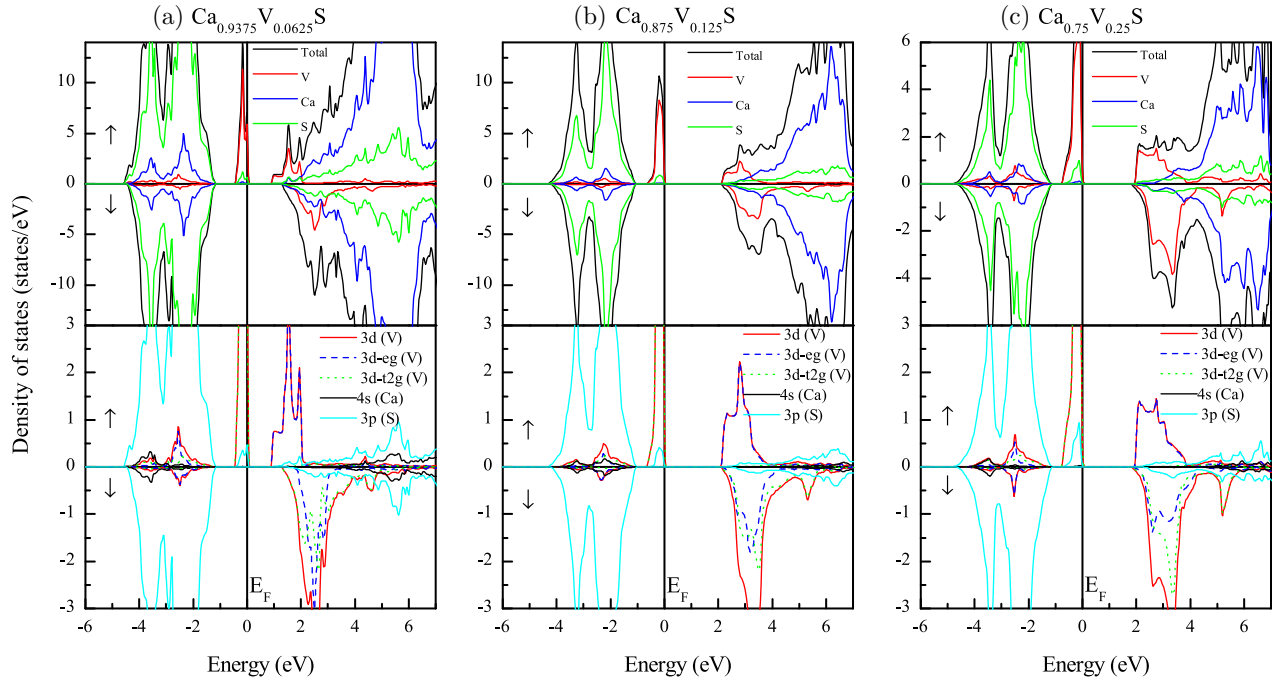
Figs. 7(b) and 7(c). These results are consistent with the computed band structures as shown in Figs. 3–5.

According to the crystal field theory,⁹⁰ the octahedral crystal field created by the six surrounding

nearest S ligand splits the fivefold 3d orbitals of the TM element into low-lying triple degenerate states $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ and high-lying double degenerate states e_g symmetry states. For all the studied

Table 2. Calculated HMF E_{HMF} and half-metallic G_{HM} band gaps for $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 and for $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at concentration $x = 0.0625$ calculated using GGA-WC and TBmBJ-WC.

