

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Spectroscopie moléculaire

Par

Mme. ZEROUALI Asmaa

Sur le thème

**Prédiction théorique des propriétés électroniques, optiques
et magnétiques de $Al_{1-x}TM_xSb$ (TM = V, Cr, Mn).**

Soutenue le/...../2018 devant le jury composé de

M. LASRI	Boumediène	Professeur	(Université de Saïda)	Président
M. MOKADDEM	Allel	Maître de conférences A	(Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh)	Directeur de thèse
M. DOUMI	Bendouma	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Co- Directeur de thèse
M. AMARA	Kadda	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Examinateur
M. BOUDALI	Abdelkader	Maître de conférences A	(Université de Saida)	Examinateur
M. BENSALD	Djillali	Maître de conférences A	(C.U. Aïn Témouchent)	Examinateur

Année Universitaire 2017-2018

Dédicaces

A Mes Pères Parents

A Mes Frères et Sœurs

A toute Ma Famille

Je dédis ce modeste travail.

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de SAIDA (ALGERIE).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Mokaddem Allel directeur de cette thèse, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, et à Monsieur DOUMI Bendouma co-directeur de thèse, maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur LASRI Boumediène Professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieurs AMARA Kadda et BOUDALI Abdelkader maîtres de conférences à l'université de Saïda, et monsieur BENSALIM Djillali maître de conférences au centre universitaire Belhadj Bouchaïb Aïn Témouchent, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner cette thèse de doctorat.

Table des matières

Introduction Générale	01
Bibliographie	08
CHAPITRE I	
(Semiconducteurs Magnetiques Dilués DMS)	11
I-1. Introduction.....	12
I-2. Définition d'un semi conducteur magnétique dilué.....	13
I-3. L'électronique de spin (Spintronique)	15
I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS).....	18
I-4.1. Interaction d'échange sp – d	18
I-4.2. Le double échange	18
I-4.3. Le super-échange	20
I-4.4. Le couplage RKKY	21
I-5. Définition d'un matériau demi-métallique	23
I-6. Les différents types de DMS	25
I-6.1. Les DMS à base de semiconducteurs IV-VI	25
I-6.2. Les DMS à base de semiconducteurs III-V	29
I-6.3. Les DMS à base de semiconducteurs II-VI	32
I-6.4. Les DMS à base de semiconducteurs IV	34
Bibliographie	36
Chapitre II	
{ La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)" DFT "}	39
II-1. Les approximations de base	40
II-1.1. Hamiltonien exact du cristal	40
II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	41
II-1.3. Approximation de Hartree	43
II-1.4. Approximation de Hartree-Fock	44
II-2. Présentation de la DFT	46
II-2.1. Introduction	46
II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	48
II-2.3. L'idée de Kohn et Sham	50
II-2.4. Equations de Kohn et Sham	53
II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA)	54
II-2.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)	55
II-3. Procédure d'autocohérence du calcul de potentiel	56
II-4. Présentation de la méthode (FP-LAPW)	59
II-5. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	59
II-6. Principe de la méthode FP-LAPW	61
II-6.1. Les rôles des énergies de linéarisation	63
II-6.2. Construction des fonctions radiales.....	65
Bibliographie.....	67

CHAPITRE III	69
(Résultats et interprétations)	
III-1. Détails des calculs	70
III-2.1 présentation des structures AlSb et Al _{1-x} M _x Sb (M = V, Cr et Mn).....	74
III-2.2 Paramètres des structuraux	75
III-3. Propriétés électroniques des matériaux AlSb et Al _{1-x} M _x Sb (M = V, Cr et M)...	78
III-3.1 Structures de bandes	78
III-3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S)	86
III-4 Moments magnétiques des composés Al _{1-x} M _x Sb (M = V, Cr et Mn)	97
III.5 Propriétés optiques des matériaux Al _{1-x} M _x Sb (M = V, Cr et Mn)	98
III.5.1 Fonctions diélectriques optiques.....	98
III.5.2 Propriétés optiques de Al _{1-x} V _x Sb	100
III.5.3 Propriétés optiques de Al _{1-x} Cr _x Sb	101
III.5.4 Propriétés optiques de Al _{1-x} Mn _x Sb	102
Bibliographie.....	112
Conclusion	114
Publication	117

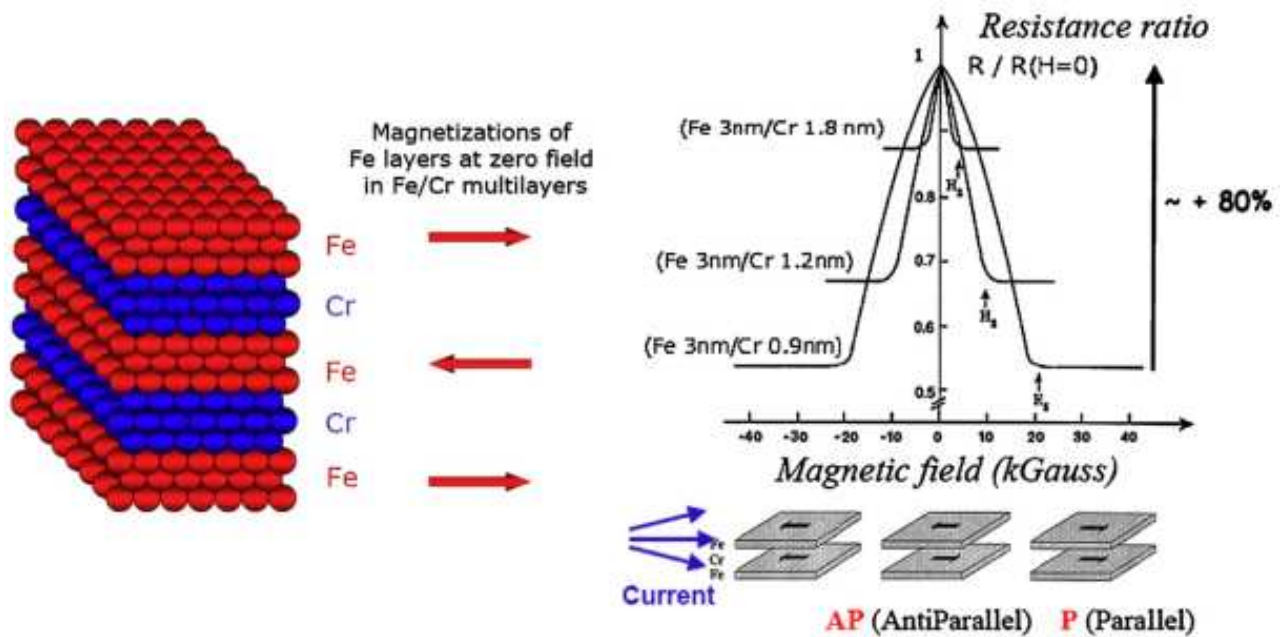
Introduction générale

Introduction générale :

La technologie de la microélectronique s'intéresse immensément sur le contrôle et la manipulation simultanément de la charge de l'électron ainsi que son moment magnétique (spin) afin de réaliser des applications substantielles dans les dispositifs de mémoires et capteurs magnétiques. L'électronique de spin ou la spintronique est un récent domaine de recherche de cette technologie, qui exploite le spin de l'électron comme un nouveau degré de liberté dans le traitement des données pour améliorer les performances des nouveaux dispositifs logiques et de stockage de l'information [1-4]. L'avantage prévu des dispositifs spintroniques par rapport à l'électronique classique sera la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, l'augmentation de la densité des transistors et la diminution de la consommation d'énergie [5].

La nature de spin des électrons a commencé à attirer l'attention de la recherche depuis la découverte de la magnétorésistance géante (the Giant Magneto Resistance) (GMR) [6-9]. Actuellement, tout le monde a déjà un dispositif spintronique sur son bureau, puisque les têtes de lecture des disques durs d'aujourd'hui utilisent le phénomène de magnétorésistance géante pour lire les informations magnétiques sur le disque [10]. La GMR a été découverte à Orsay [11] et Jülich [12], qui exploite l'influence du spin des électrons sur la conduction électrique dans une multicouche magnétique composée de couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées, Fe et Cr par exemple [10]. En outre, les expériences de P. Grünberg et al. [13] ont révélé l'existence de couplages d'échange antiferromagnétique intercouche dans les multicouches Fe/Cr. La multicouche Fe/Cr apparaissait

comme un système multicouche magnétique dans lequel il était possible de changer l'orientation relative de la magnétisation dans les couches magnétiques adjacentes de l'antiparallèle à parallèle en appliquant un champ magnétique [10]. En 1988, M.N. Baibich et al. [11] ont fabriqué des multicouches Fe/Cr et cela a conduit à la première observation de la GMR comme indiquée dans les figures ci-dessous.



Magnétorésistance de multicouches Fe/Cr à la température 4,2 K. Le courant et le champ appliqué sont sur le même axe [110] dans le plan des couches. [10, 11]

La figure gauche représente la structure de multicouches Fe/Cr. La flèche indique les orientations relatives de la magnétisation dans les couches successives de Fer au champ zéro lorsque le couplage inter-couche est antiferromagnétique. Tandis que la figure droite présente les mesures de la magnétorésistance à la température 4,2 K pour les multicouches $(Fe/Cr)_n$. A l'extrême droite ($> H_s$, où H_s est le champ de saturation) ainsi qu'à l'extrême gauche ($< H_s$), les magnétisations de toutes les couches de Fer sont alignées

par le champ magnétique externe et la résistivité est faible, tandis que au champ zéro, les magnétisations des couches de Fer adjacentes sont alignées dans des directions opposées et la résistivité devient grande [10].

Des résultats similaires ont été obtenus pratiquement en même temps par G. Binash, P. Grünberg, et al. à Jülich [12]. Rapidement, ces découvertes ont attiré beaucoup d'attention sur leur intérêt fondamental ainsi que sur nombreuses possibilités d'application [10]. Cependant, la polarisation de spin, l'injection de spin, la manipulation de spin, le transport de spin et la détection de spin peuvent être utilisées dans la GMR, magnéto-résistance tunnel (Tunneling MagnetoResistance) (TMR), RAM de couple de transfert de spin, générateur de micro-ondes, dispositifs logiques, calculateur quantique, capteurs, transistors à spin et dispositifs de commutation magnétiques [9].

La spintronique à base de semiconducteurs, dans laquelle on peut utiliser le degré de liberté de spin des électrons dans l'élaboration de semiconducteurs, est l'un des candidats potentiel de la nouvelle génération de l'électronique [1]. Ce domaine de recherche relativement récent a commencé à la fin des années 90 [14], lorsque H. Ohno [15] a démontré que le semiconducteur non magnétique GaAs de type III-V peut être rendu ferromagnétique par le dopage des atomes de manganèse (Mn) de métaux de transition et sa température de Curie T_C était de ≈ 110 K. Dans ce DMS, on peut contrôler ses propriétés magnétiques en changeant la densité des porteurs [15]. Cette caractéristique est appelée ferromagnétisme induit par porteur [16], où de nombreuses théories, y compris les modèles de calculs [17-19] et les méthodes ab initio de structure électronique [20-23], ont été proposées pour expliquer le mécanisme du ferromagnétisme induit

par les porteurs dans les systèmes DMS. L'explication a été donnée par plusieurs travaux [14, 24-26] en termes de couplage d'échange entre les spins localisés de configuration d^5 avec les trous délocalisés (ou faiblement localisés) de la bande de valence de type p, et le même principe a été utilisé pour estimer la température de Curie (T_c) pour les autres semiconducteurs de type III-V et II-VI dopés avec 5% de manganèse (Mn). Il a été prédit que T_c peut être augmentée au-dessus de la température ambiante lorsque certains métaux de transition 3d sont dopés en GaN ou ZnO, qui sont les deux semiconducteurs à large bande interdite les plus étudiés en raison de leurs applications dans les lasers bleus et les dispositifs optoélectroniques [14].

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs) ont attiré un intérêt croissant pour la spintronique, puisqu'ils combinent à la fois des propriétés magnétiques et semiconductrices. Parmi ces matériaux, les DMSs ferromagnétiques basés sur les semiconducteurs de type III-V et II-VI sont considérés comme les principaux candidats pour le développement des dispositifs spintroniques en raison de leurs propriétés importantes telles que la stabilité ferromagnétique à des températures supérieures à la température ambiante [27, 28] et leur comportement demi-métallique [29, 30]. Au cours des dernières années, plusieurs études scientifiques ont été consacrées à l'étude du ferromagnétisme demi-métallique dans les nouveaux DMSs à base des semiconducteurs III-V et II-VI pour les applications spintroniques [31-42].

L'antimoniure d'aluminium (AlSb) est un semiconducteur binaire de large bande interdite indirect, qui appartient au groupe III-V [24]. Il est souvent utilisé comme une partie des composés III-V pour croissance épitaxiale sur les substrats GaSb [25]. Il existe des travaux limités sur

les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux DMSs basés sur le AlSb. Cependant, les propriétés ferromagnétiques demi-métalliques ont été théoriquement investiguées dans le AlSb dopé aux Mn [43] et Cr [44]. D'autre part, le composé AlSb est considéré comme un candidat potentiel en tant que matériau DMS selon l'étude théorique sur le (Al, Mn) Sb [45, 46] et expérimentale sur le (Al_{1-x}, Fe_x) Sb [47]. Également, H. Katayama-Yoshida, K. Sato [45, 46] ont prédit la stabilité du ferromagnétisme dans le AlSb dopé avec 5% de Mn. L'étude expérimentale récente [47] sur la structure cristalline, le transport et les propriétés magnétiques des couches minces de Sb (Al_{1-x}, Fe_x), a montrée l'existence du ferromagnétisme intrinsèque dans l'isolant (Al, Fe) Sb qui donne la possibilité de réaliser une barrière de tunnel de filtrage de spin compatible avec les dispositifs semi-conducteurs III-V.

D'après notre connaissance, il n'y a pas des études expérimentales et théoriques sur les propriétés électroniques et magnétiques du semiconducteur AlSb dopé aux métaux de transition de vanadium (V) et chrome (Cr). Le but de ce travail de thèse est d'utiliser les calculs de principe de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [48, 49] afin de prédire les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du semiconducteur AlSb dopé aux atomes magnétiques telles que le vanadium (V) et le chrome (Cr) et le manganèse (Mn) pour de possible application dans le domaine de l'électronique de spin.

Notre thèse est composée de trois chapitres. Le premier présente une étude détaillée sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs). On s'intéressera tout particulièrement à la compréhension du comportement demi-métallique et les différentes interactions d'échange dans ces matériaux. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [48, 49]. Le troisième chapitre a été consacré aux résultats et interprétations, où les calculs du premier principe de la DFT basés sur de la méthode FP-LAPW et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [50] introduite dans le code WIEN2K [51] sont utilisés pour prédire les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques de $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$, $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ et $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Références (introduction générale)

- [1] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: *Science* 294, 1488–1495 (2001)
- [2] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Spintronics: fundamentals and applications*. *Rev. Mod. Phys.* 76, 323–410 (2004)
- [3] Miah, M.I.: *Generation and detection of spin current in semiconductors: Semiconductor spintronics*. *Materials Today: Proceedings* 2, 5111–5116 (2015)
- [4] Han, W.: *APL Materials* 4, 032401-9 (2016)
- [5] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 19, 828 (2008)
- [6] D. Ellsworth, L. Lu, J. Lan, H.C. Chang, P. Li, Z. Wang, J. Hu, B. Johnson, Y.Q. Bian, J. Xiao, R.Q. Wu, M.Z. Wu, *Nat. Phys.* 12, 861–866 (2016)
- [7] Y. Kajiwara, et al., *Nature* 464, 262 (2010)
- [8] K. Uchida, et al., *Nat. Mater.* 9, 894 (2010)
- [9] Zhanga, W., Gao, W., Zhanga, X., Lia, Z., Lu, G.: *Appl. Surf. Sci.* 434, 643–668 (2018)
- [10] Fert, A.: *Thin Solid Films* 517, 2–5 (2008)
- [11] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J.: *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988)
- [12] Binash, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W.: *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989)
- [13] Grünberg, P., Schreiber, R., Young, Y., Brodsky, M.B., Sowers, H.: *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442 (1986)
- [14] Das, G.P., Rao, B.K., Jena, P., Kawazoe, Y.: *Comp. Mater. Sci.* 36, 84–90 (2006)
- [15] Ohno, H.: *Science* 281, 951 (1998)
- [16] Sato, K., Fukushima, T., Toyoda, M., Kizaki, H., Dinh, V.A., Fujii, H., Bergqvist, L., Dederichs, P.H., Katayama-Yoshida, H.: *Physica B* 404, 5237–5243 (2009)
- [17] Dietl, T.: *Semicond. Sci. Technol.* 17, 377 (2002)
- [18] Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., Kučera, J., MacDonald, A.H.: *Rev. Mod. Phys.* 78, 809 (2006)
- [19] Dalpian, G.M., Wei, S.H., Gong, X.G., da Silva, A.J.R., Fazzio, A.: *Solid State Comm.* 138, 353 (2006)

- [20] Akai, H.: Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998)
- [21] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Semicond. Sci. Technol. 17, 365 (2002)
- [22] Sato, K., Dederichs, P.H., Katayama-Yoshida, H., Kudrnovsky, J.: J. Phys. Condens. Matter 16, S5491 (2004)
- [23] Belhadji, B., Bergqvist, L., Zeller, R., Dederichs, P.H., Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: J. Phys. Condens. Matter 19, 436227 (2007)
- [24] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science 287, 1019 (2000)
- [25] Ohno, H., Chiba, D., Matsukura, F., Omlia, T., Abe, E., Dietl, T., Ohno, Y., Ohtani, K.: Nature 408, 944 (2000)
- [26] Dietl, T., Ohno, H.: MRS Bull. 28, 714 (2003)
- [27] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485–L487 (2001)
- [28] Wu, S.Y., Liu, H.X., Gu, L., Singh, R.K., Budd, L., van Schilfgaarde, M., McCartney, M.R., Smith, D.J., Newman, N.: Appl. Phys. Lett. 82, 3047–3049 (2003)
- [29] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: J. Supercond. Nov. Magn. 27, 293–300 (2014)
- [30] Mokaddem, A., Doumi, B., Sayede, A., Bensaid, D., Tadjer, A., Boutaleb, M.: J. Supercond. Nov. Magn. 28, 157–164 (2015)
- [31] Rajamanickam, N., Rajashabala, S., Ramachandran, K.: Superlattices Microstruct. 65, 240–247 (2014)
- [32] Rajendar, V., Dayakar, T., Shobhan, K., Srikanth, I., Venkateswara Rao, K.: Superlattices Microstruct. 75, 551–563 (2014)
- [33] Singh, J., Verma, N.K.: J. Supercond. Nov. Magn. 27, 2371–2377 (2014)
- [34] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: Superlattices Microstruct. 88, 139–149 (2015)
- [35] Kaur, P., Kumar, S., Singh, A., Chen, C.L., Dong, C.L., Chan, T.S., Lee, K.P., Srivastava, C., Rao, S.M., Wu, M.K.: Superlattices Microstruct. 83, 785–795 (2015)
- [36] Wang, S.F., Chen, L.Y., Zhang, T., Song, Y.L.: J. Supercond. Nov. Magn. 28, 2033–2038 (2015)
- [37] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166–171 (2015)
- [38] Shayesteh, S.F., Nosrati, R.: J. Supercond. Nov. Magn. 28, 1821–1826 (2015)

- [39] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., A., Sayede, Tadjer, A.: RSC Adv. 112, 92328–92334 (2015)
- [40] Saini, H.S., Kashyap, M.K., Kumar, M., Thakur, J., Singh, M., Reshak, A.H., Saini, G.S.S.: J. Alloy. Compd. 649, 184–189 (2015)
- [41] Kervan, S., Kervan, N.: J. Magn. Magn. Mater. 382, 63–70 (2015)
- [42] Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Yaseen, M., Mahmood, A., Rashid, M., Noor, N.A.: J. Supercond. Nov. 29, 1387–1397 (2016)
- [43] Rahman, G., Cho, S., Hong, S.C.: Phys. Stat. Sol. (b) 244, 4435–4438 (2007)
- [44] Saeed, Y., Shaukat, A., Nazir, S., Ikram, N., Reshak, A.H.: J. Solid State Chem. 183, 242–249 (2010)
- [45] Katayama-Yoshida, H., Sato, K.: Physica B 327, 337–343 (2003)
- [46] Katayama-Yoshida, H., Sato, K.: J. Phys. Chem. Solids 64, 1447–1452 (2003)
- [47] Anh, L.D., Kaneko, D., Hai, P.N., Tanaka, M.: Appl. Phys. Lett. 107, 232405 (2015)
- [48] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [49] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [50] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [51] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: Schwarz, K. (ed.). Techn. Universität, Wien, Austria (2001)

Chapitre I

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

I.1 Introduction:

Les semi-conducteurs magnétiques montrent des propriétés difficiles, voire impossibles, à observer dans d'autres systèmes matériels, tels que le géant Zeeman et ses grands effets magnéto-optiques résultants de l'interaction entre porteurs de bande et moments magnétiques localisés (sp-d ou sp-f interaction). Les travaux sur les semi-conducteurs magnétiques ont commencés avec Eu chalcogenides au début des années 1960. EuO, EuS, et EuSe montrent ferromagnétisme et EuTe montrent antiferromagnétisme à basse température, et leur magnétisme a été trouvé pour être fortement corrélé avec leurs propriétés électriques et optiques [1].

Ces semi-conducteurs magnétiques sont très difficiles à se développer dans leur forme massive, nécessitant un four à haute température. À la fin des années 1970, on a découvert que les propriétés magnéto-optiques du CdTe être améliorées par dopage avec Mn. Les semi-conducteurs magnétiques, dans lesquels des éléments magnétiques sont remplacés par des matériaux non magnétiques, sont appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) ou des semi-conducteurs semi magnétiques. Malgré leur concentration relativement faible en éléments magnétiques, de nombreuses caractéristiques des DMS sont similaires à celles des semi-conducteurs magnétiques concentrés, comme les Eu chalcogénures, en raison des interactions s-d et p-d entre les spins porteurs et les spins sur les ions magnétiques.