Compound	Concentration	E_{HMF}	G_{HM}	V_{xc}	Behavior
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	2.104	0.922	GGA-WC	HMF
		2.428	1.172	TBmBJ-WC	HMF
	0.125	2.018	0.777	GGA-WC	HMF
		3.105	1.027	TBmBJ-WC	HMF
	0.25	1.844	0.583	GGA-WC	HMF
		2.902	1.083	TBmBJ-WC	HMF
Other calculation	0.25	2.035 ^a	0.916 ^a	GGA-PBE	HMF
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	2.119	0.893	GGA-WC	HMF
		2.446	0.999	TBmBJ-WC	HMF
	0.125	2.052	0.809	GGA-WC	HMF
		2.377	0.920	TBmBJ-WC	HMF
	0.25	1.880	0.805	GGA-WC	HMF
		2.996	1.114	TBmBJ-WC	HMF
Other calculations	0.25	3.122 ^b	1.390 ^b	mBJ-LDA	HMF
	0.25	2.250 ^c	1.100 ^c	GGA-PBE	HMF
	0.25	2.550 ^c	0.850 ^c	PBE+U	HMF
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	2.205	0.173	GGA-WC	HMF
		2.584	0.295	TBmBJ-WC	HMF
	0.125	—	—	GGA-WC	MF
		—	—	TBmBJ-WC	MF
	0.25	—	—	GGA-WC	MF
		—	—	TBmBJ-WC	MF

 Notes: ^aRef. 74, ^bRef. 75, ^cRef. 76.

 Fig. 5. Spin-polarized TDOS and PDOS of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 calculated using TBmBJ-WC.

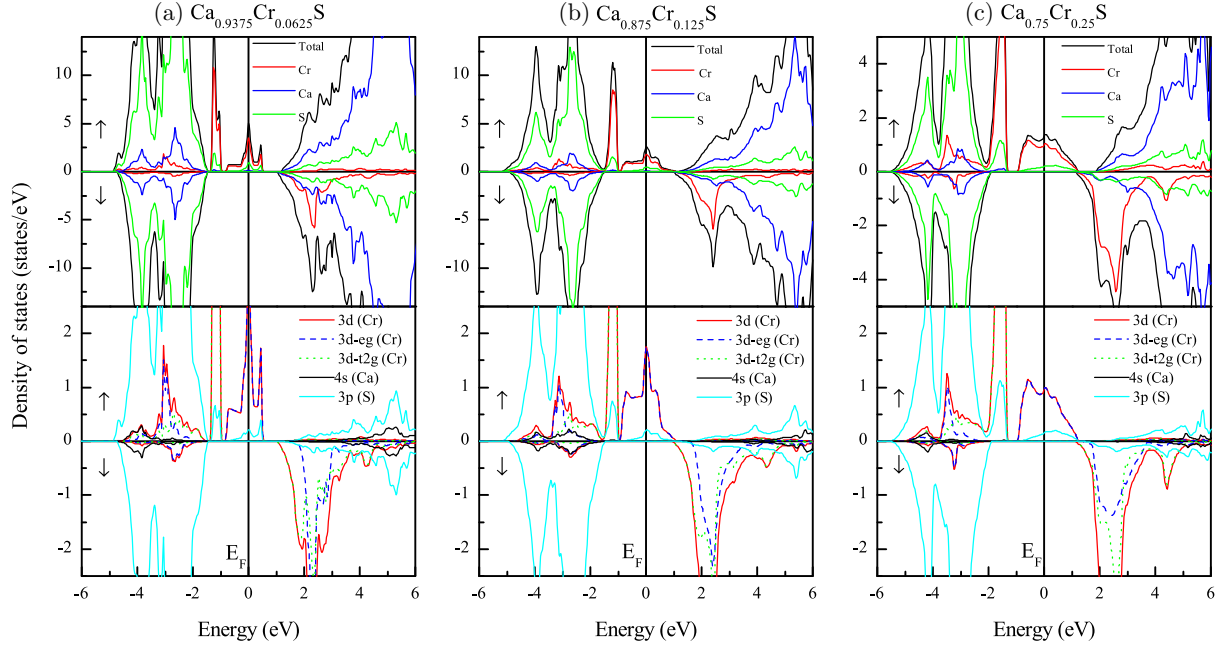


Fig. 6. Spin-polarized TDOS and PDOS of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 calculated using TBmBJ-WC.

compounds, we notice that the e_g states are situated at a higher energy level compared to the t_{2g} states which indicates that the TM impurity is located in an octahedral environment. The PDOS show that for the majority and minority spin channels of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at all concentrations, the lower region of the valence bands are dominated by the p(S) states

with a small contribution of the s(Ca) states while the upper region of conduction bands are formed by a minor contribution of the p(S) states. Furthermore, the top of the valence band for majority-spin and the bottom of conduction band for minority-spin are originated principally from the 3d(V) states. For $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, the PDOS exhibit a similar

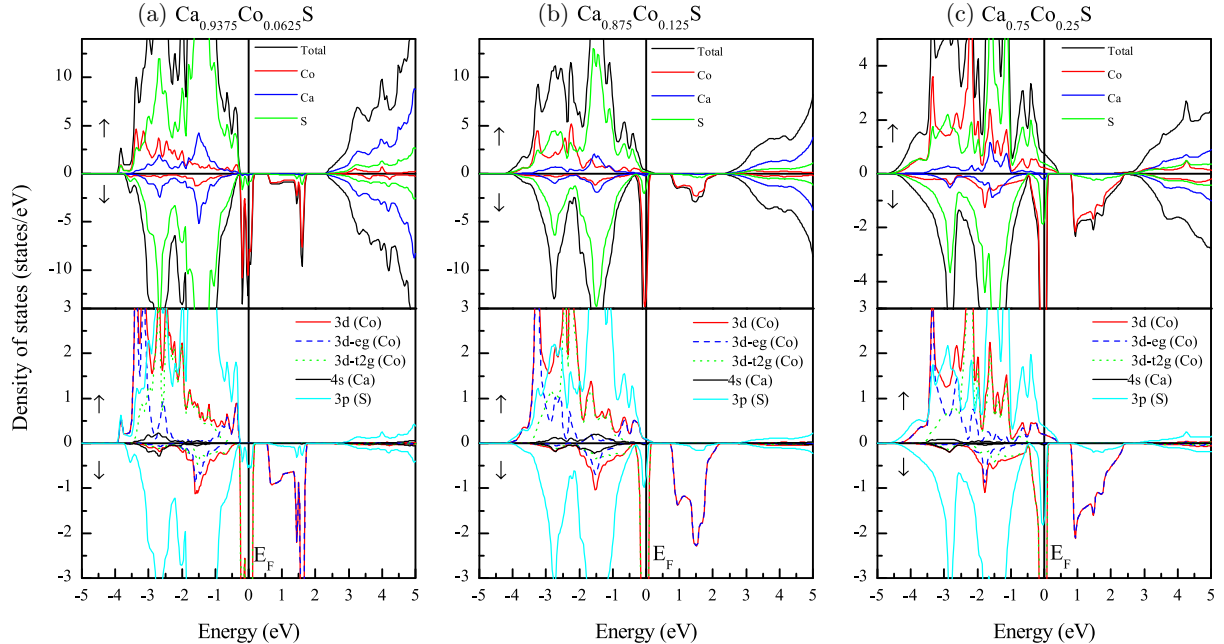


Fig. 7. Spin-polarized TDOS and PDOS of $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 calculated using TBmBJ-WC.

behavior except around the Fermi level E_F . The main difference between the PDOS of these two compounds lies in the fact that for 3d(V) and 3d(Cr) majority-spin states, the nonbonding t_{2g} states are completely filled while the e_g anti-bonding states are empty for V and partially occupied for Cr. In the case of V, it is depicted that the e_g states occur in the bottom of the conduction bands above E_F whereas the t_{2g} states goes through the Fermi level. In contrast, for Cr impurity, the e_g states cross E_F and the t_{2g} states are situated below and do not cross it. The same behavior is observed for SrS, SrSe and SrTe doped with V and Cr.^{45,46} The upper fractions of the majority spin valence bands for $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ are mostly dominated by the strong hybridization between the 3p(S) states and 3d- t_{2g} (V) and 3d- t_{2g} (Cr) conferring a metallic character to majority spin. For minority spin, the 3d- t_{2g} (V) and 3d- t_{2g} (Cr) states vanish at E_F leading to a typical semiconducting behavior. As mentioned previously and depicted in Fig. 7(a), the majority spin of $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ are semiconducting with a clear band gap and the minority spin are metallic and their upper parts of valence bands are dominated by a significant contributions of the 3p(S) states and 3d(Co). A strong hybridization is observed also, between 3p(S) and 3d- t_{2g} (Co), in particular, at E_F leading to a metallic behavior of the minority spin PDOS. In terms of contribution of states, the same trend is observed for $\text{Ca}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{S}$

and $\text{Ca}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{S}$ except the fact that both majority and minority spin PDOSs are metallic indicating the metallic ferromagnetic (FM) feature of these two compounds.