La structure électronique des impuretés magnétiques dans les semi-conducteurs a fait l'objet de la physique de la matière condensée ainsi que de la technologie des semi-conducteurs, car ils forment des niveaux d'impuretés profondes qui altèrent les propriétés électriques du semi-conducteur hôte. Une majorité des études sur les semi-conducteurs magnétiques sont actuellement menées sur DMS [1, 2].

I.2.définition d'un semi-conducteur magnétique dilué :

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), sont des matériaux dans lesquels une fraction des cations hôtes peut être remplacée par substitution par des ions magnétiques ou des terres rares appropriées. . Une grande partie de l'attention sur les matériaux DMS est due à son application potentielle dans ce qu'on appelle maintenant des dispositifs "spintroniques", qui exploitent le spin dans les matériaux magnétiques avec la charge des électrons dans les semi-conducteurs. Les métaux de transition qui ont partiellement rempli les états d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) et des éléments de terres rares qui ont des états f partiellement remplis (par exemple Eu, Gd, Er) ont été utilisés comme atomes magnétiques dans DMS.

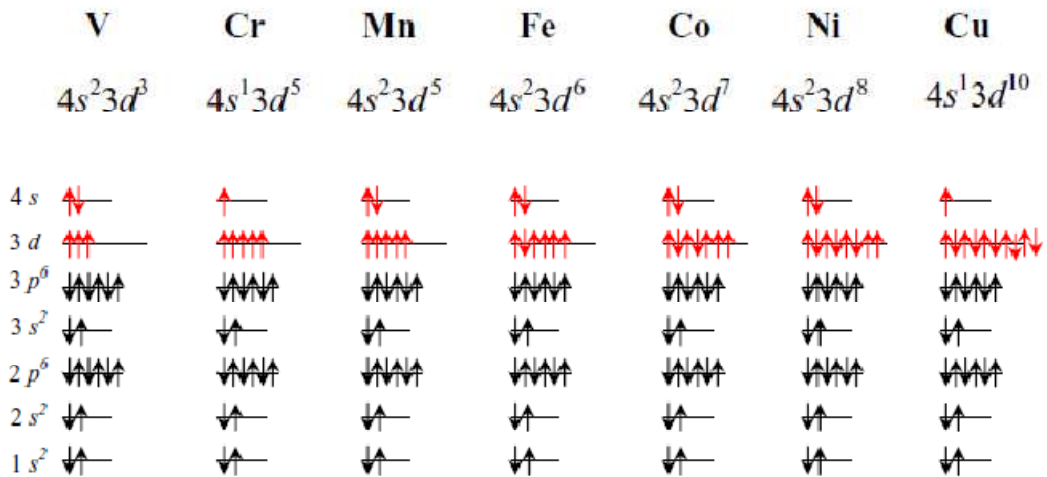


Figure I.1: Configuration électronique des états 3d et des états 4s des éléments de métaux de transition (de V à Cu).

Dans les matériaux DMS, les électrons de bande de conduction délocalisés et les trous de bande de valence interagissent avec les moments magnétiques localisés associés aux atomes magnétiques. Généralement, lorsque les ions métalliques de transition 3d sont substitués aux cations de l'hôte, la structure électronique résultante est influencée par une forte hybridation des orbitales 3d de l'ion magnétique et principalement des

orbitales p des anions hôtes voisins. Cette hybridation donne lieu à une forte interaction magnétique entre les spins 3d localisés et les porteurs dans la bande de valence de l'hôte [3].

La caractéristique importante d'un matériau ferromagnétique est l'aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, également appelée température critique. Dans les matériaux ferromagnétiques, la bande d est divisée en sous-bandes spin-up et spin-down, et les états des spins up et down sont déplacés en énergie les uns par rapport aux autres, de sorte que la bande est remplie en premier, et les états en rotation contiennent les électrons restants. La différence dans le nombre d'électrons spin-up et spin-down donne lieu au moment magnétique spontané observé. Au-dessus de TC, le matériau ferromagnétique perd son magnétisme permanent dû aux agitations thermiques. Pour avoir des applications pratiques dans des dispositifs fonctionnels, il serait souhaitable d'avoir une température de Curie bien supérieure à la température ambiante. En outre, pour certaines applications de dispositifs, il est également souhaitable que le ferromagnétisme soit dû au ferromagnétisme induit par les porteurs, de sorte que les propriétés magnétiques du DMS peuvent être manipulées par des moyens externes, par exemple par la manipulation de la concentration totale [3,4].

Ces appareils multifonctionnels ont l'avantage de traitement de données plus rapide, faible consommation d'énergie, plus grande capacité d'intégration et une stabilité meilleure que les autres appareils électroniques [5]. et ils sont utilisés dans les transistors de vanne de spin [6], spin-spin [7], les dispositifs logiques [8], la mémoire non volatile [9], etc. Les matériaux qui ont à la fois des propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques sont les exigences essentielles de base pour le DMS. En outre, il a des diverses propriétés telles que la transparence optique visible, la piézoélectricité, la

stabilité chimique, la biocompatibilité et la non-linéarité à haute tension [5-10].

I-3. L'électronique de spin (spintronique) :

Les dispositifs électroniques traditionnels ou conventionnels, plus particulièrement les dispositifs microélectroniques, s'appuient sur la charge électrique des électrons, ce qui permet le contrôle du courant par les champs électriques; spin - rotation de l'électron sur son axe - est ignorée.

Cependant, les chercheurs réalisent maintenant que le spin des électrons peut créer un courant appelé "courant de spin", comme le mouvement des électrons formant un courant de charge. L'idée d'utiliser le spin de l'électron dans les dispositifs électroniques a attiré beaucoup d'attention depuis la découverte de longues durées de vie dans les structures semi-conductrices en 1997 [11], conduisant à l'apparition du domaine "spintronique", basé sur le contrôle et manipulation du spin électronique au lieu de, ou en plus de, sa charge. ("Spintronique" a été inventé par S. Wolf en 1996 et est apparu dans des revues scientifiques à partir de 1999 [12]).

Il est généralement attendu que l'ajout d'un degré de liberté de spin dans le traitement de l'information étendra la fonctionnalité des dispositifs classiques et permettra le développement de nouveaux dispositifs électroniques à spin (dispositifs spintroniques). Ces premiers dispositifs spintroniques métalliques, découverts en 1986 [13], étaient des structures en sandwich composées de couches métalliques ferromagnétiques et non magnétiques alternées dont la résistance électrique dépend fortement de Champ magnétique externe. En fonction de l'orientation relative des aimantations dans les couches magnétiques, la conductance du dispositif passe de grandes (aimantations parallèles) à de petites (aimantations antiparallèles). Ce changement de résistance est appelé la magnétorésistance géante (GMR), un effet mécanique quantique dans les couches magnétiques

couches minces. En comparaison avec la spintronique à base de métal, l'utilisation de semi-conducteurs promet une conception plus polyvalente en raison de la capacité à ajuster la variation de potentiel et la polarisation de spin dans le dispositif, par ex. tension externe et structure du dispositif.

S. Datta et B. Das ont proposé le premier dispositif spintronique à semi-conducteurs en 1990 [14], où ils ont proposé un analogue électronique d'un modulateur électro-optique, appelé plus tard "transistor à effet de champ de spin (Spin-FET)", dans un gaz d'électrons dimensionnel mis en contact avec deux électrodes ferromagnétiques: l'un en tant que source pour l'injection d'électrons polarisés en spin et l'autre en tant qu'analyseur pour la polarisation électron-spin.

Le dispositif Spin-FET Datta-Das repose sur le concept de base de la modulation du courant source-drain du transistor en faisant varier l'interaction Rashba dans le canal avec une tension de grille. Cependant, puisque les informations sont portées par le spin électronique dans des dispositifs spintroniques, les moyens électriques de détecter le courant de spin dans des semi-conducteurs sont désirables. En expliquant comment le concept s'est développé, une expérience pour la détection électrique de courant de spin dans des semi-conducteurs a été démontrée [11-14, 15].

Malgré l'utilisation pratique des matériaux spintroniques de la première génération, ils ne possèdent pas de propriétés semi-conductrices utiles employées dans la microélectronique. Ils peuvent difficilement être dopés et ne peuvent pas être utilisés pour l'amélioration du signal dans les dispositifs semi-conducteurs. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont pré-réglées par le sous-réseau magnétique caractérisé par une disposition ordonnée des ions magnétiques.

À l'heure actuelle, le problème clé dans la spintronique est l'absence de nouveaux matériaux ferromagnétiques possédant une combinaison

nécessaire des propriétés semi-conductrices, magnétiques et optiques. Il existe au moins trois critères qui doivent être satisfaits par les matériaux semi-conducteurs spintroniques les plus prometteurs: 1) les propriétés ferromagnétiques de ces matériaux contenant des supports de courant mobile de type n et p doivent être conservées aux températures de fonctionnement des dispositifs semi-conducteurs (au-dessus de la température ambiante) ; 2) parmi les technologies importantes sont des voies de synthèse relativement simples et peu coûteuses pour les matériaux spintroniques et les méthodes d'intégration des articles avec des circuits à semi-conducteurs classiques; 3) il est souhaitable que les semi-conducteurs ferromagnétiques possèdent non seulement les propriétés magnétiques nécessaires mais conservent également la structure et les propriétés physico-chimiques Des matrices de semi-conducteurs de départ sans détérioration de leurs caractéristiques utiles.

On suppose que les dispositifs spintroniques emploieront une densité de spin non -équilibrée créée dans les semi-conducteurs, la manipulation des orientations de spin par des champs externes et la détection de l'état de spin ainsi formé. Les mécanismes de dégradation sont importants pour la spintronique (et la microélectronique).

Cependant, les courants de spin induisent une dégradation beaucoup plus faible des circuits intégrés par rapport aux courants électriques capables d'induire un réarrangement de la structure atomique des circuits intégrés à des densités de courant élevées. Par conséquent, les dispositifs spintroniques peuvent agir comme homologues ou, dans certains cas, être utilisés à la place des dispositifs électroniques classiques [16].

I-4. Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)

I-4.1. L'interaction d'échange sp-d:

L'interaction entre les électrons localisés et délocalisés dans les métaux a longtemps été étudiée dans le domaine de la physique des solides. Dans un métal non magnétique dopé avec des impuretés de métal de transition (TM), appelé système de Kondo, l'interaction entre les électrons D localisés et les électrons sp délocalisés influence les propriétés fondamentales du métal, en particulier ses propriétés magnétiques [17].

Un système de Kondo avec un nombre fini d'atomes a également été étudié dans le régime du cluster. La structure électronique d'un système de cluster métallique peut être traitée dans le cadre du modèle Anderson de manière analogue aux systèmes en vrac avec une forte corrélation électronique [18]; Les électrons de valence sp sont délocalisés dans tout le groupe, tandis que les électrons 3D sont localisés sur l'atome de l'impureté TM, de sorte que le groupe conserve un moment magnétique local sur le site des impuretés. La propriété magnétique de l'atome TM est fortement affectée par une interaction entre les électrons sp délocalisés et les électrons 3D localisés (interaction sp-d) [17-19].

I-4.2. Double échange:

Dans le mécanisme d'échange double proposé à l'origine par Zener [20]. Il a suggéré que ce mécanisme est responsable du ferromagnétisme dans les manganites à valence mixte de la structure de la pérovskite, tels que $(La_x, Ca_{1-x})(Mn_x, Mn_{1-x})O_3$. " Zener souligne que l'électron supplémentaire sur le Mn " [21] peut aller et venir entre les deux ions Mn, et que son spin se couplera avec ceux des deux ions des noyaux. Cela conduit évidemment à un couplage de spin quelconque, qu'il montre probablement ferromagnétique.

Comme le fait remarquer Zener, si le transfert ne change pas le spin de l'électron et si l'échange entre lui et l'ion est si grand qu'il ne peut pas être sur un ion du mauvais spin, alors l'électron peut bouger si les ions sont parallèles, et ne peuvent pas bouger s'ils ne sont pas parallèles. On s'attend donc à un couplage parallèle de l'ordre de grandeur de l'intégrale de transfert qui provoque le mouvement de l'électron [20-22].

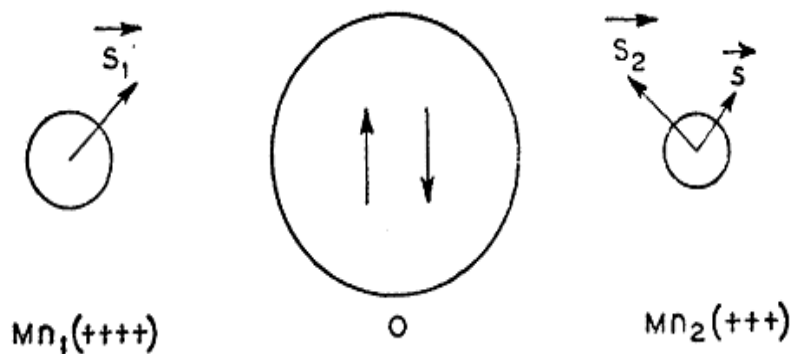


Figure I.2: Modèle pour double échange.

Dans le mécanisme de double échange, les ions magnétiques se trouvant dans différents états de charge se couplent par saut virtuel de l'électron «supplémentaire» d'un ion à l'autre. Dans le matériau DMS, si les moments magnétiques TM voisins sont dans la même direction, la bande TM-d est élargie par l'hybridation entre les états de rotation vers le haut. Par conséquent, dans la configuration ferromagnétique, l'énergie de bande peut être réduite en introduisant des porteurs dans la bande d.

Dans ces cas, l'électron 3d dans les orbitales 3d partiellement occupées de la MT est autorisé à sauter vers les orbitales 3d du TM voisin, si les ions TM voisins ont des moments magnétiques parallèles. En conséquence, l'électron diminue son énergie cinétique en sautant dans l'état ferromagnétique [4].

I-4.3. Super échange:

Dans le cristal, l'interaction de spin direct entre des noyaux atomiques distants (configurations électroniques), par exemple, des ions d'impuretés magnétiques en semi-conducteur est négligeable. L'interaction de spin entre ces ions se produit par perturbation des états d'électrons dans les atomes partagés par ces ions. Si des électrons itinérants sont localisés sur, par exemple, des anions non magnétiques (F^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , etc.) impliqués dans la liaison chimique entre des ions magnétiques identiques M (M^{3+} -An- M^{3+} et M^{4+} -An- M^{4+} dans les ions Perovskites $LaMO_3$ et $CaMO_3$ ou $Cr_3F - Cr^{3+}$ dans CrF_3), les orbitales des électrons localisés sur les ions magnétiques se chevauchent. Dans ce cas, un électron peut être transféré d'un ion à un autre ion avec l'énergie cinétique. Dans le cas de semiconducteurs dopés avec des impuretés magnétiques, l'intégrale de sauts t apparaît en raison du chevauchement direct des orbitales d'impuretés (fonctions d'onde) [16]. En arrivant à l'orbite remplie d'un autre ion, un électron à orientation par spin antiparallèle acquiert une énergie supplémentaire de répulsion électrostatique, $U \gg t$ et l'énergie de la paire d'électrons est régie par la concurrence entre l'énergie cinétique du transfert d'électrons et l'énergie de répulsion Entre les électrons dans le même orbital:

$$E = 2\alpha t + \alpha^2 U \dots\dots\dots (I.1)$$

(α est le chevauchement des orbitales des électrons localisés). La minimisation donne l'énergie nécessaire pour le désordre de rotation $E \uparrow\downarrow = -(t^2/U)$. En particulier, deux électrons localisés sont stabilisés avec des orientations de spin antiparallèles et l'intégrale d'échange antiferromagnétique est $J \uparrow\downarrow = - (4 t^2/U) < 0$.

Cette interaction d'échange indirect s'appelle (cinétique) super exchange, ou Anderson super exchange. Si l'atome d'un élément de groupe

principal est remplacé par un atome d'un autre élément de groupe principal avec une valence différente (par exemple, $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{A}^{2+}$ dans $(\text{La}, \text{A}^{2+}) \text{MnO}_3$), les ions magnétiques de manganèse deviennent des ions de valence mixtes. Les électrons des atomes Mn sont maintenant délocalisés et peuvent se déplacer entre des ions magnétiques distants à travers l'anion, par exemple, comme suit : $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ et $\text{Mn}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-} \leftarrow \text{Mn}^{3+}$. Un tel électron "sauteur" avec une orientation de rotation donnée évite le tunnel vers un site occupé par un électron à orientation de spin antiparallèle, en raison de la forte répulsion U , ce qui est important dans le cas du super échange antiferromagnétique [16, 20].

Le modèle de super échange responsable de la création l'antiferromagnétisme se produit entre des ions magnétiques avec des orientations de spin différentes et des charges égales et élimine la dégénérescence énergétique de l'état virtuel à deux électrons à haute énergie U . Super échange induit un antiferromagnétisme dans des composés de métaux de transition semi-conducteurs avec des températures Neel relativement faibles $T_N \approx t^2/U$ [16].

I-4.4. Le couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida):

L'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY),

$$E = -I(R)S_1 \cdot S_2, \dots\dots\dots (I.2)$$

Décrit le couplage magnétique entre deux ions magnétiques médiés par des électrons itinérants, où S_i ($i=1, 2$) sont des spins des ions, R Est la distance entre les ions, et la force de couplage est

$$I(R) = -A \sum_{KK'} \frac{f_{k'} - f_k}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} e^{i(k' - k) \cdot R} \dots\dots (I.3)$$

Où A est une constante et f_k est une fonction de distribution de Fermi. Pour le modèle électronique libre où $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, on peut intégrer analytiquement k et k' . A zéro température où la distribution de Fermi est une fonction d'étape $f_k = \theta(\epsilon_f - \epsilon_k)$, le couplage RKKY est $I(R) \propto (\sin(2x) - \cos(2x)) / x^4$ où $x = k_F R$, ϵ_f est l'énergie de Fermi et k_F est le numéro d'onde de Fermi. À un grand x , $I(R)$ se désintègre comme R^{-3} [23].

Quelques années après la découverte de l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) entre les moments magnétiques localisés en trois dimensions, Kittel a considéré une extension de cette interaction au système à dimension inférieure. À la fin des années 1980 et au début des années 1990, l'interaction RKKY a été reconnue comme l'un des mécanismes de couplage entre les couches magnétiques des super-réseaux métalliques, Dans son travail, Kittel a calculé l'énergie de l'interaction RKKY dans une dimension Entre deux moments magnétiques localisés incorporés dans un gaz à électrons libre. Il a calculé d'abord la susceptibilité magnétique $\chi(q)$ du gaz d'électrons en présence de moments magnétiques, puis la fonction de portée a été obtenue en tant que transformée de Fourier de $\chi(q)$. Dans l'intégrée apparente, Kittel a changé l'ordre d'intégration qui a conduit à des résultats erronés prédisant une énergie d'interaction finie à distance infinie entre les moments localisés, et le résultat correct a été obtenu avec un ordre inverse d'intégration. Quelque temps après, Yafet [24] a montré que le problème signalé par Kittel est causé par la présence d'une forte singularité de la double intégrale à $k = q = 0$ et, en raison de la singularité, il n'est pas permis de modifier l'ordre d'intégration Sur k et q variables. Pour montrer cela, Yafet a calculé deux fois la fonction de la gamme en prenant différents ordres d'intégrations et a obtenu des résultats différents. Ensuite, il a déterminé l'ordre correct d'intégrations.

Il existe une méthode alternative pour calculer l'interaction RKKY proposée dans l'approche originale de Ruderman et Kittel (RK) dans le cas 3D [25]. Cette méthode est basée sur un calcul direct de la correction du second ordre sur l'énergie des gaz libres en présence de deux moments magnétiques localisés. En 3D on obtient une double intégrale sur $|k'| > K_F$ et $|k'| \leq$ domaine k_F , qui ne contient pas la forte singularité. Cette intégrale est ensuite remplacée par une différence de deux intégrales. En appliquant cette procédure au gaz 1D, on constate que, de façon surprenante, chacune des deux intégrales contient une forte singularité à $k = k' = 0$. Cette singularité n'existe pas dans les cas 2D ou 3D. Mais dans le cas 1D, il apparaît une singularité analogue à celle qui apparaît dans le calcul de la fonction de portée dans une dimension avec l'utilisation de la susceptibilité $\chi(q)$ discutée par Yafet [24-26].

Interaction	Definition
RKKY	Couplage par échange indirect de moments magnétiques sur une distance relativement importante via des électrons de bande dus à l'échange de Coulomb. Il devient efficace lorsqu'une forte concentration de porteurs libres est présente, par exemple dans les métaux pour lesquels il a été développé.
Direct superexchange	Couplage direct d'ions magnétiques par chevauchement d'orbitales magnétiques
Indirect superexchange	Les spins de deux ions magnétiques sont corrélés en raison de l'interaction d'échange entre chacun des deux ions et de la bande p de valence.
Double exchange	Couples d'ions magnétiques dans différents états de charge par saut virtuel de l'électron «supplémentaire» d'un ion à l'autre par interaction avec les orbitales p.

TABLEAU I-1: Comparaison entre les interactions magnétiques.

I-5. Définition d'un matériau demi-métallique :

En spintronique, les demi-métaux sont hautement souhaitables avec un canal de spin métallique et l'autre canal semi-conducteur. L'exploration de nanostructures semi-métalliques avec un grand écart semi-métallique est une

solution critique pour le développement de dispositifs spintroniques à haute performance [27].

Au cours de la dernière décennie, les matériaux semi-métalliques (HM) qui sont métalliques pour les états de spin majoritaire et le semi-conducteur avec un écart d'énergie pour les états de spin minoritaire au niveau de Fermi ont suscité un grand intérêt pour les chercheurs en raison de leurs applications potentielles dans Dispositifs spintroniques, tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire, le capteur magnétique, la vanne d'essorage et la jonction tunnel.