3.4. Magnetic moments and exchange constants

In order to understand and to elucidate the origin of magnetism in our compounds, we reported in Table 3 the calculated total magnetic moments for $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr, Co) at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 and local magnetic moment per Ca, S, V, Cr and Co muffin tin spheres and in the interstitial site.

It is well known that typical HMF material should exhibit an integer value of the total magnetic moment. According our results in Table 3, the integer values of total magnetic moment for V(Cr)-doped CaS at all studied concentrations and for $\text{Ca}_{0.9375}\text{Co}_{0.0625}\text{S}$ do not depend on the dopant concentration x and indicate or confirm the HMF nature of these compounds.

The crystal field theory⁹⁰ can explain the obtained values of the total magnetic moments of our HMF compounds. In the CaS crystallographic system, the cation Ca is substituted by the transition metal atom which participate to the bonding and donate two electrons to compensate the two holes engendered by the Ca vacancy. As a consequence, the valence states of the electronic

Table 3. Total and local magnetic moment in Bohr magneton μ_B within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V, Cr and Co) at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 .

Compound	Concentration	Total (μ_B)	TM (μ_B)	Ca (μ_B)	S (μ_B)	Interstitial (μ_B)
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	3	2.7442	0.0024	-0.0039	0.2773
	0.125	3	2.7315	0.0035	-0.0036	0.2745
	0.25	3	2.7557	0.0046	0.0085	0.1807
Other calculation	0.25	3 ^a	2.630 ^a	0.006 ^a	-0.005 ^a	
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	4	3.8762	0.0016	-0.0194	0.2070
	0.125	4	3.8507	0.0011	-0.0165	0.2351
	0.25	4	3.8677	0.0057	-0.0116	0.2032
Other calculations	0.25	4 ^b	3.835 ^b	0.004 ^a	-0.034 ^b	0.254 ^b
	0.25	4.454 ^c	4.34 ^c	-0.01 ^c	-0.082 ^c	
	0.25	4.697 ^c	4.54 ^c	-0.01 ^c	-0.127 ^c	
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	3	2.4989	0.0014	0.03356	0.0966
	0.125	2.8910	2.4764	0.0031	0.0406	0.0771
	0.25	2.6480	2.3777	0.0018	0.0359	0.0528

Notes: ^aRef. 74, ^bRef. 75, ^cRef. 76.

Table 4. Calculated conduction and valence band-edge spin-splitting ΔE_c and ΔE_v and exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ of $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.0625, 0.125$ and 0.25 and for $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at concentration $x = 0.0625$ calculated using TBMBJ.

Compound	Concentration	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$	0.0625	0.341	-0.971	3.643	-10.356
	0.125	-0.051	-0.377	-0.274	-2.010
	0.25	-0.235	-0.346	-0.626	-0.924
Other calculation	0.25	2.035 ^a	-0.243 ^a	2.395 ^a	-0.649 ^a
$\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$	0.0625	-0.154	-1.447	-1.234	-10.832
	0.125	-0.233	-0.880	-0.934	-3.523
	0.25	-0.727	-1.054	-1.455	-2.108
Other calculation	0.25	2.112 ^b	-2.825 ^b	4.224 ^b	-5.651
$\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$	0.0625	-1.690	-0.132	-18.031	-1.408
	0.125	—	—	—	—
	0.25	—	—	—	—

Notes: ^aRef. 74, ^bRef. 75.