Comme le premier alliage NiMnSb de matériel HM a été prédit en 1983 [28], les matériaux HM ont été largement trouvés dans des oxydes métalliques, des composés de perovskite, des semi-conducteurs magnétiques dilués, des composés de zinc-blende, les alliages Heusler, etc. Il est connu de tous que la pression est généralement utilisée pour régler les propriétés physiques de divers types de matériaux. Galanakis et al. [29] ont prédit une transition non-demi-métal à demi-métal induite par la pression hydrostatique, dans PtMnSn. [30] Picozzi a constaté une augmentation de l'écart de bande HM et des changements progressifs du niveau de Fermi de la bande de valence dans l'écart de bande pour Co_2MnX ($X = \text{Si}, \text{Ge}$ et Sn) par compression de volume [27-31].

Les propriétés superficielles et interfaciales des semi-métaux ont été jusqu'ici étudiées en détail par des calculs de premiers principes, et l'on sait que les demi-métaux sur dix perdent le caractère complètement polarisé en spin sur les surfaces ou les interfaces. La perte de demi-métallicité à la surface ou à l'interface est désavantageuse pour la mise en œuvre de demi-métaux dans le spin des dispositifs électroniques. Il est encore peu clair et controversé à quel point les structures électroniques interfaciales affectent la polarisation de spin [32].

I-6. Les différents types des DMS

I-6.1. Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI:

Les semi-conducteurs composés IV-VI sont constitués par des éléments du groupe IV, des éléments Ge, Sn et Pb et VI-group, S, Se et Te. La plupart d'entre eux ont une structure de cristaux de sel-roche en raison de leur nature ionique. Les Pb-VI (chalcogénures de plomb) ont des bandes directes de 0,2 à 0,4 eV en points L dans la zone de Brillouin et ont donc été étudiés pour des applications infrarouges.

Les composés IV-VI peuvent être cultivés par des techniques de croissance en vrac telles que la méthode Bridgman ainsi que des techniques de croissance de couches minces, telles que l'épitaxie à la paroi chaude (HWE), le MOCVD et le MBE. Pour la croissance des DMS IV-VI en vrac, la méthode Bridgman est couramment utilisée, et pour leurs films minces HWE ou MBE sont adoptés. Les matériaux les plus étudiés sont les composés IV-VI dopé par Mn ou Eu, tels que (Pb, Mn) Te, (Sn, Mn) Te, (Ge, Mn) Te et (Pb, Eu) Te. La solubilité des ions Mn et Eu dans les composés IV-VI est d'environ 0,1 sous condition de croissance quasi-équilibrée et celle des autres éléments de transition et de lanthanide est inférieure à 0,01. La bande interdite de PbTe augmente presque linéairement avec l'augmentation de la composition de Mn et augmente avec la composition d'Eu avec une inclinaison prononcée à la composition de $Eu > 0,1$, ce qui est lié à la formation de niveaux de F. Comme pour d'autres systèmes de matériaux, la limite de solubilité peut être considérablement augmentée en utilisant une technique de croissance non équilibrée telle que MBE [2, 33].

Les chalcogénures de plomb (PbTe, PbSe et PbS) forment une gamme de solutions solides substitutives avec les chalcogénures d'euporium correspondants - un groupe bien connu de semi-conducteurs magnétiques.

Les cristaux de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $Pb_{1-x}Eu_xSe$ et $Pb_{1-x}Eu_xS$ ont été cultivés sous la forme de matériaux en vrac appliquant la méthode de Bridgman ainsi que sous forme de couches épitaxiales déposées par poutre moléculaire ou épitaxie à paroi chaude utilisant des cellules d'effusion pour la IV -VI composé et Eu et une source Te (ou Se, S) séparée. Ces matériaux DMS cristallisent dans le réseau de cristaux de roche calcaire cubique avec des ions Eu substituant des ions Pb^{2+} dans le sous-réseau de cations Fcc du cristal. Europium intègre des semi-conducteurs IV-VI comme des ions Eu^{2+} possédant des moments magnétiques spin-dynamiques de 7 aimans Bohr (configurations électroniques $4f^7$, spin total et nombres quantiques orbitaux: $S = 7/2$ et $L = 0$) et électriquement neutres.

Dans le cas des cristaux en vrac cultivés selon la méthode de Bridgman, on observe un fort changement de la composition de l'alliage le long d'un lingot. Pratiquement tous les composés DMS IV-VI cristallisent dans la structure cristalline du sel gemme avec des ions magnétiques occupant de manière aléatoire les sites du réseau fcc du sous-réseau de cation. Il n'existe aucune preuve expérimentale dans le DMS IV-VI pour les transitions de phase structurale à basse température d'une structure cubique à rhomboédrique bien connues.

L'élément important de la structure électronique des matériaux DMS est la localisation de la densité d'états (DOS) dérivée des orbitales 3d ou 4f (magnétiques) des ions magnétiques. Le DOS étiqueté 3d et 4f correspond à la moitié (spin-up) du DOS total en raison de ces orbitales. L'autre moitié (spin-down) du DOS total est décalée en échelle d'énergie de quelques eV et devrait être située bien au-dessus du bas de la bande de conduction.

Les semi-conducteurs IV-VI sont bien connus pour leur potentiel d'application en tant que bons matériaux optoélectroniques pour détecteurs

infrarouges et lasers, ainsi que d'importants matériaux thermoélectriques. Les structures à faible dimension incorporant des matériaux DMS IV-VI avec Eu ont apporté une nouvelle dimension dans ces deux domaines d'application.

Récemment, de nouvelles structures laser émettrices de surface à cavité verticale (VCSEL) ont été fabriquées sur la base des mêmes hétérostructures PbTe-PbEuTe incorporant des miroirs Bragg PbEuTe-PbTe très efficaces [33].

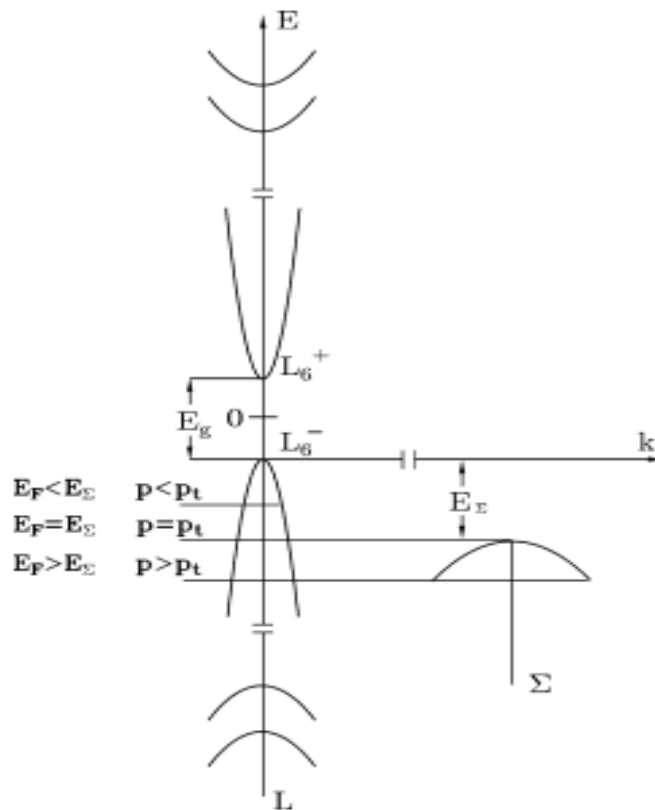


Figure I.3: Schéma du modèle de structure de bande utilisé dans l'analyse du transport et des propriétés optiques des matériaux IV-VI DMS.

Qualitativement, la structure de la bande d'électrons des semi-conducteurs semi-magnétiques IV-VI est analogue à la structure de bande des matériaux de contrepartie non magnétique. La bande de conduction et la bande de valence ainsi que 4 autres bandes (loin) au point L de la zone

Brillouin sont décrites dans le cadre du modèle Dimmock. Les relations de dispersion énergétique des électrons et des trous sont non paraboliques et anisotropes. Les paramètres décrivant la structure de la bande dans le modèle de Dimmock sont: l'espace de bande, par exemple, les éléments de la matrice transversale P_t et longitudinal de la matrice et les contributions des bandes lointaines aux masses efficaces et aux facteurs généraux efficaces des trous et des électrons. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs semi-magnétiques IV-VI de type p avec une concentration très élevée de supports $p \geq 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (par exemple, $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ou $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Mn}_x\text{Te}$) sont influencées par la présence de la bande de trous lourds (La soi-disant Σ -band) [33].

L'analyse expérimentale détaillée de la structure fine de l'absorption par rayons X (EXAFS) de la structure cristalline de IV-VI DMS avec Mn a montré que la teneur maximale en Mn dans un cristal de PbSnMnTe à base de rocheuse monophasée est Environ 16-18% [34]. Dans la pratique, des cristaux en vrac de qualité de PbSnMnTe sont disponibles jusqu'à 12% en Mn.

Les interactions ferromagnétiques d'inter-échange entre D-D dans IV-VI DMS sont dues au mécanisme Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) qui se déroule via des porteurs quasi libres de la bande de valence. Il provient de la polarisation de spin des porteurs conducteurs induits dans un gaz à trous conducteurs par les moments magnétiques locaux via une interaction d'échange sp-d.

Dans une analyse plus détaillée du mécanisme RKKY dans les matériaux DMS IV-VI, il faut prendre en compte le caractère anisotrope et multi-vallée de la structure de la bande de valence de PbSnMnTe . Il en résulte, en particulier, les interactions anisotropes (cubiques) d-d intersptiques. Un autre aspect important de la description réaliste du mécanisme RKKY dans le DMS IV-VI est l'incorporation des effets provoqués par le désordre présent

dans les sous-systèmes électroniques et magnétiques du DMS IV-VI. L'une des conséquences du désordre électronique est que les intégrales d'échange sont maintenant des quantités statistiques caractérisées par leur valeur et leur variance moyennes.

L'existence d'une répartition des valeurs des intégrales d'échange reflète la répartition statistique des sources de troubles électroniques (par exemple, des défauts non magnétiques). Une analyse détaillée de cet effet. L'application du modèle RKKY aux matériaux IV-VI DMS avec Mn repose en particulier sur l'hypothèse que l'on traite des ions Mn^{2+} possédant des moments magnétiques spin-5 de 5 aimons Bohr (état fond magnétique avec configuration électronique $3d^5$, $S = 5/2$ et $L = 0$). [35] Cette hypothèse a été vérifiée positivement expérimentalement par résonance paramagnétique électronique, susceptibilité magnétique et mesures de chaleur spécifiques magnétiques [33-35].

I-6.2. Les DMS à base des semi-conducteurs III-V:

Les matériaux III-V tels que l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure de gallium (GaAs) et l'arséniure d'indium gallium (InGaAs) sont de nouveaux matériaux à mobilité électronique élevée, l'exigence de basse puissance et des propriétés optoélectroniques favorables. En raison de ces propriétés attrayantes, les matériaux III-V sont de plus en plus utilisés dans la fabrication de semi-conducteurs en tant que diodes électroluminescentes (LED), diodes laser, écrans à cristaux liquides (LCD), biosensors et microcircuits. La consommation globale d'indium en 2014 était d'environ 1500 tonnes métriques L'augmentation de la consommation d'indium serait due à une demande accrue de téléviseurs LCD dans les pays développés et pour les Smartphones et les tablettes dans les pays développés. L'application extensive de matériaux III-V peut contribuer à la libération de matières

dangereuses par la corrosion des dispositifs électroniques et photovoltaïques déclassés. Les activités de fabrication pourraient également contribuer à la diffusion environnementale des matériaux III-V. Par exemple, la planarisation mécanique chimique (CMP) de couches minces contenant des matériaux III-V, tels que GaAs et GaInAs, génère des effluents résiduels qui peuvent contenir des espèces particulières et ioniques III-V [36].

Les semi-conducteurs III-V sont une famille de matériaux développés à partir des cations du groupe 13 (groupe précédent IIIA) et anions du groupe 15 (ancien groupe VA). Ces matériaux forment généralement une série homologue de composés possédant la structure cristalline de zinc blende (F43m). Les exceptions sont les matériaux à base de nitrure qui sont de la structure cristalline du wurtzite (P63mc). Les semi-conducteurs binaires, tels que GaAs, InAs, InP, GaN, AlSb, etc. couvrent une large gamme de structures électroniques utiles à la technologie. Un avantage technologique clé de ces matériaux est que beaucoup d'entre eux possèdent une bande interdite directe qui permet une absorption et une émission efficaces de la lumière.

En conséquence, ces matériaux ont formé la base de presque tous les dispositifs à film mince qui interagissent avec la lumière. Les lasers à semi-conducteurs, les diodes électroluminescentes et les cellules solaires à plusieurs jonctions ou en cascade sont plusieurs des grandes catégories de dispositifs qui reposent sur des matériaux III-V. De nombreux composés binaires possèdent également une masse efficace d'électrons très faible qui en fait des matériaux idéaux pour le développement de dispositifs à grande vitesse, en particulier pour une utilisation dans des applications à micro-ondes. Ils ont également, en général, une excellente conductivité thermique permettant la dissipation rapide de la chaleur au sein d'un dispositif semi-conducteur.

La vitesse élevée et les propriétés thermiques de ces matériaux permettent leur utilisation dans des applications de haute puissance nécessitant des vitesses de commutation et une efficacité élevées. La conductivité thermique élevée de ces matériaux permet une élimination efficace de la chaleur résiduelle et élargit la gamme de performances accessible par ces dispositifs. Les semi-conducteurs sont d'abord classés selon une relation entre l'écart de bande et le paramètre de réseau. Compte tenu de leur similarité dans la structure et les propriétés chimiques, ces matériaux peuvent être cultivés de manière hétéroépitaxiale où le paramètre de maille des divers composants de jonction est proche et la cohérence structurale est maintenue à travers l'interface. Ces structures à réseau concordant conduisent à un nombre minimal de défauts étendus se produisant à des interfaces entre des matériaux dissemblables dans la structure cristalline ou le paramètre de réseau. Les semi-conducteurs III-V et leurs alliages forment une classe de matériaux riches qui a dominé la formation d'appareils électroniques optiques et à grande vitesse. La gamme de matériaux obtenus grâce à la formation de systèmes ternaires, quaternaires et supérieurs permet la conception de nouvelles structures de matériaux dans lesquelles les propriétés critiques telles que l'entrefer, le paramètre de réseau et les discontinuités de bande d'hétérojonction peuvent être choisis quasiment indépendamment. Ces matériaux peuvent être formés en structures sous-dimensionnelles qui permettent l'accès à des effets quantiques intéressants et importants au sein de l'appareil [37].

Récemment, Singh et Vijay ont préparé des semi-conducteurs en utilisant la structure bicouche des films minces Zn-Se et In-Sb. À partir de l'étude de la littérature, on constate que presque aucune tentative n'a été faite pour étudier les propriétés de diffusion bicouche des films minces Al-Sb. Dans la présente communication, des analyses de RBS, des études de l'optique, de

l'électricité et de la thermoélectricité de la structure bicouche Al-Sb préparée par technique de co-évaporation thermique sont rapportées [38].

Les semi-conducteurs III-V sont bien connus sous le nom de substrats à mobilité élevée et ont été étudiés comme remplacement potentiel de la technologie Si. Dans une revue récente, del Alamo présente une très bonne comparaison de la logique basée sur les semi-conducteurs III-V par rapport à la technologie Si conventionnelle. Alors que la mobilité des électrons est significativement plus élevée pour tous les semi-conducteurs III-V par rapport au Si, l'écart entre la mobilité des électrons et des trous est beaucoup plus grand que la technologie actuelle peut tolérer et qui peut présenter son propre ensemble de problèmes.

En fin de compte, ce qui compte vraiment, c'est la façon dont les propriétés électriques du semiconducteur se traduisent par une performance améliorée du dispositif et pour cela, l'interface diélectrique du canal est d'une importance cruciale. revue actuelle portera exclusivement sur cet aspect [39].

I-6.3. Les DMS à base des semiconducteurs II-VI:

Depuis l'observation de la phosphorescence à partir de cristaux de ZnS en 1866, les semiconducteurs du groupe II-VI ont été intensément étudiés, surtout depuis les années 1920. Au cours des deux dernières décennies, les nanofils semi-conducteurs composés du groupe II-VI, bénéficiant du succès continu et du développement rapide de la nanotechnologie, ont attiré beaucoup d'attention pour le développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques, attribués à leurs excellentes propriétés optiques et électriques supérieures aux homologues en vrac. La famille riche de semi-conducteurs du groupe II-VI (y compris ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe) couvre généralement tout le spectre allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge lointain (IR).

Beaucoup de ces semiconducteurs composés ont une grande énergie de liaison exciton proche ou grande de l'énergie thermique de la température ambiante de cette manière. En tant que tel, l'effet excitonique doit être considéré même à température ambiante. En outre, les excitons se couplent fortement au champ de rayonnement [40].

Les DMS en vrac ont été développés dans les années 1970 en introduisant des impuretés Mn dans les semi-conducteurs II-VI, et de bons articles de revue apparurent dans les années 1980. Ces semiconducteurs sont formés avec un cation de la colonne II (Zn, Cd ou Hg) et un anion de la colonne VI (Te, Se, S, et plus récemment, même O). Ces composés prennent la structure de zinc-blende ou, pour la plupart des composés ioniques, la structure de wurtzite étroitement apparentée. Les impuretés au manganèse prennent la configuration électronique d^5 et remplacent les cations jusqu'à 100%. L'état fondamental est de 6S (ou 6A_1 en symétrie cubique ou hexagonale), introduisant des spin isotropes localisés avec $S = 5/2$.

II-VI DMS a également été utilisé pour étudier les aspects fondamentaux de l'injection de spin et du transport de spin dans les semi-conducteurs. (Zn, Mn, Be) Se et (Zn, Mn) couches épaisses ont d'abord été utilisés comme des aligneurs de spin efficaces à basse température.

Plus récemment, des tunnels résonnants dépendant du spin ont également été mis en évidence avec des jonctions tunnel (Zn, Mn) Te / (Zn, Be) Se à double barrière, qui pourraient être de bons candidats pour réaliser dans des futurs filtres centrifuges contrôlés en tension à basse température [41].

Il y a plusieurs excellentes critiques sur la propriété des DMS II-VI, qui incluent la préparation matérielle. Les métaux de transition dans les composés II-VI se substituent aux sites cationiques dans l'état isoélectrique divalent, ce qui se traduit par une solubilité beaucoup plus grande que celle

des composés III-V. La plupart des alliages ternaires de DMS VI (II, Mn) peuvent être cultivés par des techniques de croissance de cristaux en vrac telles que la méthode de Bridgman, où une composition de Mn relativement élevée supérieure à 0,5 est réalisée. Par exemple, un cristal homogène de zinc-blende (Cd, Mn) Te avec x jusqu'à 0,77 a été obtenu par la méthode de Bridgeman. D'autre part, la solubilité des autres métaux de transition, tels que Fe et Co, est inférieure à celle de Mn et est limitée jusqu'à $x \sim 0,2$. Les constantes de réseau des DMS II-VI changent linéairement avec x obéissant à la loi de Vegard. Leurs écarts d'énergie montrent aussi des changements presque linéaires avec x .

Les DMS II-VI ont été utilisés pour l'ingénierie des contraintes et de la bande interdite dans les hétérostructures. Les hétérostructures à base de DMS II-VI sont cultivées par dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD) et MBE. MBE est la méthode préférée pour la préparation d'hétérostructures semi-conductrices II-VI, qui produit des structures de haute qualité comme démontré par la fabrication réussie des premières diodes laser bleu-vert basées sur ZnSe [2].

I-6.4. Les DMS à base des semiconducteurs IV:

Les éléments du groupe IV ont été préférés pour la majorité de la technologie des dispositifs électroniques depuis l'invention du transistor. Ces dernières années, malgré des recherches approfondies sur les semi-conducteurs composés, l'introduction de méthodes de préparation à faible coût et à couche mince pour le silicium et le germanium leur a permis de rester le choix pour un large éventail d'applications. De nouvelles techniques d'alliage pour substituer le Ge et le C dans le Si offrent de nouvelles possibilités pour leur application technologique continue. De tels dispositifs nécessitent une liaison à des matériaux ayant une dilatation thermique inférieure ou supérieure. La contraction différentielle lors du refroidissement

après une liaison à haute température entraîne des contraintes résiduelles. En conséquence, les contraintes se produisent si une liaison à basse température est mise en service à haute température.

De nombreux chercheurs ont mesuré les paramètres de dilatation thermique et de maille des semi-conducteurs du groupe IV, La première mesure de la dilatation thermique d'un élément du groupe IV a été rapportée par Fizeau en 1869, Trente-neuf chercheurs ont mesuré l'expansion du silicium et vingt-six ont mesuré celle du germanium. Les travaux antérieurs à 1975 ont été passés en revue par Slack et Bartram [42] et Touloukian et al. [43] En 1984 Okada et Tokumaru [44] ont examiné des données d'expansion à haute température pour le silicium et ont effectué des expériences de paramètre de maille de 300 à 1500 K. Les dernières mesures ont été effectuées par Okaji [45]. Toutes les références peuvent être trouvées dans les trois revues. Okada et Tokumaru représentent une expansion thermique du silicium de 120 à 1500 K avec une expression empirique [42-46].

La structure électronique et géométrique des surfaces semi-conductrices du groupe IV a été et continue d'être un sujet controversé. Il n'y a pas de consensus sur l'arrangement atomique pour toute surface semiconductrice du groupe IV. Des modèles communément acceptés tels que le modèle de flambage ont été récemment remis en question. Les résultats expérimentaux sont difficiles à reproduire car les surfaces semi-conductrices du groupe IV bien ordonnées sont difficiles à préparer. Les surfaces de clivage sont métastables et ont tendance à former des structures de domaines mal reproductibles, stabilisées par des étapes de clivage [47].