configurations of V, Cr and Co in the host structure became $\text{V}^{+2}(4s^03d^3)$, $\text{Cr}^{+2}(4s^03d^4)$ and $\text{Co}^{+2}(4s^03d^7)$, respectively. According to the Hund's rule, in $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ compounds the 3d- $t_{2g}(\text{V})$ and 3d- $t_{2g}(\text{Cr})$ electrons occupy, respectively, the spin-splitting $(t_{2g}^\uparrow)^3(e_g^\uparrow)^0$ and $(t_{2g}^\uparrow)^3(e_g^\uparrow)^1$ states. The 3d- $t_{2g}(\text{V})$ majority-spin states are partially filled with three spin-up electrons and the 3d- $e_g(\text{V})$ states are empty which leads to the creation of a magnetic moment of $3\mu_B$ per V atom. Likewise, the 3d- $t_{2g}(\text{Cr})$ majority-spin and 3d- $e_g(\text{Cr})$ minority-spin are partially filled with four spin-up electrons which create a magnetic moment of $4\mu_B$ per Cr atom. For $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at $x = 0.0625$, the 3d(Co) occupy the spin splitting $(t_{2g}^\uparrow)^3(t_{2g}^\downarrow)^2(e_g^\uparrow)^2$ to provide three spin up electrons (one on the high-lying triple degenerate t_{2g} states and the two others on the low-lying double degenerate states e_g leading to a value of $3\mu_B$ for the magnetic moment per Co atom. Also, we notice that the transition metal atom gives the main contribution to the total magnetic moment for the DMS, whereas the Ca and S atoms, initially nonmagnetic, induce a minor contribution. Compared to the total magnetic moments predicted by the Hund's rule for each ternary compound, the local magnetic moments of V, Cr and Co are reduced due to the strong p-d hybridization between p(S) and 3d(V, Cr and Co) orbitals.

The HMF band structures allowed us to calculate the exchange parameters, namely, the s-d exchange constant $N_0\alpha$ (conduction band) and the p-d

exchange constant $N_0\beta$ (valence band) given by the following mean-field theory expressions^{91,92}:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle s \rangle}, \quad (1)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle s \rangle}, \quad (2)$$

where $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ and $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ are, respectively, the conduction and the valence band-edges spin-splitting at the BZ center (Γ), x is the concentration of the transition metal atoms and $\langle s \rangle$ is half of the calculated magnetic moment per V, Cr or Co atoms.⁹¹ The calculated conduction and valence band-edge spin splitting and the exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ for $\text{Ca}_{1-x}\text{TM}_x\text{S}$ (TM = V and Cr) at concentrations $x = 0.0625, 0.0125$ and 0.25 and for $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ at concentration $x = 0.0625$ are given in Table 4. From these values, we notice that the $N_0\beta$ constant are negative for all the studied compounds, which describes the antiferromagnetic nature of the p-d exchange coupling between 3d transition metals atoms (V, Cr and Co) levels and the valence band. On the other hand, the $N_0\alpha$ are positive only for CaS doped with V at $x = 0.0625$ which suggest that the s-d exchange coupling between 3d(V) levels and the conduction band is FM whereas for the others ternary compounds it's antiferromagnetic due to the negative value of $N_0\alpha$. In most published works on FM semiconductors, the value of $N_0\alpha$ is found to be positive and small while $N_0\beta$ is negative and larger (in absolute value).

This trend is observed only for $\text{Ca}_{0.9375}\text{V}_{0.0625}\text{S}$. However, because of the symmetry reduction and quantum confinement effect, sometimes the positive value of $N_0\alpha$ is reduced and its sign is also reversed and becomes negative.⁹³ According to the negative values of both $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ of the remaining compounds, the s-d and p-d interactions are parallel and maintain the ferromagnetism.³⁴

The origin of ferromagnetism in DMS is usually due to the super-exchange and double-exchange mechanisms. It has been reported that the super-exchange mechanism occurs and justifies the ferromagnetism in semiconducting compounds while the FM behavior of half-metallic materials is due to the double-exchange mechanism.^{34,94,95} Moreover, Sato and Katayama-Yoshida⁹⁶ and Sato *et al.*^{97,98} explained that for tetrahedrally bonded semiconductors doped with transition metals, the ferromagnetism is stabilized by the double-exchange mechanism when the 3d- t_{2g} (TM) anti-bonding states are partially occupied. By analogy, the ferromagnetism of our octahedrally bonded compounds can be justified by the fact that the TM 3d- t_{2g} partially filled states stabilize the FM state. Hence, in addition to the p-d exchange, the ferromagnetism of CaS doped with V, Cr and Co is mediated between TM-3d states by double-exchange mechanism.

4. Summary

We have reported first-principles investigation of the ground state, electronic structure, half-metallic and magnetic properties of V, Cr- and Co-doped calcium sulfide CaS in the rocksalt structure at concentrations 0.0625, 0.125 and 0.25 using the FP-LAPWs method within the DFT and the WC-GGA and the TB-MBJ potential.

The main obtained results are summarized as following:

- The calculated lattice parameters for CaS and $\text{Ca}_{0.75}(\text{V,Cr})_{0.25}\text{S}$ are in good agreement with the available data and those of the others ternary compounds are predicted. Also, for all the DMS, the lattice parameter decreases with concentration and this variation is governed by the size of the considered transition metal atom.
- The electronic structure reveals that the diluted $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ at $x = 0.0625, 0.125, 0.25$ are HMF compounds with 100% magnetic

spin polarization whereas $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ is HMF at $x = 0.0625$ and metallic at $x = 0.125$ and 0.25 .

- For V and Cr doped CaS, the majority (minority) spin are metallic (semiconducting) and for Co doped CaS at $x = 0.0625$, the majority(minority) spin exhibit a semiconducting(metallic) behavior.
- The total magnetization of the HMF $\text{Ca}_{1-x}(\text{V, Co})_x\text{S}$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ are $3 \mu_B$ and $4 \mu_B$, respectively, and are concentration independent. Also, the magnetic moments of V, Cr and Co are reduced, due to strong p-d hybridization between 3d (V, Cr, Co) and p(S) states.
- The ferromagnetism in these compounds is stabilized by both p-d exchange and by the double-exchange mechanisms.
- $\text{Ca}_{1-x}(\text{V,Cr})_x\text{S}$ (at $x = 0.0625, 0.125, 0.25$) and $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ (at $x = 0.0625$) are HMF compounds and their improved HM gaps make them suitable candidates for spintronic applications.

References

1. S. Krishnamoorthy, *Nanomaterials: A Guide to Fabrication and Applications* (CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2015).
2. G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
3. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
4. I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 134428 (2002).
5. S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser and H. J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 032503 (2006).
6. C. G. Duan, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. S. Jaswal and E. Y. Tsymlal, *J. Phys., Condens. Matter* **19**, 315220 (2007).
7. V. Srivastava, M. Rajagopalan and S. P. Sanyal, *Eur. Phys. J. B* **61**, 131 (2008).
8. I. Galanakis and P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B* **67**, 104417 (2003).
9. Ph. Mavropoulos and I. Galanakis, *J. Phys., Condens. Matter* **19**, 315221 (2007).
10. B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, D. Mesri and H. Aourag, *J. Supercond. Novel Magn.* **26**, 515 (2013).
11. F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi and H. Aourag, *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 2647 (2014).
12. F. Dahmane, A. Tadjer, B. Doumi, D. Mesri, H. Aourag and A. Sayede, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **21**, 66 (2014).
13. B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki and D. Bensaid, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32**, 166 (2015).