Références (Chapitre I)

- [1] Methfessel S, Mattis DC. Magnetic semiconductors. In: Wijn HPH, editor. Encyclopedia of physics, volume XVIII/1. Berlin: Springer-Verlag; (1968). p. 389–562.
- [2] Fumihiko Matsukura, Hideo Ohno, Handbook of Crystal Growth, 2015, Pages 649–682.
- [3] J. K. FURDYNA, J. Appl. Phys. 64(1988) R29.
- [4] C. LIU, F. YUN, H. MORKOC, MATERIALS IN ELECTRONICS, 16(2005) 555– 597.
- [5] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, J. Appl. Phys. 93 (2003) 1.
- [6] S.D. Sarma, Am. Scientist 89 (2001) 516.
- [7] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Yu Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294 (2001) 1488.
- [8] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
- [9] K. Sato, H. Katayama Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L555.
- [10] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S. Meenakshi Sundar, Magnetism and Magnetic Materials, 452(2017)335-342.
- [11] D. D. Awschalom, D. Loss, and N. Samarth, Eds, Semiconductor Spintronics and Quantum Computation, Springer, Berlin, 2002.
- [12] APS (American Physical Society) News, Vol. 7, No. 6 (June 1998).
- [13] G. Binasch, P. Grünberg, F. Sauerbach and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [14] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [15] M. Idrish Miah, Materials Today: Proceedings 2 (2015), 5111 – 5116.
- [16] Ivanov, V.A., Aminov, T.G., Novotortsev, V.M. et al. Russ Chem Bull 53, (2004), 2357-2405.
- [17] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [18] P.W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- [19] Kensuke Tono, Akira Terasaki, Toshiaki Ohta, Tamotsu Kondow, Chemical Physics Letters 449 (2007) 276–281.
- [20] C.Zener, Phys. Rev.82, 403(1951).
- [21] G. H. Jonker and J.H. Van Santen, Physica 16,337,599(1950).

- [22] P.W.ANDERSON, H.HASEGAWA, *phys. Rev.*100, 675(1955).
- [23] A. Kundu, S. Zhang, *Magnetism and Magnetic Materials*, 393 (2015), 331 – 333.
- [24] Y. Yafet, Ruderman-kittel-kasuya-yosida range function of a one-dimensional free-electron gas, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3948–3949.
- [25] M. A. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99–102.
- [26] Tomasz M. Rusin, Wlodek Zawadzki, *Magnetism and Magnetic Materials*, 441 (2017) 387–391.
- [27] H.M. Huang, S.J. Luo, Y.C. Xiong, *Magnetism and Magnetic Materials*, 438(2017), 5-11.
- [28] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [29] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreysse, J. M. Wills, *Phys. Rev. B* 61 (2000)4102-4093 .
- [30] S. Picozzi, A.Continenza, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094421.
- [31] Meixia Xiao, Zhimin Ao, Tianhan Xu, Cheng He, Haiyang Song, Lei Wang, *Chemical Physics Letters* 653 (2016) 42–46.
- [32] Jabbar M. Khalaf Al-zyadi, Mudhahir H. Jolan, Kai-Lun Yao, *Magnetism and Magnetic Materials* 403 (2016) 8–13.
- [33] WITOLD DOBROWOLSKI, JACEK KOSSUT, TOMASZ STORY, *Handbook of Magnetic Materials*, 15(2003), 289-377.
- [34] S. Miotkowska, J. Kachniarz, E. Dynowska, T. Story, A. Jedrzejczak. *J. Cryst. Growth*, 172 (1997), pp. 455–458.
- [35] T. Story, M. Górska, A. Łusakowski, M. Arciszewski, W. Dobrowolski, E. Grodzicka, Z. Gołacki, and R. R. Gałazka, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3447 (1996).
- [36] Chao Zeng, Adrian Gonzalez-Alvarez, Emily Orenstein, Jim A. Field, Farhang Shadman, Reyes Sierra-Alvarez, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 140(2017) 30–36.
- [37] Thomas F. Kuech, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 62 (2016) 352–370.
- [38] Singh, M., Arora, J.S., Vijay, Y.K. et al. *Bull Mater Sci* (2006) 29: 17.
- [39] Theodosia Gougousi, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62(2016), 1-21.
- [40] H. Yu, C. Xin, Q. Zhang, M.I.B. Utama, L. Tong, Q.H. Xiong, *Semiconductor Nanowires* , (2015)29-69.
- [41] J. Cibert, L. Besombes, D. Ferrand, and H. Mariette, *Semiconductors and Semimetals*, 82(2008), 287-324.

- [42] G.A. Slack and S.F. Bartram, J. Appl. Phys., 46 (1) (1975) 89.
- [43] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Thermal Expansion, Nonmetallic Solids, Plenum, NY, 1977.
- [44] Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys., 56 (1984) 314.
- [45] M. Okaji, Int. J. Thermophys., 9 (1988) 1101.
- [46] Robert R. Reeber, Kai Wang, Materials Chemistry and Physics 46 (1996) 259-264.
- [47] F. J. Himpsel, physica B+C, Volumes 117-118, Part 2,(1983), Pages 767-770.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité
(Density Functional Theory) " DFT "

II-1. Les approximations de base :

II-1.1. Hamiltonien exact du cristal:

Le sujet des recherches théoriques en physique des solides est, en principe, très simple à présenter. Considérons un système de mécanique quantique composé de N noyaux et de Ne électrons. L'hamiltonien associé au système est noté H [1]. D'abord, il faut déterminer le spectre d'énergie du système, c'est-à-dire les valeurs propres et les fonctions propres de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.1)$$

L'Hamiltonien peut être divisé en trois parties: les contributions nucléaires et électroniques, et les interactions de Coulomb entre les noyaux et les électrons:

$$H = H_{\text{nucl}} + H_{\text{el}} + H_{\text{el-nucl}} \quad (II.2)$$

Dans l'expression précédente H_{nucl} contient les énergies cinétiques des noyaux $i = 1, 2, \dots, N$ de charge $Q_i e$ et de masse M_i situées à R_i plus leur répulsion coulombienne mutuelle:

$$H_{\text{nucl}} = H_{\text{nucl}}^{\text{kin}} + H_{\text{nucl-nucl}} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Q_i Q_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (II.3)$$

Les énergies cinétiques et les interactions de Coulomb entre les électrons de charge $-e$ apparaissent dans une expression similaire:

$$H_{\text{el}} = H_{\text{nucl}}^{\text{kin}} + H_{\text{el-el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (II.4)$$

Tandis que les interactions de Coulomb entre les noyaux et les électrons sont donnés par :

$$H_{\text{el-nucl}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Q_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad (II.5)$$

Des calculs moins sophistiqués sont considérablement simplifiés en séparant les contributions des noyaux d'ions et des électrons non liés dans l'hamiltonien. Le hamiltonien est alors écrit comme :

$$H = H_{\text{ion}} + H_{\text{el}} + H_{\text{el-ion}}, \quad (\text{II.6})$$

Où

$$H_{\text{ion}} = H_{\text{ion}}^{\text{kin}} + H_{\text{ion-ion}} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (\text{II.7})$$

II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

La séparation du mouvement électronique et nucléaire de Born-Oppenheimer (BO) est fondamentale pour la théorie quantique des molécules. Le succès de cette approche dépend de la petitesse du rapport de masse électronique-nucléaire, $(1/M)$ dans les unités atomiques où la masse électronique est l'unité.

L'article original de Born et Oppenheimer [2] a établi les termes principaux des séries asymptotiques dans les puissances de $K = (1/M)^{1/4}$ pour les fonctions d'ondes moléculaires, les énergies et d'autres quantités d'intérêt. Pour l'ordre le plus bas en K , la fonction d'onde moléculaire s'exprime en tant que produit d'une partie électronique et nucléaire:

$$\Psi(r, R) = \Psi(R) \varphi(r, R) \quad \text{II.8}$$

Où r et R sont respectivement des coordonnées électroniques et nucléaires, $\Psi(R)$ décrit le mouvement nucléaire et $\varphi(r, R)$ est une fonction propre de l'hamiltonien électronique avec les noyaux fixés à R . Il dépend donc paramétriquement de R . Depuis l'époque de Born et Oppenheimer, la méthode a été étendue et généralisée de diverses manières, mais elle est restée la base de la plupart des applications de la mécanique quantique aux molécules.

L'équation de Schrodinger satisfaite par la fonction d'onde moléculaire d'une molécule aux noyaux N est:

$$\left[\frac{1}{2M} \nabla^2 + \dot{H}_{\text{el}}(R) \right] \Psi(r, R) = E \Psi(r, R), \quad \text{II.9}$$

Où le premier terme contient un Laplacien $3N$ - dimensions, avec des coordonnées nucléaires à échelle de masse le cas échéant, et $\dot{H}_{\text{el}}(R)$ est l'hamiltonien électronique familier, un opérateur dans l'espace électronique qui dépend paramétriquement de R . Soit désigner les coordonnées

électroniques. Dans l'approche BO, on étend $\Psi(r, R)$ dans les fonctions propres de $\hat{H}_{el}(R)$

$$\Psi(r, R) = \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j(R) \varphi_j(r, R), \quad \text{II.10}$$

Où $\varphi_j(r, R)$ satisfait l'équation de la valeur propre

$$\hat{H}_{el}(R) \varphi_j(r, R) = V_j(R) \varphi_j(r, R), \quad \text{II.11}$$

Et la condition de normalisation

$$\langle J(R) | K(R) \rangle = \int \varphi_j^*(r, R) \varphi_k(r, R) dr = \delta_{jk}. \quad \text{II.11}$$

La représentation II.10 avec la condition II.11 s'appelle la représentation adiabatique. Insertion II.10 - II.11 dans II.9, nous obtenons des équations couplées pour le ψ_j

$$-\frac{1}{2M} \nabla^2 \psi_j + V_j(R) \psi_j - \frac{1}{M} \sum_{K=1}^{\infty} F_{jk} \cdot \nabla \psi_k - \frac{1}{2M} \sum_{K=1}^{\infty} G_{jk} \psi_k = E \psi_j, \quad \text{II.12}$$

Où le gradient est 3 N -dimensionnel,

$$\begin{aligned} \vec{F}_{jk}(R) &= \langle J(R) | \nabla K(R) \rangle \\ &= \int \varphi_j^*(r, R) \nabla \varphi_k(r, R) dr, \end{aligned} \quad \text{II.13}$$

Et

$$\begin{aligned} G_{jk}(R) &= \langle J(R) | \nabla^2 K(R) \rangle \\ &= \int \varphi_j^*(r, R) \nabla^2 \varphi_k(r, R) dr \end{aligned} \quad \text{II.14}$$

Les termes non -diagonaux impliquant \vec{F}_{jk} et G_{jk} sont généralement appelés termes de couplage non-adiabatique.

Il sera pratique d'étiqueter les coordonnées nucléaires 3N comme x_μ , x_ν , ..., et pour définir la matrice vectorielle \vec{F} avec les composantes vectorielles F_μ , F_ν , etc. et les éléments matriciels \vec{F}_{jk} , et de même la matrice scalaire G avec les éléments matriciels G_{jk} [2,3].

II-1.3. Approximation de Hartree:

Dans l'approximation de Hartree, l'opérateur de densité est effectivement gaussien, de sorte que toutes les informations sont contenues

dans le champ moyen et la fonction à deux points. Ceux-ci sont généralement supposés être invariants par translation. Un problème qui se pose dans ces circonstances est que le système ne se thermalise pas [4,5], contrairement à l'approximation classique qui n'a pas ce problème [6]. Récemment nous avons étendu l'approximation de Hartree en écrivant un opérateur de densité initiale comme un ensemble d'états cohérents avec des champs moyens généralement inhomogènes et des fonctions à deux points. Une discussion plus approfondie peut être nécessaire pour comprendre la motivation de cette approche. Pour commencer, nous notons qu'il existe une classe d'opérateurs de densité ρ qui peut être écrite comme une superposition d'états purs gaussiens:

$$\hat{\rho} = \int [d\varphi d\pi] p[\varphi, \pi] |\varphi, \pi\rangle \langle \varphi, \pi|. \quad \text{II.15}$$

Les $|\varphi, \pi\rangle$ sont des états cohérents centrés autour de $\varphi(x) = \langle \varphi, \pi | \hat{\varphi}(x) | \varphi, \pi \rangle$ et $\pi(x) = \langle \varphi, \pi | \hat{\pi}(x) | \varphi, \pi \rangle$ et $p[\varphi, \pi]$ est un fonctionnel représentant l'opérateur de densité $\hat{\rho}$. Par exemple, pour un champ scalaire gratuit, la distribution canonique $\rho = \exp(-\beta \hat{H}[\varphi, \pi])$ est représentée comme suit:

$$p[\varphi, \pi] \propto \prod_k \exp [-(e^{\beta\omega_k} - 1)(\pi_k^2 + \omega_k^2 \varphi_k^2)/2\omega_k] \quad \text{II.16}$$

Où k marque les modes du champ avec la fréquence ω_k .

Considérons l'hamiltonien d'un champ scalaire dans une dimension, discrétisé sur un treillis,

$$\hat{H} = \sum_x [\frac{1}{2} \hat{\pi}_x^2 - \frac{1}{2} \hat{\varphi}_x (\Delta \hat{\varphi})_x + \frac{1}{2} \mu^2 \hat{\varphi}_x^2 + \frac{1}{4} \lambda \hat{\varphi}_x^4], \quad \text{II.17}$$

Avec $x = a, \dots, N_a$, $\Delta \hat{\varphi}_x = (\hat{\varphi}_{x+a} + \hat{\varphi}_{x-a} - 2\hat{\varphi}_x)/a^2$. Le volume est $L = N_a a$ avec des conditions aux limites périodiques; Les équations de Heisenberg s'écrivent alors :

$$\dot{\hat{\varphi}}_x = \hat{\pi}_x, \quad \dot{\hat{\pi}}_x = (\Delta \hat{\varphi})_x - \mu^2 \hat{\varphi}_x - \lambda \hat{\varphi}_x^3. \quad \text{II.18}$$

Cela revient à approximer les opérateurs de champ comme des combinaisons linéaires d'opérateurs de création et d'annihilation indépendants du temps \hat{b}_a^\dagger et \hat{b}_a ,

$$\hat{\varphi}_x = \varphi_x + \sum_a [f_x^a \hat{b}_a + f_x^{a*} \hat{b}_a^\dagger], \quad \hat{\pi}_x = \pi_x + \sum_a [\dot{f}_x^a \hat{b}_a + \dot{f}_x^{a*} \hat{b}_a^\dagger], \quad \text{II.19}$$

Avec les champs moyens dépendants du temps φ et π , et la fonction de mode f^a . Toutes les informations sont contenues dans les fonctions à un et deux points, qui peuvent être exprimées [4-6,7] :

$$\langle \hat{\varphi}_x \rangle = \varphi_x, \quad C_{xy} = \langle \hat{\varphi}_x \hat{\varphi}_y \rangle - \langle \hat{\varphi}_x \rangle \langle \hat{\varphi}_y \rangle = \sum_a [(1 + n_a^0) f_x^a f_y^{a*} + n_a^0 + f_y^a f_x^{a*}], \quad \text{II.20}$$

II-1.4. Approximation de Hartree-Fock:

Ce principe impose que la fonction d'onde électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques, c'est-à-dire qu'elle doit changer de signe lorsque la position de deux électrons est échangée. La fonction la plus simple qui satisfait à cette exigence est le déterminant de Slater (SD) construit sur un ensemble de fonctions à un électron appelées orbitales de spin. Une orbitale de spin est une fonction des trois variables spatiales et une coordonnée de spin, qui décrit la distribution spin-spatiale d'un seul électron. Une orbitale de spin est la fonction d'onde des systèmes à un électron comme, par exemple, les atomes de type hydrogène.

Dans le cas des systèmes à électrons multiples, le mouvement de chaque électron ne peut plus être décrit par une fonction de particule unique qui ne dépend pas explicitement du mouvement des autres électrons et la tentative de décrire ces systèmes par des orbitales de spin conduit à une onde approximative. Les fonctions. Cependant, à partir d'un certain nombre d'orbitales de spin, on peut former un SD qui représente une fonction d'onde qui, on l'espère, est capable de capturer la physique principale du système. Le problème de Hartree-Fock est juste la recherche du «meilleur» ensemble

d'orbitales de spin ou, en invoquant le théorème variationnel, l'ensemble des orbitales de spin qui minimisent l'énergie du SD correspondant.

Maintenant, considérons le contexte général de la théorie de Hartree Fock. L'hamiltonien électronique moléculaire en unités atomiques a l'expression suivante:

$$H_{el} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{II.21}$$

Où les trois termes sont respectivement l'énergie cinétique, l'attraction nucléaire et les opérateurs de répulsion électron-électron. Les indices i, j parcourent les N électrons du système et l'indice A sur les noyaux. Le potentiel électrostatique dépend des distances électron-noyau r_{iA} et des distances électron-électron r_{ij} . En recueillant les termes à un électron, l'hamiltonien peut être écrit sous une forme plus compacte

$$H_{el} = \sum_i h(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{II.22}$$

Ainsi, la valeur propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H_{el}(x, R)\phi(x, R) = E(R)\phi(x, R) \quad \text{II.23}$$

Dans le cas de systèmes à deux électrons, une approximation raisonnable de la fonction d'onde antisymétrique exacte pourrait être un produit anti-symétrisé de deux orbitales de spin φ_a et φ_b :

$$\phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2) - \varphi_b(x_1)\varphi_a(x_2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(x_1) & \varphi_b(x_1) \\ \varphi_a(x_2) & \varphi_b(x_2) \end{vmatrix} \quad \text{II.24}$$

De plus, lorsque $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$, les deux rangées de la matrice sont identiques, et encore une fois, le SD s'annule selon le principe antisymétrique des fermions qui établit que deux particules identiques ne peuvent jamais être trouvées au même point de la coordonnées spatiales-spin [8,9]. Un SD générique pour les électrons N est :

$$\phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.25}$$

Dans la formule susmentionnée, les orbitales de spin entrant dans le SD vont de 1 à N de sorte que la courte notation

$$|\phi\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N\rangle \quad \text{II.26}$$

La formule d'énergie générale pour toutes les fonctions d'onde normalisées Ψ est :

$$E = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \quad \text{II.27}$$

Ce qui est certainement vrai, c'est que pour un SD, la matrice de densité à deux corps peut être exprimée par des quantités concernant la matrice de densité à un seul électron et que, deux fermions identiques ne peuvent jamais être complètement indépendants [8-9,10].

II-2. Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT):

II-2.1. Introduction:

La théorie fonctionnelle de la densité est devenue l'approche computationnelle la plus populaire et la plus utile pour étudier les Systèmes multi-électrons dans leurs états fondamentaux, ainsi qu'une grande variété de nanomatériaux, dont les calculs étaient impensables il y a quelques décennies.

Cette croissance pourrait être attribuée à la simplicité de ses méthodes de calcul et à la transparence apparente des concepts physiques qui la sous-tendent. En outre, la raison de sa popularité que nous observons dans la [figure II.1](#) provient d'un bon équilibre entre précision raisonnable et utile (par exemple, les longueurs de liaison, les fréquences vibratoires, les constantes élastiques sont calculées avec des erreurs inférieures à quelques pour cent). Pour de nombreuses applications dans les domaines de la physique des solides, de la chimie, des sciences des matériaux, de la biologie,

de la géologie et de nombreux autres domaines), de la vitesse, du coût de calcul et de l'efficacité computationnelle.

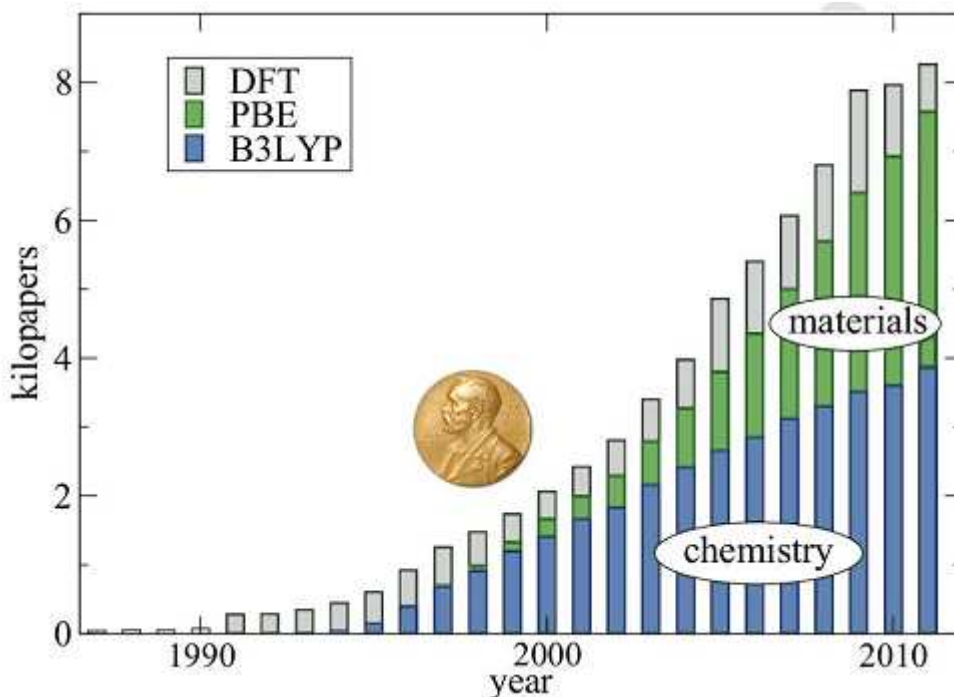


Figure II.1: Les nombres de papiers (en kilopapers) correspondant à la recherche d'un sujet "DFT" dans Web de Connaissance (gris) pour les potentiels fonctionnels de densité différents et les plus populaires: citations B3LYP (bleu), et citations PBE (vert, au dessus de bleu). Cette figure est adaptée de la référence.

En 1998, Walter Kohn a reçu le prix Nobel de chimie pour «son développement de la théorie densité-fonctionnelle». La solvabilité mécanique quantique des systèmes d'électrons N est épuisée par l'hydrogène ($N = 1$) [11] et les atomes d'hélium ($N = 2$) [12]. C'est pourquoi, avec le développement de la science des matériaux, de la chimie fine, de la biologie moléculaire et de nombreuses branches de la physique de la matière condensée, la question de savoir comment gérer la mécanique quantique des systèmes à plusieurs particules atteint une pertinence inhabituelle. La difficulté fondamentale est qu'une solution exacte à ce problème par une application directe de l'équation de Schrödinger, que ce soit dans ses versions

numérique, variationnelle ou de théorie des perturbations, est aujourd'hui hors de portée des supercalculateurs les plus avancés [11-12,13].