14. M. Boutaleb, A. Tadjer, B. Doumi, B. Djedid, A. Yakoubi, F. Dahmane and B. Abbar, *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 1603 (2014).
15. M. Boutaleb, B. Doumi, A. Sayede, A. Tadjer and A. Mokaddem, *J. Supercond. Novel Magn.* **28**, 143 (2014).
16. M. Boutaleb, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Supercond. Novel Magn.* **30**, 2855 (2017).
17. M. Boutaleb, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Supercond. Novel Magn.* **31**, 2157 (2018).
18. A. Zerouali, A. Mokaddem, B. Doumi, F. Dahmane, M. Elkeurti, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Comput. Electron.* **15**, 1255 (2016).
19. J. Hong and R. Q. Wu, *J. Appl. Phys.* **97**, 063911 (2005).
20. J. P. Tang, L. L. Wang, W. Z. Xiao and X. F. Li, *Eur. Phys. J. B* **86**, 362 (2013).
21. Z. Z. Wan, X. L. Wan, J. P. Liu and Q. B. Wang, *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 1945 (2014).
22. J. Singh, S. Kumar and N. K. Verma, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26**, 1 (2014).
23. B. Babu, T. Aswani, G. T. Rao, R. J. Stella, B. Jayaraja and R. V. S. S. N. Ravikumar, *J. Magn. Mater.* **355**, 76 (2014).
24. Ch. Bourouis and A. Meddour, *J. Magn. Mater.* **324**, 1040 (2012).
25. A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl and Y. Merle d'Aubigne, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997).
26. D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, *Phys. Rev. B* **63**, 085201 (2001).
27. M. H. Gous, A. Meddour and C. Bourouis, *J. Supercond. Novel Magn.* **29**, 2849 (2016).
28. H. Yahia and A. Meddour, *J. Magn. Mater.* **401**, 116 (2016).
29. L. Feng, X. Feng, M. G. Zhao, J. F. Hu, Y. Li, Y. X. Lu and W. X. Zhang, *Comput. Condens. Matter* **5**, 14 (2015).
30. N. A. Noor, S. Ali and A. Shaukat, *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 836 (2011).
31. S. M. Alay-e-Abbas, K. M. Wong, N. A. Noor, A. Shaukat and Y. Lei, *Solid State Sci.* **14**, 1525 (2012).
32. M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat and Q. Mahmood, *J. Magn. Mater.* **33**, 177 (2013).
33. M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid and A. Shaukat, *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 2327 (2014).
34. Q. Mahmood, S. M. Alay-e-Abbas, M. Hassan and N. A. Noor, *J. Alloys Compd.* **688**, 899 (2016).
35. Q. Mahmood, M. Hassan and N. A. Noor, *J. Phys., Condens. Matter* **28**, 506001 (2016).
36. M. Hassan, N. A. Noor, Q. Mahmood and B. Amin, *Curr. Appl. Phys.* **16**, 1473 (2016).
37. F. Soltani, H. Baaziz, Z. Cahrifi, F. El Haj Hassan and B. Hamad, *Pramana J. Phys.* **93**, 18 (2019).
38. Z. Abdelli, A. Meddour, C. Bourouis and M. H. Gous, *J. Electron. Mater.* **48**, 3794 (2019).
39. B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, F. Dahmane, Y. Mogulkoc and A. Tadjer, *Superlattices Microstruct.* **88**, 139 (2015).
40. M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede and A. Tadjer, *J. Electron. Mater.* **47**, 449 (2017).
41. H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J. P. Araajo, A. Tadjer and M. Elkeurti, *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 1781 (2019).
42. Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane, *J. Supercond. Novel Magn.* **30**, 917 (2017).
43. H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber and A. Boudali, *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 2185 (2019).
44. K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and J. P. Araajo, *J. Comput. Electron.* **17**, 909 (2018).
45. B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede and A. Tadjer, *RSC Adv.* **112**, 92328 (2015).
46. B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer and M. Ishak-Boushaki, *Eur. Phys. J. B* **88**, 93 (2015).
47. S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
48. P. M. Krstajic, F. M. Peeters, V. A. Ivanov, V. Fleurov and K. Kikoin, *Phys. Rev. B* **70**, 195215 (2004).
49. S. Asano, N. Yamashita and Y. Nakao, *Phys. Status Solidi B* **89**, 663 (1978).
50. V. Stepanyuk, A. Szesz, O. Farberovich, A. Grigorenko, A. Kozlov and V. Mikhailin, *Phys. Status Solidi B* **155**, 215 (1989).
51. R. Pandey and S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 211 (1991).
52. G. A. Saum and E. B. Hensley, *Phys. Rev.* **113**, 1019 (1959).
53. Y. Kaneko and T. Koda, *J. Cryst. Growth* **86**, 72 (1988).
54. Y. Kaneko, Y. Morimoto and T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 4385 (1983).
55. J. G. Zhang, P. C. Eklund, Z. L. Hua, L. G. Salamanca-Riba, M. Wuttig, P. K. Soltani and G. M. Storti, *J. Mater. Res.* **7**, 411 (1992).