II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

L'extension aux états excités de la théorie fonctionnelle de la densité, introduite par Hohenberg et Kohn [14] en ce qui concerne les états fondamentaux des systèmes interactifs à plusieurs particules, préoccupe les chimistes quantiques et les physiciens de la matière condensée depuis des décennies.

La valeur d'espérance de $\sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j)$ par rapport à $\Psi_{GS}^{KN}(\mathbf{r}_{(KN)})$ donne,

$$\langle \Psi_{GS}^{KN} | \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) | \Psi_{GS}^{KN} \rangle = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad \text{II.28}$$

Il est maintenant montré qu'il n'est pas possible que deux fonctions d'onde conduisent à la même densité et correspondent à l'état fondamental de deux potentiels différents qui diffèrent de plus d'une constante. En laissant Ψ_1^{KN} et Ψ_2^{KN} conduire à la même densité, $n(\mathbf{r})$, et minimiser les valeurs d'espérance des hamiltoniens, \hat{H}_1^N et \hat{H}_2^N , où les potentiels $v_1(\mathbf{r})$ et $v_2(\mathbf{r})$ diffèrent de plus d'une constante, nous avons,

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Psi_2^{KN} | \hat{H}_1^N | \Psi_2^{KN} \rangle \\ &= \langle \Psi_2^{KN} | v_1 + T^N + \hat{U}^N + v_2 - v_2 | \Psi_2^{KN} \rangle \\ &= \langle \Psi_2^{KN} | v_2 + T^N + \hat{U}^N + v_1 - v_2 | \Psi_2^{KN} \rangle \\ &= E_2 + \int n(\mathbf{r})[v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \end{aligned} \quad \text{II.29}$$

Interchanger les indices 1 et 2 dans les dernières expressions, et en ajoutant, on obtient la contradiction,

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad \text{II.30}$$

Il s'ensuit qu'il ne peut y avoir deux potentiels qui diffèrent de plus d'une constante menant à la même densité pour leurs états fondamentaux respectifs. De là suit la généralisation du premier théorème de Hohenberg et Kohn: la densité de l'état fondamental d'un ensemble de systèmes de particules N soumis au principe de Pauli définit de manière unique (modulo

une constante) le potentiel externe agissant sur le système des particules. On voit que l'énergie à l'état fondamental non dégénérée d'un système en interaction (collection de répliques) sous un potentiel externe peut s'écrire sous forme fonctionnelle,

$$E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + \langle \Psi_{GS}^{KN} | T^N + \hat{U}^N | \Psi_{GS}^{KN} \rangle. \quad \text{II.31}$$

La dégénérescence peut être traitée dans le formalisme de recherche contraint de Levy et Lieb [15,16]. Nous pouvons maintenant formuler et prouver la généralisation du second théorème de Hohenberg et Kohn aux états excités. Le langage est identique à celui de la formulation de l'état fondamental [17]: Pour toute densité d'essai, $\tilde{n}(r)$, normalisée à N, nous avons,

$$E_v[n] \leq E_v[\tilde{n}(r)]. \quad \text{II.32}$$

Pour prouver ce résultat, notons que le premier théorème garantit que la densité de l'état fondamental détermine de façon unique (modulo une constante) le potentiel, et donc l'hamiltonien \hat{H}^N du système interactif caractérisé par $n(r)$. Soit $\tilde{\psi}^{KN}$ une fonction d'onde anti-symétrique qui conduit à $\tilde{n}(r) \neq n(r)$. Parce que $\tilde{\psi}^{KN} \neq \Psi_{GS}^{KN}$, l'application du principe variationnel avec $\tilde{\psi}^{KN}$ jouant le rôle d'une fonction d'onde d'essai pour \hat{H}^N conduit à l'inégalité,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}^{KN} | \hat{H}^N | \tilde{\psi}^{KN} \rangle &= \langle \tilde{\psi}^{KN} | v + T^N + \hat{U}^N | \tilde{\psi}^{KN} \rangle & \text{II.33} \\ &= \int v(r)\tilde{n}(r)dr + \langle \tilde{\psi}^{KN} | T^N + \hat{U}^N | \tilde{\psi}^{KN} \rangle \\ &\geq E_v[n]. \end{aligned}$$

$E_v[n]$ Fonctionnel doit être évalué en termes de densité arbitraire $\tilde{n}(r)$. Implémentez la recherche contrainte pour déterminer la fonction d'onde qui conduit à $\tilde{n}(r)$ et minimise la valeur d'attente de $T^N + \hat{U}^N$. Appelant cette valeur d'attente, $F[\tilde{n}]$, évidemment une fonctionnelle de la densité, et notant que l'inégalité dans II.33 est valable pour tout $|\tilde{\psi}^{KN}\rangle \rightarrow \tilde{n}(r) \neq n(r)$, donc pour

celui qui minimise $T^N + \hat{U}^N$ à $\tilde{n}(r)$, le deuxième théorème peut s'écrire sous la forme,

$$Ev[\tilde{n}] = \int v(r)\tilde{n}(r) + F[\tilde{n}] \geq Ev[n]. \quad \text{II.34}$$

Avec $F[\tilde{n}]$ remplacé par $F_{HK}[\tilde{n}]$, la dernière expression reproduit la forme initiale du théorème [14-18].

II-2.3. L'idée de Kohn et sham:

La théorie du sous-espace, était la première théorie de type état excité de Kohn et Sham (KS), basée sur des principes variationnels [19]. L'idée de base de la théorie est qu'au lieu d'états uniques, on considère des sous-espaces d'états de certaine dimension et définit des fonctionnelles qui dépendent du sous-espace et non d'un seul état. Tel est par exemple l'énergie fonctionnelle

$$E(S) = \text{Tr}_s(H) \quad \text{II.35}$$

Où H est l'hamiltonien du système physique considéré et $\text{Tr}_s(H)$ est la trace de l'opérateur H restreint au sous-espace S de l'espace de Hilbert de fonctions antisymétriques carrées intégrables \mathcal{H} . En choisissant une base orthonormée $|\phi_i\rangle$ d'états en S , le susdit l'expression prend sa forme conventionnelle

$$E(S) = \sum_{i=1}^M \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad \text{II.36}$$

Notez que tout choix de base dans S ne change pas la trace puisque toute autre base $|\phi_i'\rangle$ dans S peut être obtenue par une transformation unitaire de la première. Les fonctionnelles spatiales ne sont pas limitées à l'énergie. Pour tout opérateur \hat{A} on peut définir le sous-espace fonctionnel

$$A(S) = \text{Tr}_s(\hat{A}) \quad \text{II.37}$$

Un exemple est la densité de sous-espace

$$\rho(r, S) = \text{Tr}_s\{\hat{\rho}(r)\} \quad \text{II.38}$$

Comme les différents espaces S' de la dimension M correspondent à des quantités différentes $E(S')$, on peut rechercher le sous-espace de minimisation S , c'est-à-dire

$$E(S) = \text{Min} \{Tr_{s'}(H)\} \quad \text{II.39}$$

Strictement parlant, il faut montrer l'existence d'un sous-espace de minimisation. Ceci est cependant un problème difficile même dans le cas de l'état fondamental qui correspond à un espace unidimensionnel. On peut obtenir des propriétés d'état propre uniques correspondant à un état propre d'énergie à partir de la relation suivante

$$\langle \phi_M | \hat{A} | \phi_M \rangle = Tr_{s_M}(\hat{A}) - Tr_{s_{M-1}}(\hat{A}) \quad \text{II.40}$$

Où s_M et s_{M-1} sont les sous-espaces de minimisation d'énergie de dimension M et $M-1$ correspondants. Cela découle directement de l'expression de la trace lorsque l'on utilise les états propres de l'énergie comme états de base. De ce qui précède, nous concluons que chaque problème d'état de papeterie peut être réduit à un problème minimum au moyen de la théorie du sous-espace. Si S est le sous-espace de minimisation de l'énergie fonctionnelle, les variations de premier ordre d' $E(S)$ vers un autre sous-espace disparaîtront. De telles variations peuvent être réalisées en faisant varier l'un des vecteurs de base du sous-espace S . Ainsi, si $|\phi_{i,\varepsilon}\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} |\phi_i + \varepsilon\theta\rangle$, où $|\theta\rangle$ est normal au sous-espace S , alors

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\varepsilon} [\langle \phi_{i,\varepsilon} | H | \phi_{i,\varepsilon} \rangle - \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle] \right\} = 0 \quad \text{II.41}$$

Bien que toutes les bases orthonormées dans S donnent le même $E(s)$, on peut choisir $|\phi_1\rangle$ pour être l'état de minimisation de $\langle \phi | H | \phi \rangle$ dans S , $|\phi_2\rangle$ l'état de minimisation dans s_1 , le sous-espace de S normal à $|\phi_1\rangle$, qui est de dimension $M - 1$. De même, on peut choisir $|\phi_k\rangle$ comme état de minimisation dans le sous-espace S_k de S_{k-1} qui est normal à $|\phi_{k-1}\rangle$. Avec ce choix, on peut déterminer les états propres d'énergie $|\phi_i\rangle$ et éliminer les propriétés de l'état propre, comme par ex. La densité $\rho_i(r) = \langle \phi_i | \hat{\rho}(r) | \phi_i \rangle$. Cette procédure n'est

pas applicable dans le cas de la théorie des sous-espaces HK ni dans le cas de l'approximation de Hartree-Fock pour les états excités [20], en raison de la non-linéarité des équations correspondantes. Dans ce cas, il faut utiliser Eq. II.40.

En utilisant la minimisation subspatiale de $E(s)$, on peut déduire directement le théorème de Hohenberg et Kohn pour les sous-espaces, c'est-à-dire la correspondance un à un entre la densité de sous-espace et le sous-espace de certaine dimension. Pour le sous-espace de minimisation de l'hamiltonien non-interactif, correspondant à la théorie de l'état fondamental de KS [21]. Les étapes que l'on doit suivre sont similaires à celles de l'état fondamental, les fonctionnelles à un seul état étant remplacées par des fonctionnelles subspatiales. Néanmoins, une densité n'ayant pas la symétrie du potentiel externe, donne des potentiels KS qui ne peuvent pas reproduire la densité correcte, sauf si des contraintes supplémentaires sont imposées [22]. Ce problème a été discuté dans [23] et il a été montré que les potentiels KS de rupture de symétrie ne peuvent pas reproduire la densité correcte. Ainsi, une densité d'état unique d'un état propre exact peut avoir une densité asymétrique, par ex. une densité de la forme

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \rho_1(r)\cos\theta \quad \text{II.42}$$

Cette densité dépend de la direction alors que le potentiel externe ne le fait pas. On pourrait argumenter que cette densité correspond à un état dégénéré, mais la dégénérescence de l'état fondamental peut être levée en ajoutant un potentiel faible de la forme $v_1(r)\cos\theta$ au potentiel externe. Cette addition est incompatible avec l'équation de Poisson pour le potentiel de Hartree puisque le terme $\rho_1(r)$ de la densité ne va pas à zéro quand $v_1(r)$ tend vers 0. De plus, $v_1(r)\cos\theta$ produira des termes harmoniques sphériques plus élevés pour les orbitales KS et donc n'obtient pas une densité auto-cohérente. Des arguments similaires valent pour la partie échange et corrélation du potentiel KS. Ces incohérences impliquent que les dérivées fonctionnelles des

densités fonctionnelles d'énergie n'existent pas toujours [24] ou qu'il existe des potentiels KS qui ne proviennent pas de dérivés fonctionnels. Des exemples de tels potentiels ont été donnés récemment dans la Réf [25] [19-25,26].

II-2.4. Equations de Kohn et Sham:

Les méthodes de structure électronique basées sur DFT sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et, le plus important, les orbitales KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le calcul et l'humain {par ex. programmation} les coûts des calculs tout en conservant une précision suffisante. Ces objectifs concurrents, liés aux matériaux et aux applications, ont conduit au développement et à l'utilisation d'une grande variété de techniques.

Ici, la discussion se limite à des méthodes qui utilisent une base, dans laquelle le cas des orbitales KS est:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r), \quad \text{II.43}$$

Où $\phi_{\alpha}(r)$ est la fonction de base et $c_{i\alpha}$ sont des coefficients de dilatation. Puisque, étant donné un choix de base, ces coefficients sont les seules variables du problème (notez que la densité dépend uniquement des orbitales KS), et puisque l'énergie totale dans DFT est variationnelle, une solution des équations KS auto-cohérentes à déterminer $c_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Pour continuer, notez que l'énergie peut être réécrite en utilisant les valeurs propres de la particule unique pour éliminer la fonction inconnue, $T_s(\rho)$.

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int d^3 r \rho(r) (V_{xc}[r] + \frac{1}{2} V_H(r)), \quad \text{II.44}$$

Spécifiquement, étant donné la base, les matrices d'Hamiltonien et de chevauchement de Kohn-Sham, H et S sont construites et l'équation de valeur propre de matrice,

$$(H - \epsilon_i S)c_i = 0, \quad \text{II.45}$$

Est résolu à chaque point k dans le coin irréductible de la zone de Brillouin. Cela peut être fait efficacement en utilisant des routines d'algèbre linéaire standard, telles qu'EISPACK. Ici, les matrices carrées H et S sont de rang égal au nombre de fonctions de base, n_b , et les C_i sont des vecteurs contenant les coefficients $n_b, C_{i\alpha}$, pour chaque KS orbitale i .

Si les véritables orbitales KS occupées peuvent être exprimées en tant que combinaisons linéaires des fonctions de base, alors l'optimisation du $C_{i\alpha}$. Donnera la solution exacte auto-cohérente. D'un autre côté, si les orbitales KS exactes ne peuvent être exprimées exactement en termes de base choisie, cette procédure donnera une solution approximative optimale en ce sens qu'elle donne l'énergie totale la plus basse possible pour cette base. La qualité d'un ensemble de base peut donc être mesurée par la mesure dans laquelle l'énergie totale a été évaluée en utilisant les orbitales de l'équation. II.43 diffère de la véritable énergie KS.

L'efficacité, le biais, la simplicité et l'exhaustivité sont des termes courants qui sont utilisés pour discuter avantages comparatifs des techniques de structure électronique. Celles-ci se réfèrent au nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre un niveau de convergence donné, que que la base favorise certaines zones de l'espace par rapport aux autres régions (par exemple en étant plus flexible qu'ailleurs), la difficulté de calculer les éléments matriciels et si la base peut être améliorée arbitrairement en ajoutant des fonctions supplémentaires du même type [27].

II-2.5. Approximation de la densité locale (LDA):

Il est d'un intérêt fondamental pour de nombreux domaines des sciences appliquées et de la technologie de base de comprendre le ralentissement des particules atomiques dans différents matériaux, en particulier des ions incidents et des électrons.

L'approximation de densité locale (LDA), également appelée approximation locale du plasma, consiste à substituer la distribution du moment d'électrons cible par la distribution du moment d'électrons libres à la densité locale $\rho(r)$, où r est la distance du centre de l'atome, puis effectuez une moyenne spatiale sur le volume de l'atome cible. Il a été appliqué avec succès pour expliquer l'arrêt des ions dans les solides, à des vitesses faibles et élevées, dans des conditions de canalisation.

Cependant, dans de nombreux cas où le profil de densité varie rapidement dans l'espace, comme dans le cas des atomes, il présente certaines limites. Par exemple, dans LDA, la réduction de la probabilité d'excitation due à l'énergie de liaison de l'électron est négligée et ne peut donc expliquer aucun comportement de type seuil, par exemple dans les cas où les électrons de la couche interne jouent un rôle dominant [28].

Les approximations fréquemment utilisées pour la fonction de densité $E_{XC}[\rho]$ sont l'approximation de densité locale LDA,

$$E_{XC}^{LDA} = \int d^3 r \rho(r) [e_x(\rho(r)) + e_c(\rho(r))] \quad \text{II.46}$$

Où $e_x(\rho)$ et $e_c(\rho)$ sont l'échange et l'énergie de corrélation par électron du gaz électronique unifié de densité $\rho = 3/[4\pi(r_s a_B)^3]$ est le rayon de Bohr avec

$$e_x(\rho) = -\frac{c}{r_s} \left(c = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \text{hartree} \right) \quad \text{II.47}$$

Et avec $e_c(\rho)$ de Réf [29] (L'énergie de hartree unit est ϵ^2/a_B) [28-30].

II-2.6. Approximation du gradient généralisé(GGA):

Au cours des dernières années, l'application extensive de la théorie fonctionnelle de la densité DFT [31] dans l'approximation du gradient généralisé [GGA] [32] a fait des calculs précis des premiers principes des structures électroniques de nombreux métaux de transition.

L'approximation de gradient généralisée (GGA) où l'énergie de corrélation d'échange E_{xc} est fonctionnelle des densités de spin électroniques locales $n \uparrow$ et $n \downarrow$ et de leurs gradients [31-33]:

$$E_{xc}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int f(n \uparrow, n \downarrow, \nabla_{n \uparrow}, \nabla_{n \downarrow}) d^3r. \quad \text{II.48}$$

Dans les dernières années plusieurs approximations de gradient généralisées (GGA) dans, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée. Dans de nombreux cas, GGA donne une amélioration significative par rapport à l'approximation de densité de spin locale (LSDA), en particulier, les énergies cohésives et les distances d'équilibre pour les solides et les molécules sont bien meilleures entre théorie et expérience. Cependant, différentes formes fonctionnelles de GGA peuvent donner des résultats assez différents et donc le «meilleur» GGA est toujours recherché.

Les calculs de la structure de bande dans le LSDA donnent pour plusieurs composés de métaux de transition antiferromagnétiques (AF) un état métallique au lieu d'un état fondamental isolant. Afin de trouver un accord avec l'expérience GGA doit principalement s'améliorer sur V , puisque les bandes d'énergie (et par conséquent la densité électronique) doivent être modifiées. Par conséquent, ces composés fournissent un test indépendant sur la précision d'une version GGA suggérée en plus des résultats d'énergie totale [34].

II-3. Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel:

Comme mentionné, le théorème de Hohenberg-Kohn montre que l'énergie totale est variationnelle, et c'est la clé de son utilité. La véritable densité de l'état fondamental est cette densité qui minimise l'énergie. Lorsque des approximations sont faites à $E_{xc}(\rho)$, comme le LDA, il n'y a plus de vrai principe variationnel, et il n'y a aucune garantie que l'énergie obtenue en minimisant la fonction énergétique approximative soit supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. Il est donc clair que la qualité relative des

différentes approximations ne peut pas être déterminée en déterminant lequel d'entre eux donne l'énergie la plus faible. De plus, la densité réelle de l'état fondamental n'est pas, en général, la densité qui minimise l'énergie totale déterminée à l'aide de fonctionnelles approximatives.

Il n'y a, en fait, aucune prescription pour déterminer quelle est la densité exacte de l'état fondamental à partir des fonctionnelles approximatives. En conséquence, les calculs procèdent en minimisant la fonction énergétique approximative, reconnaissant que, bien que l'énergie résultante puisse être inférieure (ou supérieure) à l'énergie réelle de l'état fondamental, une bonne approximation de la fonction énergétique devrait donner une bonne énergie et densité. est exacte pour la véritable énergie fonctionnelle.

La minimisation directe de l'énergie totale par rapport à la ρ a été proposée très tôt par Bendt et Zunger [35] et est au cœur du Car-Parrinello (CP) et des méthodes [36]. Néanmoins, et en dépit des avantages de calcul potentiels, ce type d'approche n'est pas encore devenu populaire pour les méthodes qui utilisent des ensembles de bases d'ondes non planes. Ceci est le résultat de la complexité du problème d'optimisation; il y a typiquement des centaines ou des milliers de paramètres même pour de petits problèmes et la fonction objectif est fortement non linéaire avec de nombreux extrema locaux (correspondant aux orbitales KS manquées, avec l'occupation des plus hautes).

C'est la base du cycle d'auto-consistance standard illustré à la [Figure II.2](#). Étant donné une densité de charge, Eq II.45 est diagonalisé, s'assurant que les orbitales sont orthonormées et qu'aucune orbite n'est manquante. Ceci élimine presque tous les extrema locaux. Le schéma de mélange le plus simple est le mélange direct:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i, \quad \text{II.49}$$

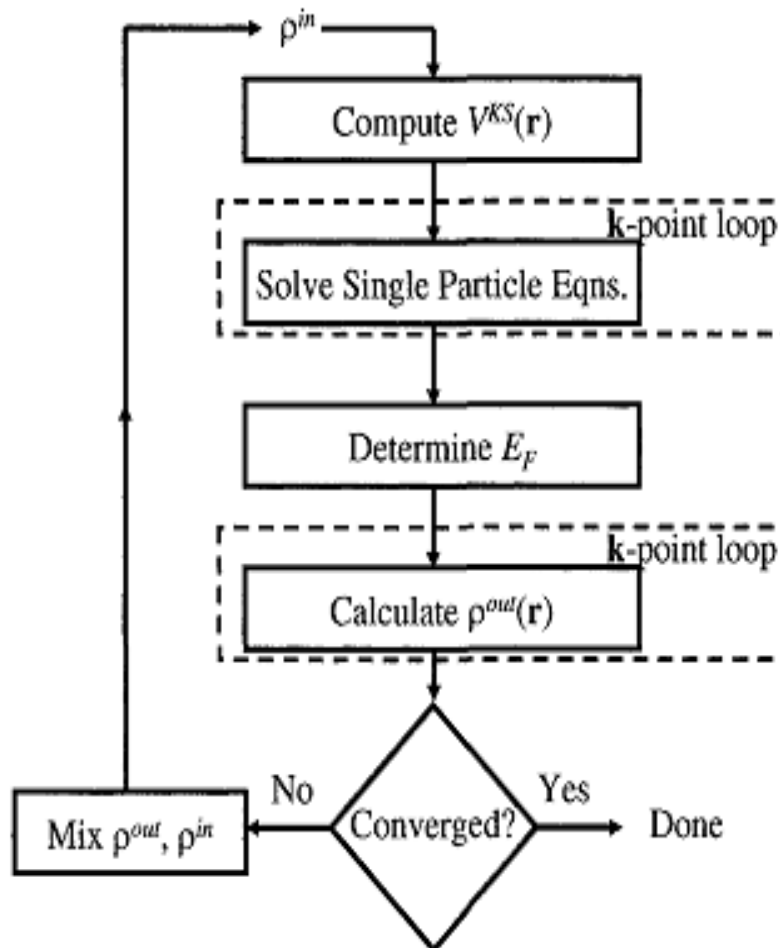


Figure II.2: Diagramme schématique pour les calculs fonctionnels de densité auto-cohérents.

où l'exposant se réfère au nombre d'itération et α est le paramètre de mélange. Pour suffisamment petit α les itérations convergentes. Cependant, le rayon de convergence peut être petit et devient rapidement plus petit à mesure que la taille de la cellule unitaire augmente, en particulier pour les systèmes métalliques / ou magnétiques. En conséquence, des efforts considérables ont été consacrés à la conception de procédures de mélange plus sophistiquées, en utilisant des informations provenant d'itérations

précédentes pour accélérer la convergence. Le plus commun d'entre eux est la méthode de Broyden et ses variantes [37, 38].

Comme mentionné, ceci est une approche hiérarchique de l'optimisation. La diagonalisation peut être vue comme une optimisation (minimisation des résidus); C'est le niveau le plus bas de la hiérarchie. Le niveau suivant, qui peut également être considéré comme une optimisation (minimisation de la différence entre les densités d'entrée et de sortie) est la recherche d'une densité de charge auto-cohérente. L'expérience a montré que cette approche est très robuste [27, 35-38].

II-4 Présentation de la méthode des planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel cristallin est représenté par le modèle muffin-tin (MT). Ici, les électrons sont regroupés en électrons de noyau et de valence. Pour les électrons du noyau, la densité de charge est confinée aux sphères de rayon RMT qui ne se chevauchent pas, tandis que les électrons de valence résident dans la région interstitielle (IR). La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel à l'intérieur des sphères de muffin-étain sont exprimés comme la superposition du produit de la solution radiale de l'équation de Schrodinger à particule unique à énergie fixe et des harmoniques sphériques.

$$v(r) = \sum_{l,m} v_{lm}(r) y_{lm}(\hat{r}) \quad \text{II.50}$$

Où $v_{lm}(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrodinger à particule unique à énergie fixe et $y_{lm}(\hat{r})$ dénotent les harmoniques sphériques. D'autre part, la fonction d'onde dans la région interstitielle de la cellule unitaire est étendue en onde plane comme

$$V(r) = \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad \text{II.51}$$

Où \vec{K} est le vecteur d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin et V_K est l'amplitude scalaire de l'onde plane pour un K fixé [39].

II-5 La méthode des ondes planes augmentées(APW):

Depuis que Slater a proposé la méthode en 1937, l'onde plane augmentée (APW) et ses descendants [40-41] ont été parmi les méthodes les plus populaires pour résoudre la structure électronique en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle. En partie, cette popularité est née du fait que la méthode APW dans ses formes linéarisées de potentiel général moderne combine une simplicité conceptuelle avec une grande précision pour un système général. La méthode utilise un ensemble de bases plus petit que les approches à base d'ondes planes pseudo-potentielles douces, mais toujours sensiblement plus grandes que les méthodes de fonctions locales comme la méthode linéaire muffin-étain-orbitale (LMTO) ou les techniques orbitales gaussiennes.

Toutes les méthodes APW descendantes divisent l'espace en sphères muffin-étain (MT) atomiques centrées entourées d'une région interstitielle. Les fonctions de base APW sont constituées d'ondes planes dans la région interstitielle, qui sont augmentées en solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères MT. Ces fonctions radiales u_l sont meilleures pour décrire le comportement des fonctions propres de Bloch à proximité des sites atomiques. Pour un système avec un atome par unité de cellule cela donne:

$$\phi_G^{APW}(r, k) = \begin{cases} e^{ik_G r} & r \in I \\ \sum_L a_L^{k_G} u_l(r, E) Y_L(\hat{r}) & r \in MT, \end{cases} \quad \text{II.52}$$

Où \vec{G} est un vecteur de réseau réciproque, K est le moment cristallin et $k_G = K + G$. L est l'indice de moment cinétique condensé $\{l, m\}$ et $Y_L(\hat{r})$ les harmoniques sphériques.

Est-il possible de combiner les avantages des méthodes APW et LAPW, c'est-à-dire de trouver une base indépendante de l'énergie qui n'exige pas une coupure d'onde plane plus élevée que les fonctions de base APW d'origine ?

Un ensemble de base APW indépendant de l'énergie ne fournit pas suffisamment de flexibilité pour trouver des solutions dans une région autour du paramètre d'énergie fixe. La liberté variationnelle peut être améliorée en utilisant un ensemble de base complémentaire constitué d'orbitales locales [42] pour des nombres quantiques l physiquement importants, c'est à dire pour $l \leq 3$. Les orbitales locales ne mettent pas de condition supplémentaire sur la base APW, et le nombre de les ondes planes dans l'interstitiel ne sont donc pas affectées. Les orbitales locales ont d'abord été introduites dans la méthode LAPW par Singh pour traiter les états semi-core. Ils sont locaux dans le sens où ils sont complètement confinés dans les sphères MT [40-42,43].

$$\phi_L^{lo}(r, k) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_L R_L^{lo}(r) Y_L(\hat{r}) & r \in MT, \end{cases} \quad \text{II.53}$$

II-6 Principe de la méthode FP-LAPW:

Les recherches sur les propriétés structurales et électroniques sont effectuées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Nous utilisons le code WIEN2k [44] basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW).

Dans la méthode FP-LAPW, on utilise l'ancienne idée de Slater des sphères muffin-étain pour diviser l'espace en deux régions. Près des atomes, toutes les grandeurs d'intérêt sont élargies en harmoniques sphériques alors que dans la région interstitielle, elles sont élargies en ondes planes. Le premier type d'expansion est défini dans une sphère dite de muffin-étain de rayon RMT autour de chaque noyau [45]. Le taux de convergence de ces expansions dépend du choix des rayons de sphère, mais cela n'affecte que la vitesse de calcul [44,45].

La méthode des ondes planes augmentées à tout électron (APW) à plein potentiel (FP) avec des orbitales locales est l'un des schémas de calcul les plus précis pour la DFT de Kohn-Sham à l'état solide. Tout l'espace cristallin est

subdivisé en régions interstitielles (IR) et sphères muffin-étain atomiques (MT) non chevauchantes centrées à des positions atomiques. Les APW simples pris à énergie fixe sont utilisés comme fonctions de base pour les orbitales cristallines. L'APW est une onde plane dans la fonction IR et multipolaire dans la sphère MT:

$$\phi_{n,\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}}, & \vec{r} \in IR \\ \sum_{lm} f_{n,lm}^{\vec{k}+\vec{g}}(r) y_{lm}(\hat{r}), & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad \text{II.54}$$

Les fonctions radiales $\sum_{lm} f_{n,lm}^{\vec{k}+\vec{g}}(r)$ sont des combinaisons linéaires de solutions radiales d'équations de Schrödinger $u_l^\alpha(r, \varepsilon_l^\alpha)$ prises à énergie fixe ε_l^α plus les fonctions locales pour plusieurs canaux l utilisés pour améliorer la représentation des parties radiales. À la limite de l'expansion multipolaire infinie, les APW peuvent être construits pour être continus à la limite de la sphère. En fait, des expansions finies sont utilisées qui introduisent des discontinuités. Cependant, les discontinuités peuvent être réduites en augmentant la taille de l'ensemble de base. En ajoutant à la partie radiale des dérivées d'énergie allant jusqu'à q -ième ordre $u_{ql}^\alpha(r, \varepsilon_{ql}^\alpha)$ conduit à APW linéarisé (LAPW) avec $q=1$ et APW super-linéarisé (SLAPW) à $q>1$. Le traitement de certains canaux en L en tant que (S) LAPW peut améliorer les résultats, bien que les APW soient en général plus efficaces (taille de base plus petite avec le même niveau de précision) [46].

Takeda et Kubler ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales (chacune avec son propre paramètre d'énergie, E_{li}) sont appariées à la valeur et $(N - 1)$ des dérivées des ondes planétaires interstitielles. Pour $N = 2$, avec E_{l1} proche de E_{l2} , cela équivaut à la méthode LAPW standard, tandis que pour $N > 2$, les erreurs résiduelles dues à la linéarisation peuvent être supprimées.

Malheureusement, l'appariement des dérivées supérieures rend cette méthode beaucoup plus lentement convergente par rapport à la coupure

plane que la méthode LAPW standard, et par conséquent, elle n'a pas été largement utilisée. Singh a modifié cette approche pour éviter l'appariement des dérivées supérieures en ajoutant des orbitales locales spécialement construites à la base pour permettre le relâchement de la linéarisation sans augmentation de la coupure plane [27].

II-6.1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Il est intéressant de noter davantage le rôle des énergies de linéarisation E_l . Après tout, la méthode dérive de la méthode APW, et essentiellement se réduit lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande ε . De plus, les erreurs dans la fonction d'onde (et la densité de charge) sont $o((\varepsilon - E_l)^2)$ et les erreurs dans les énergies de bande sont $o((\varepsilon - E_l)^4)$. Ainsi il semblerait qu'il faille simplement placer E_l près des centres des bandes d'intérêt pour être assuré de résultats raisonnables, et l'on pourrait en fait optimiser le choix en calculant les moments appropriés (selon que l'objectif est de minimiser l'erreur en ε ou φ) de la densité d'états et en utilisant l'ordre connu des erreurs pour optimiser E_l . Alternativement, on peut considérer le calcul d'énergie totale pour plusieurs options raisonnables de E_l et sélectionner l'ensemble qui a donné l'énergie la plus basse. Malheureusement, bien que ces stratégies fonctionnent bien dans de nombreux cas, elles échouent misérablement dans beaucoup d'autres. La raison de cette défaillance est liée à la présence d'états d'âme élevés et étendus (également connus sous le nom d'états semi-noyaux) dans de nombreux éléments, notamment les métaux alcalins, les terres rares, les métaux de transition précoces et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions d'augmentation, $u_l y_{lm}$ et $\tilde{u}_l y_{lm}$, sont orthogonales à tout état de noyau strictement confiné dans la sphère LAPW. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas trivial où il n'y a pas d'états de base ayant le même l . En

conséquence, il peut y avoir une composante parasite de l'état de coeur élevé contenue dans les fonctions d'onde de valence calculées avec la méthode LAPW. Ce problème ne se pose pas dans la méthode APW (avec un potentiel MT et une expansion d'onde plane convergée, on peut montrer que ce n'est pas le cas). Les effets de cette orthogonalité inexacte sur les états de base étendus dans la méthode LAPW vont de négligeable à sévère, et sont sensibles au choix de E_l .

Deux options évidentes pour éliminer les bandes fantômes à partir du spectre sont (1) pour définir le paramètre d'énergie fautive à l'énergie de l'état de base et (2) pour élever le paramètre d'énergie fautive au prochain asymptote (où $u_l(R) = 0$). Ces deux options éliminent l'état fantôme du spectre, mais les deux sont généralement de mauvais choix. Certaines propriétés, en particulier le paramètre de maille et le module d'élasticité, souvent utilisés comme tests, peuvent être insensibles au traitement du caractère de valence p dans les métaux de transition précoces et leurs composés, tandis que d'autres propriétés comme les fréquences de phonons et les gradients de champ électrique sensible). L'option (1) opère en fournissant plus de liberté variationnelle à la bande fantôme, qui se déplace alors hors du spectre de valence jusqu'à sa place appropriée dans le noyau.

Malheureusement, cela prive les bandes de valence de la liberté variationnelle pour ce personnage. Cependant, dans les métaux de transition précoces (où l'état p du coeur supérieur donne la bande fantôme), il y a un caractère significatif ($l=1$ dans les bandes de valence près de la limite de la zone, qui est perdu lorsque l'option (1) est utilisée. (2) la bande fantôme est vraiment éminemment réduite et sans réduire drastiquement la liberté variationnelle Malheureusement, les états de valence deviennent de plus en plus non orthogonaux à l'état central lorsque le paramètre d'énergie est élevé au-dessus, et au moment où E_l atteint l'asymptote au début. Métaux de

transition, une grande partie de la valence $l=1$ caractère peut être incorrectement décrite comme noyau.

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser l'extension orbitale locale; Cela permet un traitement précis des états de base et de valence dans une seule fenêtre d'énergie en ajoutant une liberté variationnelle supplémentaire pour les L sélectionnés. Cependant, cette option n'est pas disponible dans certains codes. Si c'est le cas, la meilleure solution semble être de définir le rayon de la sphère aussi grand que possible, cohérent avec la structure, et si la bande fantôme continue de se produire, déplacer E_l juste assez haut pour déplacer la bande fantôme Énergie de Fermi, E_f .

Enfin, il convient de noter que les différents E_l (doivent être réglés indépendamment.) Généralement, les différentes bandes d'énergie ont des caractères orbitaux différents Pour un calcul précis de la structure électronique E_l (doit être réglé près de l'énergie de la bande si la bande en question Par exemple, supposons que nous traitons un oxyde de métal de transition En général, les bandes $0s$, $0p$ et métal d se produisent dans différentes régions d'énergie. Pour l'utiliser, le paramètre d'énergie $0l = 0$ doit être réglé dans la région $0s$, le paramètre $0l = 1$ dans la région $0p$ et le paramètre métallique $l = 2$ dans les bandes d . Les autres paramètres $l = 1$ doit être traité séparément s'il y a un état p -noyau métallique) doit être défini dans les régions d'énergie où les bandes d'intérêt ont le plus de poids du caractère correspondant [27].

II-6.2.Construction des fonctions radiales:

Dans une implémentation non relativiste, les fonctions radiales, $u_l(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec le potentiel cristallin moyenné sphériquement, à l'énergie de linéarisation E_l , nous avons

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L\right]ru_l(r) = 0 \quad \text{II.55}$$

Où $V(r)$ est le potentiel radial de l'harmonique de réseau $l=0$ (nb dépendant de la normalisation de cette harmonique de réseau, il peut y avoir un facteur de $(4\pi)^{1/2}$) et la condition aux limites $ru_l(0)$ doit être appliqué. En prenant la dérivée par rapport à l'énergie de linéarisation, on obtient,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_L\right]ru_l(r) = ru_l(r). \quad \text{II.56}$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues sur le maillage radial en utilisant la norme. Cependant, depuis Eq II.55 est linéaire, la norme de u_l est indéterminée, et de plus, donnée une solution, u_l de Eqn. II.56, $u_l + cu_l$ avec arbitraire c est aussi une solution. En pratique, il est pratique d'imposer la normalisation,

$$\int_0^{r_\alpha} [ru_l(r)]^2 dr = 1, \quad \text{II.57}$$

Et d'orthogonaliser u_l et u_l

$$\int_0^{r_\alpha} r^2 u_l(r) u_l(r) = 0, \quad \text{II.58}$$

Plusieurs options sont disponibles si un choix de E_l satisfaisant le critère ci-dessus ne peut être déterminé. Ce sont (1) de diviser la gamme d'énergie en fenêtres (également appelées panneaux) et de traiter chaque fenêtre séparément avec E_l approprié pour les états, (2) pour détendre la linéarisation en utilisant une extension orbitale locale (c'est effectivement une quadratique méthode), ou (3) pour réduire la taille des sphères, réduisant ainsi $\|u_l\|$. Les deux premières options sont couramment utilisées. Ce dernier, bien qu'applicable généralement, entraîne des augmentations substantielles de la taille de base, et ces augmentations sont souvent prohibitives en termes de calcul et peuvent en outre exacerber les problèmes dus aux états noyaux étendus élevés (par exemple les bandes fantômes), comme discuté précédemment. Cependant, les implémentations itératives de la méthode LAPW imposent des pénalités plus petites pour une taille d'ensemble de base accrue, et dans ces méthodes (3) peut être une alternative raisonnable [27].

Références (Chapitre II)

- [1] Jeno Sólyom, Fundamentals of the Physics of Solids, Volume I, Structure and Dynamics Translated by Attila Piróth, Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [3] Brian K. Kendrick, C. Alden Mead, Donald G. Truhlar, Chemical Physics 277 (2002) 3141.
- [4] F. Cooper et al., Phys. Rev. D 50 (1994) 2848, hep-ph/9405352.
- [5] D. Boyanovsky, H.J. de Vega, astro-ph/0006446.
- [6] G. Aarts, G.F. Bonini, C. Wetterich, Phys. Rev. D 63 (2001) 025012, hep-ph/0007357.
- [7] Mischa Sallé, Jan Smit, Jeroen C. Vink, Nuclear Physics B 625 [FS] (2002) 495–511.
- [8] Schaltz, G. C.; Ratner, M. A. Quantum Mechanics in Chemistry; Dover Publications, Inc: Mineola, NY, 2002.
- [9] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. Quantum Mechanics; Wiley: New York, 1995; vol. I.
- [10] I. Cacelli, Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, (2015).
- [11] A. Bethe, E. E. Salpeter, Quantum mechanics of one- and two-electron systems, in: Encyclopedia of physics, Vol. 35, Springer, Berlin, 1957.
- [12] V. A. Fock, On the Schrödinger equation for the atom of helium. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. (in Russian) 18 (1954) 161-172 [Engl. trans.: K. Norsk Vidensk. Selsk. Forh. 31 (1958) 138-152].
- [13] Eugene S. Kryachko, Eduardo V. Ludena, Physics Reports, 544(2014)123-239.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (3B) (1964) B864–B871.
- [15] E.H. Lieb, Density functionals for coulomb systems, in: A. Shimony, H. Feshbach (Eds.), Physics as Natural Philosophy, Essays in Honor of Laszlo Tisza, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1982; See also E.H. Lieb, in: R.M. Dreizler (Ed.), Density Functional Methods in Physics, in: NATO ASI Series, vol. B123, Plenum, New York, 1985, p. 31; E.H. Lieb, Int. J. Quant. Chem. 24 (1983) 243.
- [16] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (12) (1979) 6062–6065,
- [17] R.G. Parr, C.Y. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [18] A. Gonis, Physics letters A, 381(2017)48-52.
- [19] A.K. Theophilou, J. Phys. C 12 (1979) 5419.
- [20] N.I. Gidopoulos, A.K. Theophilou, Philos. Mag. B 69 (1994) 1067.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [22] H.A. Fertig, W. Kohn, Phys. Rev. A 62 (2000) 052511.

- [23] A.K. Theophilou, P. Papaconstantinou, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 501–502 (2000) 85.
- [24] R.K. Nesbet, Phys. Rev. A 65 (2001) 010502.
- [25] A. Galduik, V.N. Staroverov, J. Chem. Phys. 131 (2009) 044107.
- [26] A.K. Theophilou, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 943 (2010) 42–47.
- [27] David J. Singh, Lars Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Second Edition, Condensed Matter Sciences Division (1994).
- [28] A. Sarasola, J.D. Fuhr, V.H. Ponce, A. Arnau, Nuclear Instruments and method in Physics Research B ,182(2001) 67-72.
- [29] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 1992 13244.
- [30] Paul Ziesche, Stefan Kurth, John P. Perdew, Computational Materials Science 11 1998 122–127.
- [31] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145 (1965) 561.
- [32] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [33] S. Mécabih, N. Amrane, Z. Nabi, B. Abbar, H. Aourag, Physica A 285 (2000) 392–396.
- [34] P. Blaha, P. Dufek, V. Sliwko, K. Schwarz, Phys Rev B Condens Matter 10170-10175(1994).
- [35] P Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. B 26, 3144 (1982).
- [36] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [37] C.G. Broyden, Math. Comp. 19, 577(1965).
- [38] G.R Srivastava, J. Phys. A 17, L317 (1984).
- [39] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, Theoretical study of structural, electronic and optical properties of $BaxPb_{1-x}S$, $BaxPb_{1-x}Se$ and $BaxPb_{1-x}Te$ ternary alloys using FPLAPW approach, Journal of Alloys and Compounds (2016), doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.096.
- [40] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [41] T.L. Loucks, Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
- [42] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [43] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D.J. Singh, Solid State Communications 114 (2000) 15–20, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3).
- [44] Blaha P, Schwarz K. Wien2k, Vienna University of Technology, Austria, 147,71(2002).
- [45] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, C. Coddet, Materials Science in Semiconductor Processing 9 (2006) 1006–1013.
- [46] Alexey I. Baranov, Miroslav Kohout, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1350–1356.

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Détails des calculs :

Nous avons utilisé dans notre étude la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2] pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur l'antimoniure d'aluminium (AlSb) dopé par les atomes de métaux de transition de vanadium (V), chrome (Cr) et manganèse (Mn), telles que le AlSb et les supermailles de 8 atomes de $Al_{1-x}V_xSb$, $Al_{1-x}Cr_xSb$ et $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75). Nous avons employons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3] introduite dans le code de WIEN2k [4], où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé proposée en 2006 par Wu-Cohen (GGA-WC) [5].

Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères atomiques avec un cutoff $l_{max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un cutoff $R_{MT} k_{max} = 8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [3]. Dans les composés étudiés, les états de d'aluminium (^{13}Al): $3s^2 3p^1$ de antimoniure (^{16}Sb): $5s^2 4d^{10} 5p^3$, de vanadium (V) $4s^2 3d^3$, de chrome (Cr): $4s^2 3d^4$ et manganèse (Mn): $4s^2 3d^5$ ont été traités comme des états de valence à cause de leurs énergies relativement élevées.

Nous avons choisi les moyens des rayons de Muffin-tin pour les atomes Al, Sb, V, Cr et Mn de telle façon que les sphères de Muffin-tin ne se chevauchent pas. L'intégration à été effectuée sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du schéma de Monkhorst et Pack [6, 7] de $(4 \times 4 \times 4)$ points k pour les matériaux AlSb, $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$ et $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$, et de $(4 \times 4 \times 3)$ points k pour le composé $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$. L'optimisation de nos structures nécessite la convergence de chaque calcul self-consistant, dont le procédé d'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers

une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre sept et onze points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Nous avons trouvé les constantes des réseaux d'équilibre par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume par l'utilisation de l'équation de Murnaghan [8] donnée par l'expression suivante. Les paramètres des réseaux sont déterminés par les minimums des courbes des énergies totales en fonction des volumes, qui sont données par les figures III.1-3.