56. H. Luo, R. G. Greene, K. Ghandehari, T. Li and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* **50**, 16232 (1994).
57. M. S. Jin, N. O. Kim, H. G. Kim, C. S. Yoon, C. I. Lee, M. Y. Kim and W. T. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **39**, 692 (2001).
58. A. Kravtsova, I. Stekhin, A. Soldatov, X. Liu and M. Fleet, *Phys. Rev. B* **69**, 134109 (2004).
59. S. Ekbundit, A. Chizmeshya, R. LaViolette and G. H. Wolf, *J. Phys., Condens. Matter* **8**, 8251 (1996).
60. Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan and N. Bouarissa, *J. Phys., Condens. Matter* **17**, 4083 (2005).
61. P. Cortona and P. Masri, *J. Phys., Condens. Matter* **10**, 8947 (1998).
62. M. Bayrakci, K. Colakoglu, E. Deligoz and Y. Ciftci, *High Press. Res.* **29**, 187 (2009).
63. M. Abdus Salam, *Results Phys.* **10**, 934 (2018).
64. P. Rodriguez-Hernandez, S. Radescu and A. Muoz, *High Press. Res.* **22**, 459 (2002).
65. P. K. Jha and S. P. Sanyal, *Phys. Status Solidi B* **212**, 241 (1999).
66. G. K. Straub and W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **39**, 10325 (1989).
67. H. Khachai, R. Khenata, A. Haddou, A. Bouhemadou, A. Boukortt, B. Soudini, F. Boukabrine and H. Abid, *Phys. Procedia* **2**, 921 (2009).
68. F. Marinelli and A. Lichanot, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 430 (2003).
69. S. Labidi, M. Boudjendia, M. Labidi and R. Bensalem, *Chin. J. Phys.* **52**, 1081 (2014).
70. P. Bhardwaj, S. Singh and R. Singh, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **12**, 1297 (2010).
71. Y. D. Guo, Z. J. Yang, Q. H. Gao, Z. J. Liu and W. Dai, *J. Phys., Condens. Matter* **20**, 115203 (2008).
72. S. Boucenna, Y. Medkour, L. Louail, M. Boucenna, A. Hachemi and A. Roumili, *Comput. Mater. Sci.* **68**, 325 (2013).
73. S. C. R. Roshan, L. Kunduru, N. Yedukondalu and M. Sainath, *Mater. Today Proc.* **5**, 18874 (2018).
74. O. Hamidane, A. Meddour and C. Bourouis, *J. Electron. Mater.* **48**, 3276 (2019).
75. O. Hamidane, A. Meddour and C. Bourouis, *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 2155 (2019).
76. M. Obeid, H. R. Jappor, S. J. Edrees, M. M. Shukur, R. Khenata and Y. Mogulkoc, *J. Mol. Graph. Model* **89**, 22 (2019).
77. H. Choutri, M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E. Ugun and H. Y. Ocak, *Mater. Chem. Phys.* **148**, 1000 (2014).
78. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
79. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
80. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Austria, 2010).
81. Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
82. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
83. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
84. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
85. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, 244 (1944).
86. K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu and L. Zhu, *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005).
87. G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Aolu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu and J. L. Jiang, *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007).
88. D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011).
89. R. Bhattacharjee and S. Chattopadhyaya, *Mater. Chem. Phys.* **199**, 295 (2017).
90. A. Zunger, *Solid State Phys.* **39**, 275 (1986).
91. S. Sanvito, P. Ordejon and N. A. Hill, *Phys. Rev. B* **63**, 165206 (2001).
92. H. Raebiger, A. Ayuela and R. M. Nieminen, *J. Phys., Condens. Matter* **16**, L457 (2004).
93. S. H. Wei and G. M. Dalpian, Band coupling model of electron and hole mediated ferromagnetism in semiconductors: The case of GaN, Gallium Nitride Materials and Devices III in *Proceedings of the Society of Phot-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, M. Hadis, C. W. Litton, J.-I. Chyi, Y. Nanishi and E. Yoon (eds.), Vol. 6894 (2008), p. 68940L1.
94. R. D. McNorton, T. M. Schuler and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B* **78**, 075209 (2008).
95. R. A. Stern, T. M. Schuler, J. M. MacLaren, D. L. Ederer, V. Perez-Dieste and F. J. Himpsel, *J. Appl. Phys.* **95**, 7468 (2004).
96. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002).
97. K. Sato, P. H. Dederichs, K. Araki and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Status Solidi. C* **7**, 2855 (2003).
98. K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. H. Dederichs, *J. Supercond.* **16**, 31 (2003).