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

Le module de compressibilité (B) est donné par la relation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité (B') est calculée à partir de l'expression suivante :

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

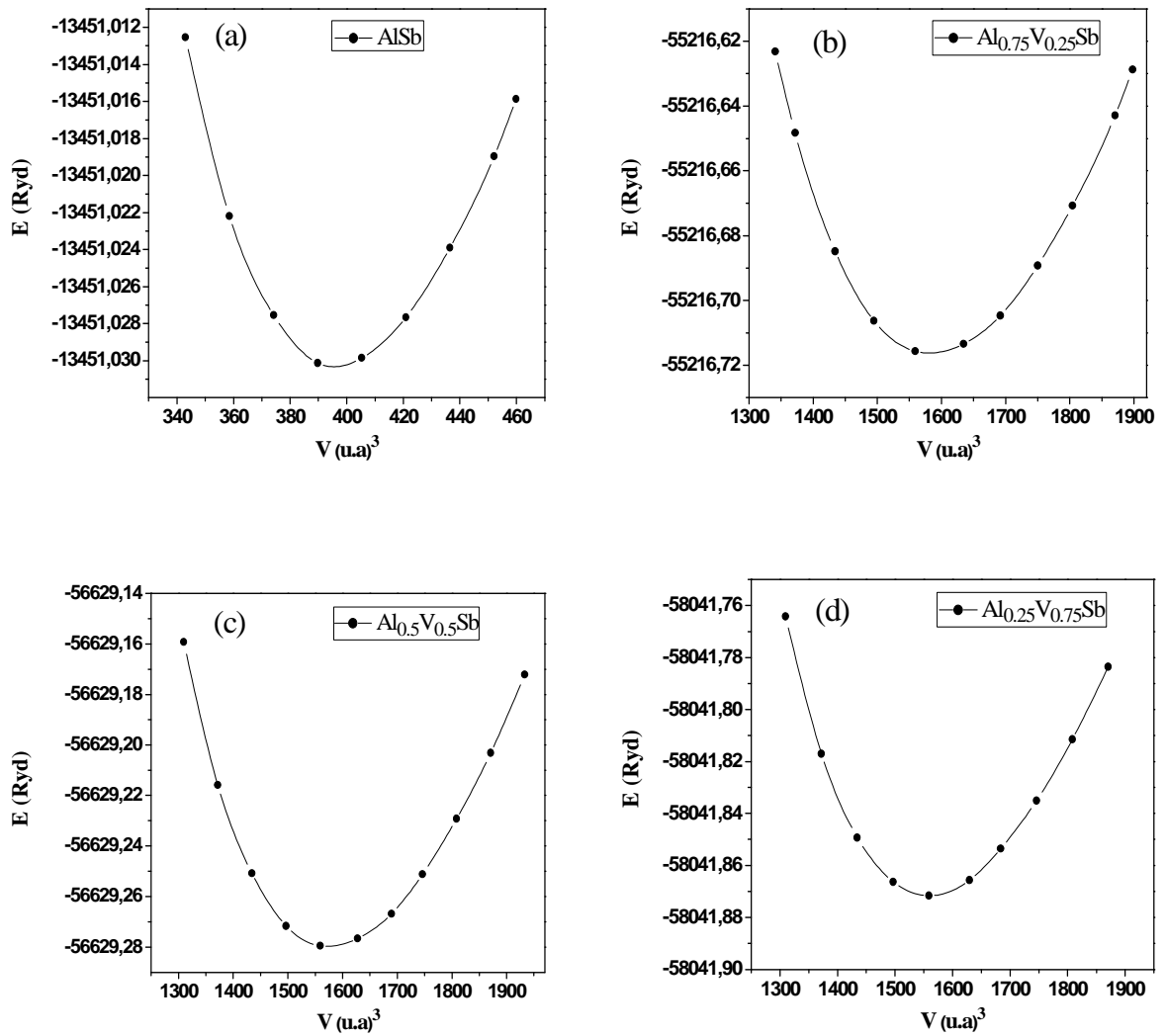


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale des matériaux AlSb et $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ en fonction du volume. **(a)** AlSb, **(b)** $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, **(c)** $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$ et **(d)** $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$.

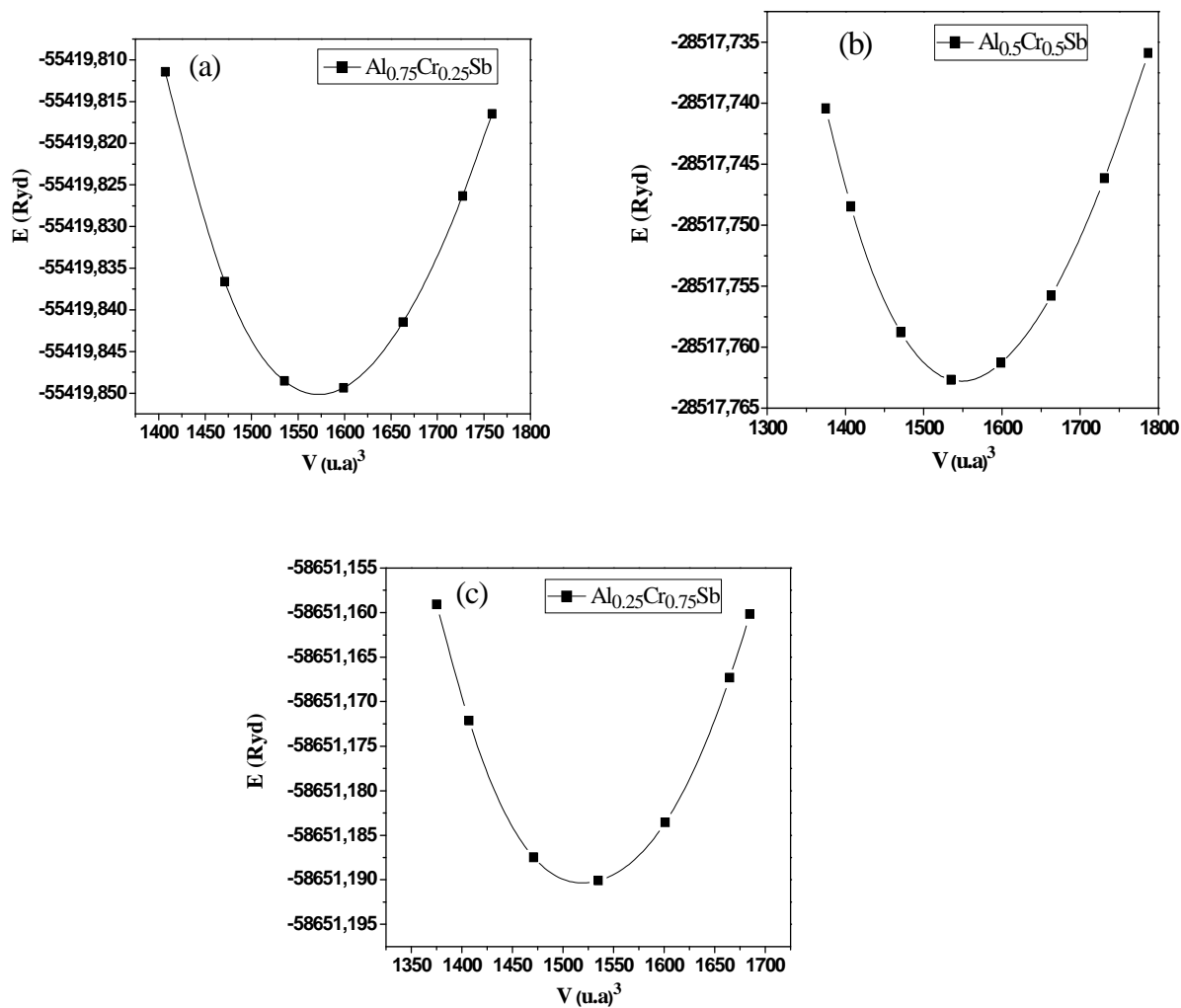


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale des matériaux $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ en fonction du volume. **(a)** $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, **(b)** $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$ et **(c)** $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

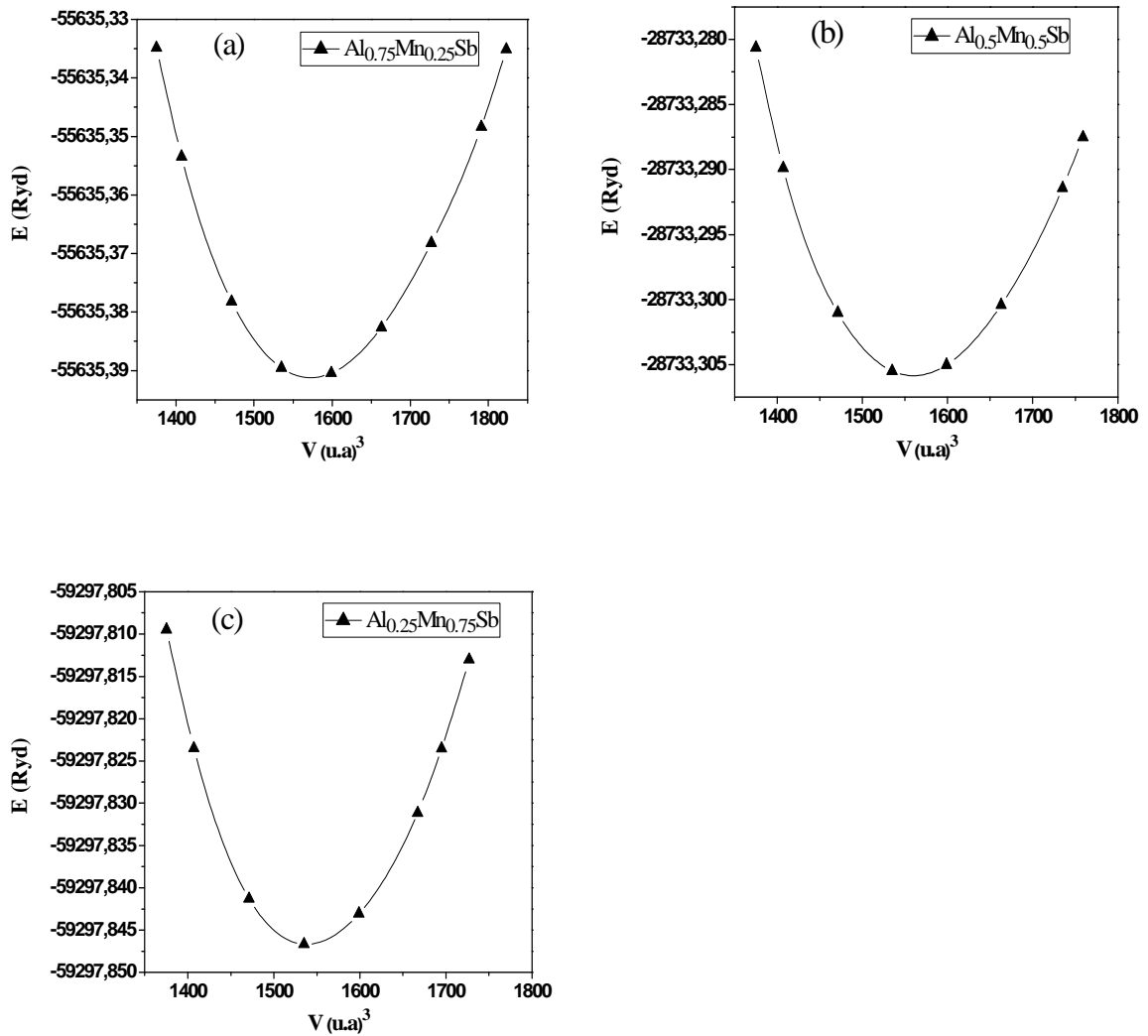


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale des matériaux $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ en fonction du volume. **(a)** $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$, **(b)** $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}$ et **(c)** $\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}$.

III-2.1 Présentation des structures AlSb et $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($M = \text{V, Cr et Mn}$):

Le semiconducteur AlSb a une structure blende de zinc (B3) aux conditions ambiantes [9-11] avec le groupe d'espace de $F\bar{4}3m$ No. 216, où l'atome de Al est situé à $(0, 0, 0)$ et le Sb à $(0.25, 0.25, 0.25)$. Les composés $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($M = \text{V, Cr et Mn}$) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont obtenus respectivement par substitution de 1, 2 et 3 sites cationiques de Al

par des atomes ($M = V, Cr$ ou Mn) dans des supermailles de 8 atomes de Al_4Sb_4 .

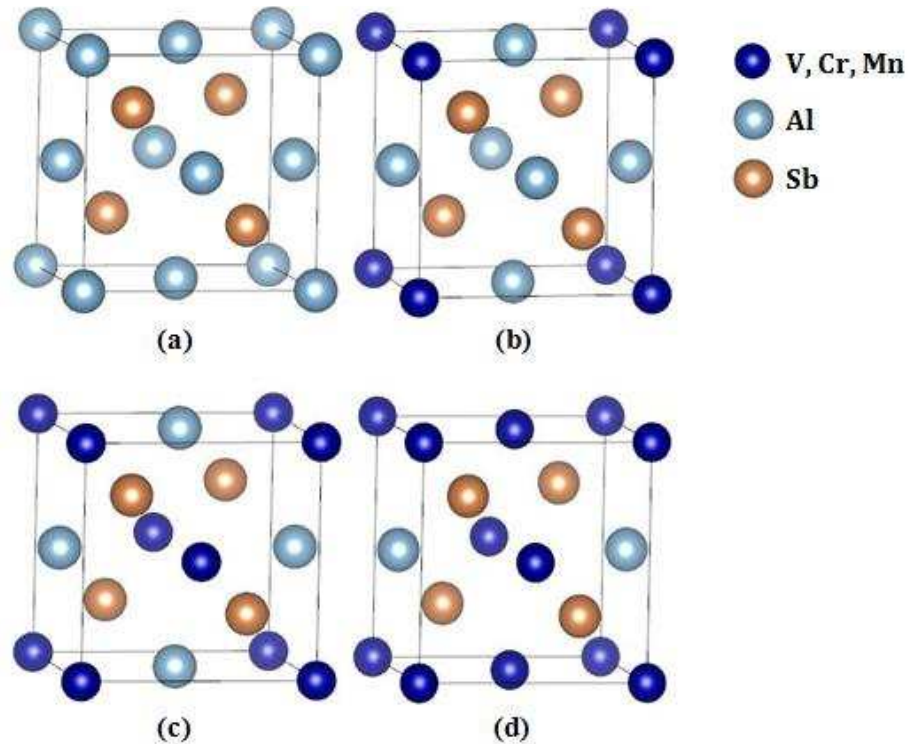


Figure III.4 : Structure cristalline de $AlSb$ et $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn).
(a) $AlSb$, **(b)** $Al_{0.75}M_{0.25}Sb$, **(c)** $Al_{0.5}M_{0.5}Sb$ et **(d)** $Al_{0.25}M_{0.75}Sb$.

Nous obtenons les structures cristallines de $AlSb$ et $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , qui sont représentées par la figure III.1. Les mailles élémentaire standard de $Al_{0.75}M_{0.25}Sb$ ($1 \times 1 \times 1$) et de $Al_{0.25}M_{0.75}Sb$ ($1 \times 1 \times 1$) de 8 atomes respectivement pour les concentrations $x = 0.25$ et 0.75 avec la structure cubique et le groupe d'espace de $P\bar{4}3m$ No. 215. La supermaille $Al_{0.5}M_{0.5}Sb$ ($1 \times 1 \times 1$) de 8 atomes est obtenue pour la concentration $x = 0.5$ de structure tétragonale et avec le groupe d'espace de $P\bar{4}m2$ No. 115.

III.2.2 Paramètres structuraux :

Les résultats des constantes des réseaux d'équilibre (a), les modules de compressibilité (B) et leurs premières dérivées (B') des composés AlSb et $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($M = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 avec d'autres calculs théoriques [12-16] et expérimentales [17, 18] sont donnés dans le tableau III.1. La constante de réseau trouvée du composé binaire AlSb telle que 6.168 \AA est en bon accord avec la valeur expérimentale de 6.1355 \AA [17, 18] et la valeur théorique de 1.1669 [12] trouvée par la même approximation GGA-WC [5]. Egalement, notre paramètre de réseau de AlSb est meilleur par rapport aux valeurs théoriques de $6,228 \text{ \AA}$ [13] et de 6.188 \AA [14] trouvées respectivement par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [19] et l'approche du fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [20, 21]. Ceci est dû à la meilleure performance de l'approximation GGA-WC pour l'optimisation des propriétés structurales [5, 22-25]. Pour le module de compressibilité, notre calcul est consistant avec les résultats théoriques [12] et expérimentaux [18]. Nous remarquons aussi que nos calculs des paramètres des réseaux et les modules de compressibilité de $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25$ et 0.5 , et de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , sont bon accord avec les calculs théoriques des références [15] et [16], trouvés respectivement par l'approximation de la densité de spin locale (LDA) [26] et l'approximation GGA-PBE [19] avec des petites écarts dû au type du potentiel d'échange et corrélation utilisé dans chaque approximation.

Tableau III -1 :

Paramètres d'équilibre a , B , et B' des matériaux AlSb, et de $Al_{1-x}V_xSb$, $Al_{1-x}Cr_xSb$ et $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75)

Composé	Concentration	a (Å)	B (GPa)	B'
$Al_{1-x}V_xSb$	0	6.168	53.61	4.59
	0.25	6.166	54.19	4.24
	0.5	6.156	55.42	4.46
	0.75	6.129	56.83	4.83
$Al_{1-x}Cr_xSb$	0.25	6.152	54.08	4.04
	0.5	6.122	56.04	3.23
	0.75	6.083	58.10	3.05
$Al_{1-x}Mn_xSb$	0.25	6.148	55.29	4.45
	0.5	6.101	57.01	3.76
	0.75	6.049	59.07	3.25
Autres calculs				
AlSb	0	6.1669 [12]	54.4116 [12] 55.1 [18]	4.1091 [12]
		6.228 [13]		
		6.188 [14]		
		6.1355 [17, 18]		
$Al_{1-x}Cr_xSb$	0.25	6.075 [15]	57.79 [15]	5.12 [15]
	0.5	6.043 [15]	58.09 [15]	5.08 [15]
$Al_{1-x}Mn_xSb$	0.25	6.383 [16]		
	0.5	6.367 [16]		
	0.75	6.351 [16]		

Pour les composés ternaires dopés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn), le paramètre de maille diminue de V vers Mn à mesure que la concentration (x) de l'atome (M) augmente, ceci est dû au fait que le rayon ionique de métal de transition (M) est petit par rapport à celui de l'atome d'aluminium (Al). Par conséquent, le module de compressibilité augmente (de V vers Mn). Il augmente due à la diminution du paramètre de réseau en fonction de l'augmentation de la concentration de l'atome de transition ($M = V, Cr$ et Mn). Cela indique que le semiconducteur AlSb est facilement compressible par rapport aux systèmes dopés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn).

En effet, nos calculs des paramètres structuraux a et B du matériau binaire AlSb l'approximation GGA-WC sont en bon accord avec les récents calculs théoriques [12]. Egalement la bonne consistance avec les résultats expérimentaux [17, 18].

III.3 Propriétés électroniques des matériaux AlSb et $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn) :

III.3.1 Structures des bandes :

Nous avons utilisé les constantes des réseaux théoriques calculées pour déterminer les structures électroniques du semiconducteur AlSb et les matériaux dopés $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn). Les structures de bandes en spin polarisé de AlSb, $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}$ sont montrées par les figures III.5-14, respectivement.

La figure III.5 montre que les spins majoritaires et les spins minoritaires de AlSb ont des structures de bande similaires avec une bande interdite au niveau de Fermi, confirmant le caractère semiconductrice de ce matériau. C. Alibert et al. [27] ont trouvé par étude expérimentale que le semiconducteur AlSb a des gaps direct ($E^{\Gamma\Gamma}$) et indirect ($E^{\Gamma X}$) de 2.300 et 1.615 eV, respectivement. Récemment, S. Das et al. [28] ont prouvé expérimentalement que les gaps du AlSb variaient entre 1,56 eV et 1,66 eV pour les transitions indirectes et entre 2,11 et 2,27 eV pour les transitions directes. Les gaps Nous avons trouvé que le semiconducteur AlSb possède des gaps indirect et direct de 1,25 eV et 1,45 eV, respectivement (voir le tableau III.2). Le gap indirect obtenu de 1,25 eV de AlSb est en bon accord avec le récent calcul théorique [12] avec la même approximation GGA-WC [5], la différence entre eux ne dépasse pas 2 %.

Pour les matériaux dopés $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn), les figures III.6-14 montrent que les spins majoritaires sont métalliques, tandis que les spins minoritaires sont semiconducteurs. La nature métallique des spins majoritaires résultent des états 3d (V) partiellement occupés qui dominent le niveau de Fermi (E_F). Par contre, les bandes des spins minoritaires révèlent une bande interdite directe qui sépare le maximum des bandes de valence

(MBV) et le minimum des bandes de conduction (MBC). Par conséquent, les composés $Al_{1-x}M_xSb$ sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100 %.

Tableau III.2 :

Les calculs des énergies des gaps direct et indirect de AlSb et des gaps demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et demi-métallique (G_{DM}) des spins minoritaires de $Al_{1-x}V_xSb$, $Al_{1-x}Cr_xSb$ et $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

Composé	Concentration	$G_{DMF}(eV)$	$G_{DM}(eV)$	$E^{\Gamma\Gamma}$	$E^{\Gamma X}$
AlSb				1.45	1.25
$Al_{1-x}V_xSb$	0.25	1.266	0.555		
	0.5	1.153	0.332		
	0.75	1.240	0.353		
$Al_{1-x}Cr_xSb$	0.25	1.228	0.562		
	0.5	1.123	0.536		
	0.75	1.320	0.385		
$Al_{1-x}Mn_xSb$	0.25	1.048	0.512		
	0.5	1.016	0.164		
	0.75	1.263	0.011		
Autres calculs					
AlSb				2.30 [27]	1.258 [12] 1.615 [27]
$Al_{1-x}Cr_xSb$	0.25	1.1 [15]			
	0.5	1.0 [15]			

Les bandes des spins minoritaires $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) sont caractérisées par deux types de gaps; les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (DMF) et les gaps demi-métalliques (DM). Les calculs des gaps DMF et MF de $Al_{1-x}M_xSb$ des spins minoritaires sont donnés dans le tableau III.2. Les figures III.6-14 des spins minoritaires montrent que les MBV et MBC sont situés au point de haut symétrie Γ , qui signifie que les bandes des spins minoritaires des matériaux $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) pour toutes les concentrations ont des gaps DMF directs.

Le gap DM est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires (*minoritaires*) par rapport au niveau de Fermi, et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des bandes de valence des spins majoritaires (*minoritaires*) [29, 30]. Le gap DM (flip-gap) détermine l'énergie de la bande interdite minimale pour une excitation de flip de spin nécessaire pour générer un trou ou un électron dans les états des spins minoritaires [31]. Pour chaque matériau dopé $Al_{1-x}M_xSb$, les spins minoritaires révèlent un gap DM situé entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi (0 eV), qui décrit la plus petite énergie (gap) d'une excitation de spin pour générer un électron dans la bande de conduction. Le tableau III.2 montre que les matériaux $Al_{1-x}M_xSb$ à base concentration révèlent des larges gaps DM, qui varient entre 0.512 et 0.562 eV. Donc, les composés $Al_{1-x}M_xSb$ demi-métalliques ferromagnétiques semblent être des candidats potentiels pour des applications de la spintronique.

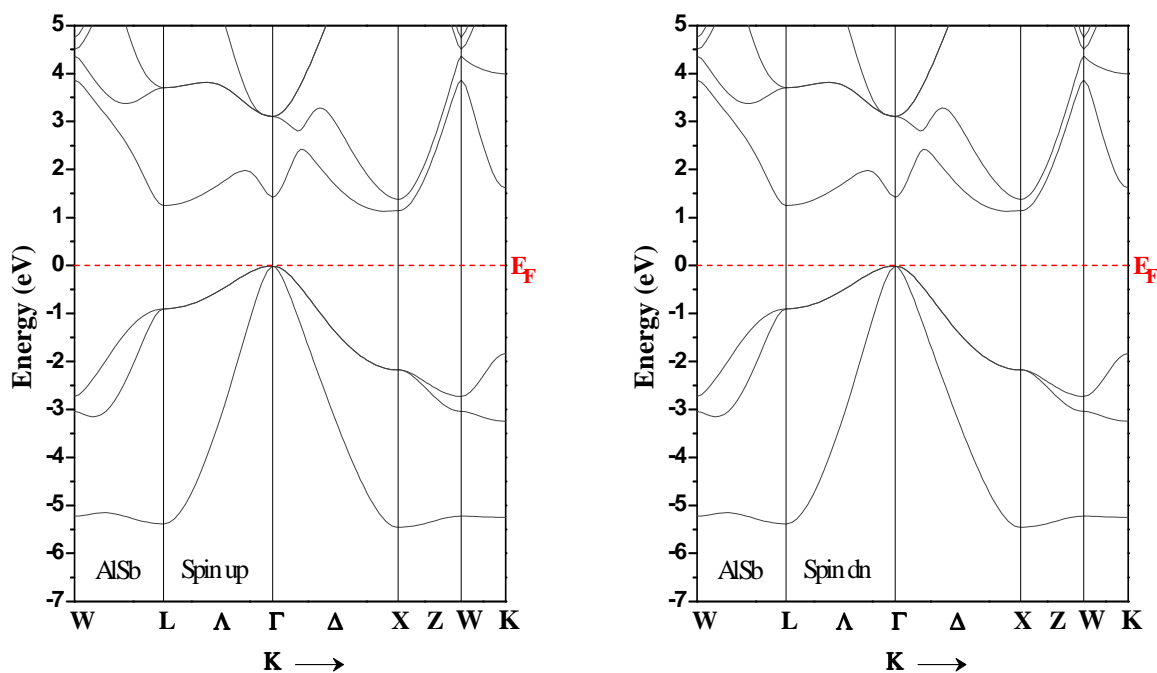


Figure III.5 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de AlSb

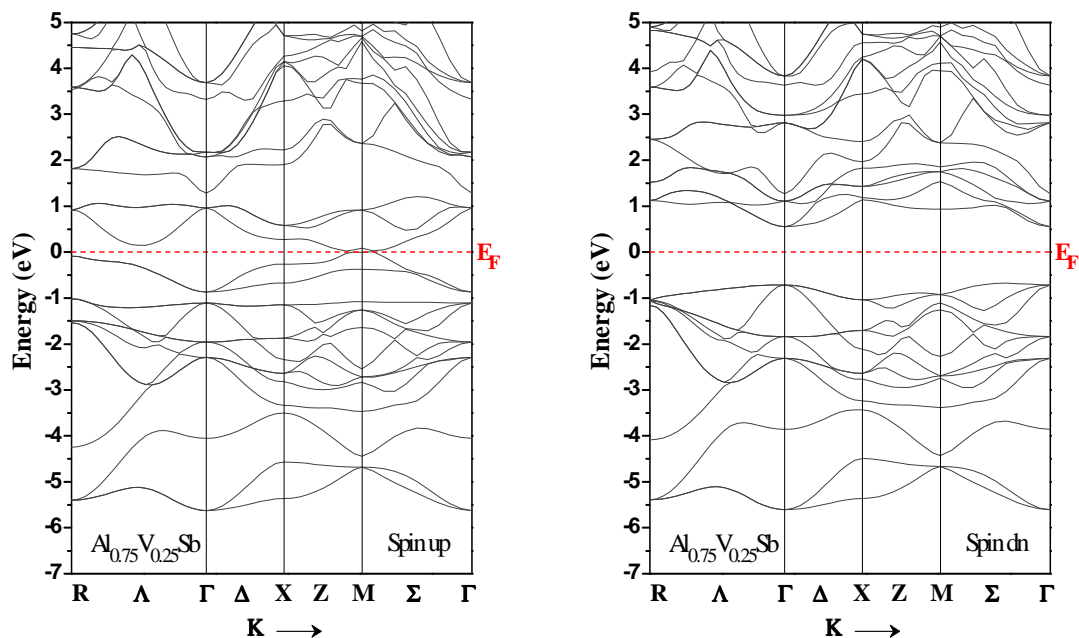


Figure III.6 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$

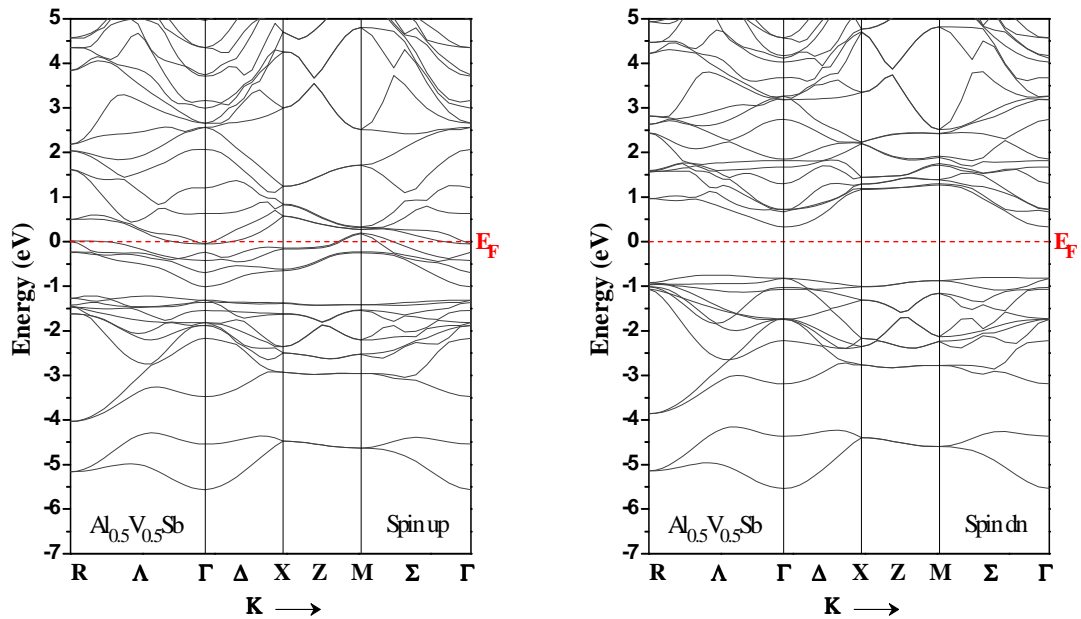


Figure III.7 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$

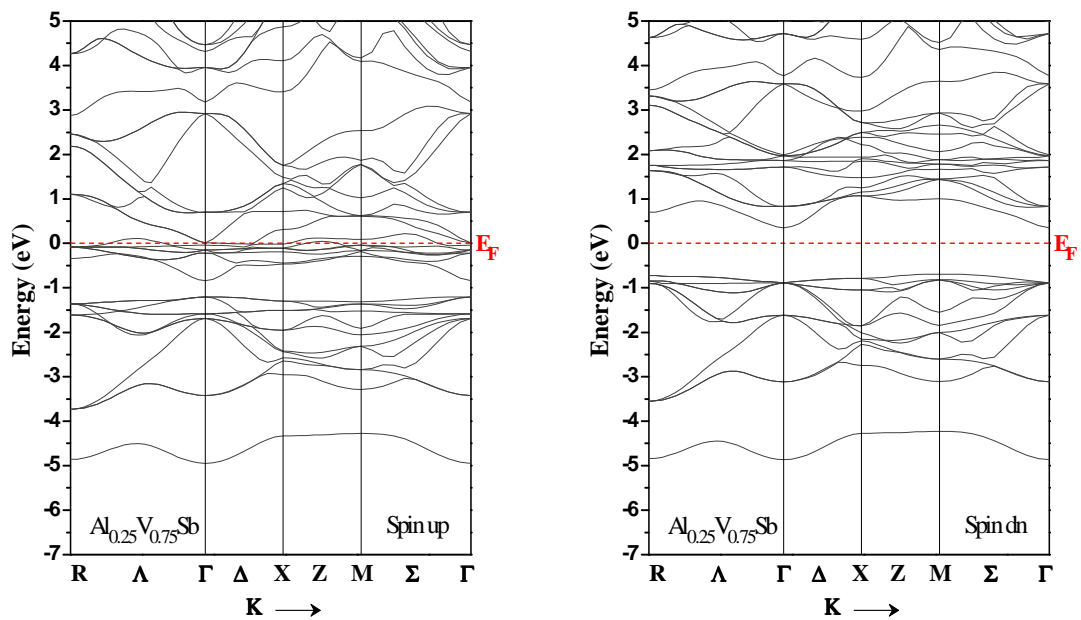


Figure III.8 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$

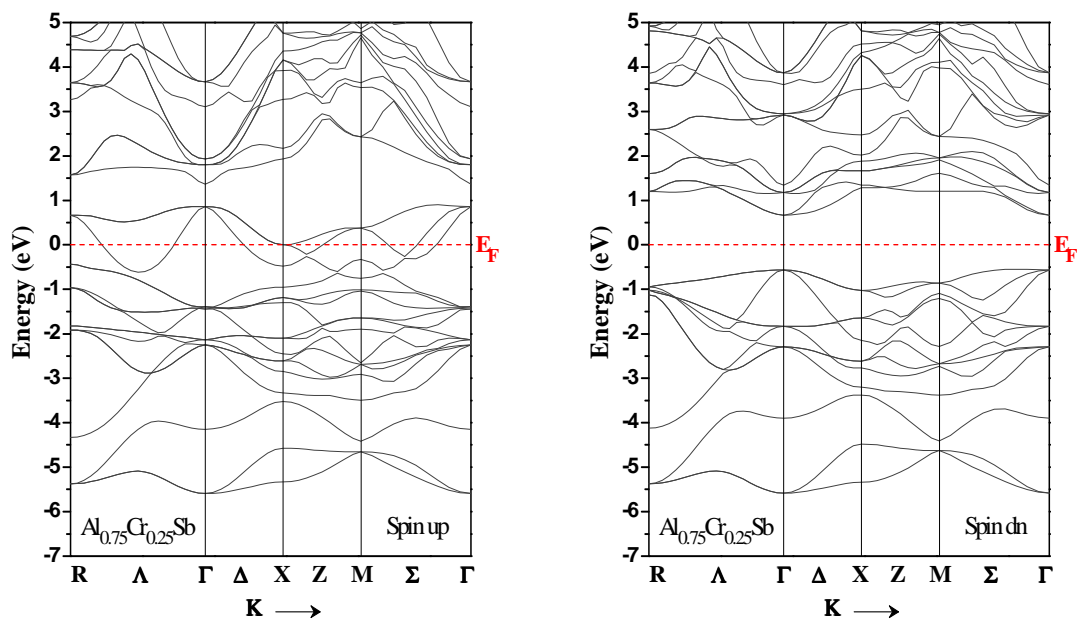


Figure III.9 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$

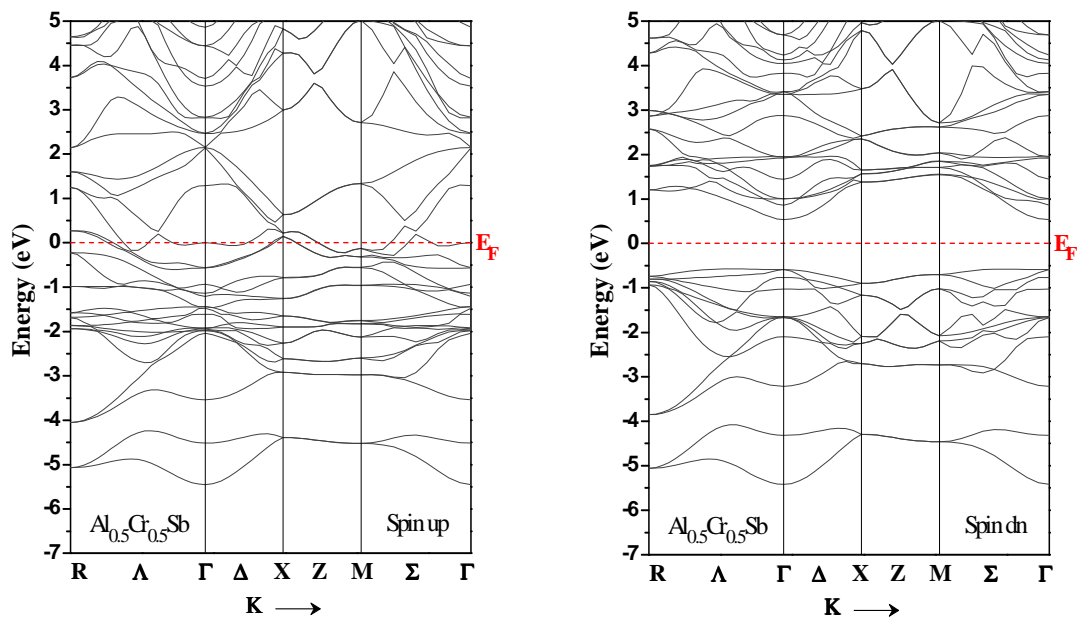


Figure III.10 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$

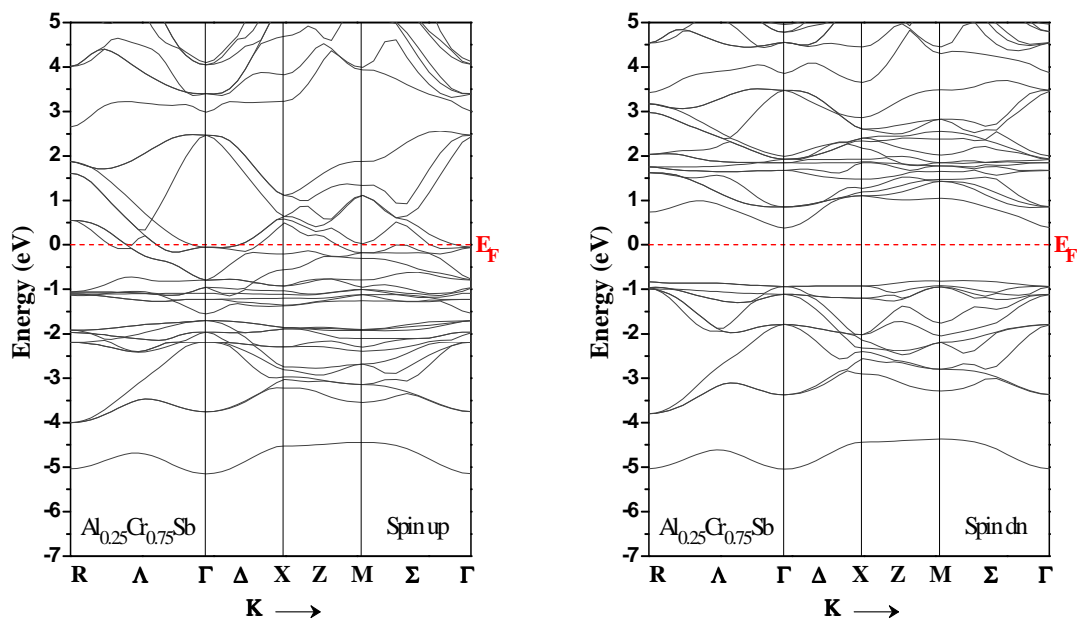


Figure III.11 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$

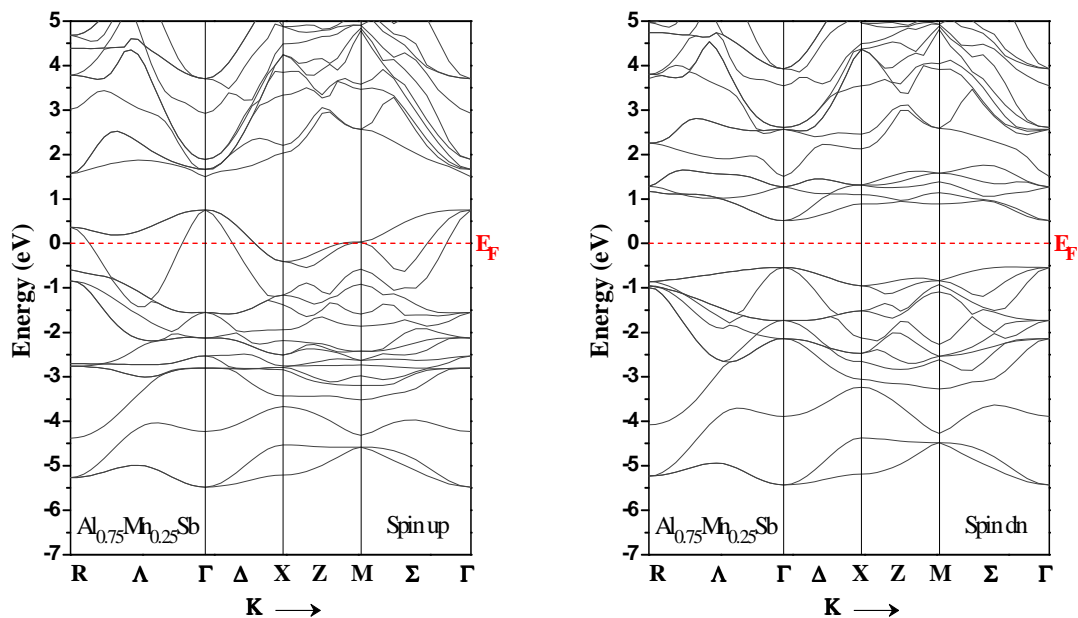


Figure III.12 : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$

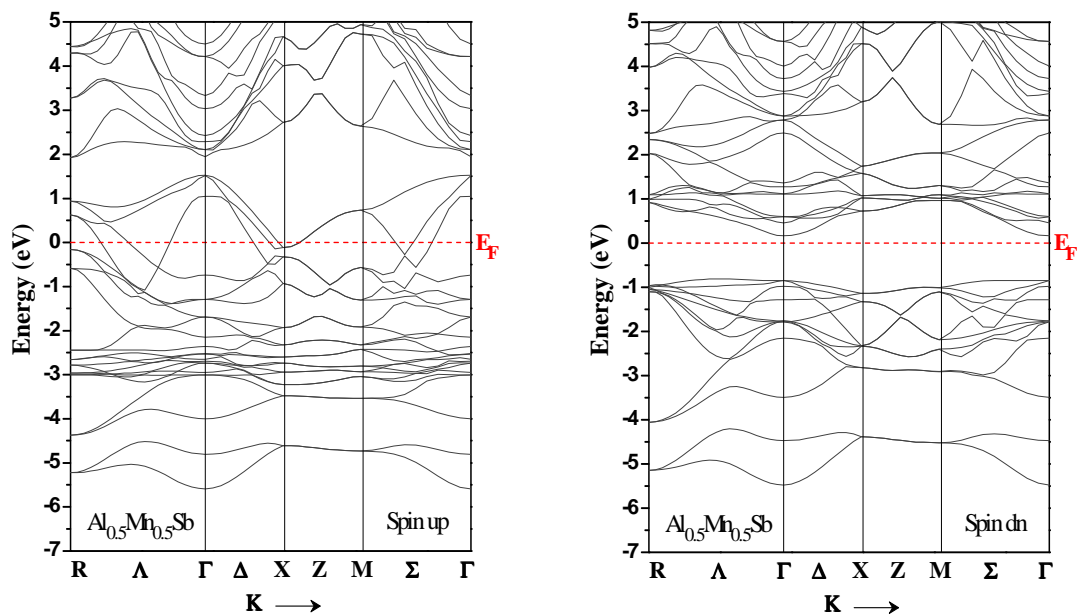


Figure III.13 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}$

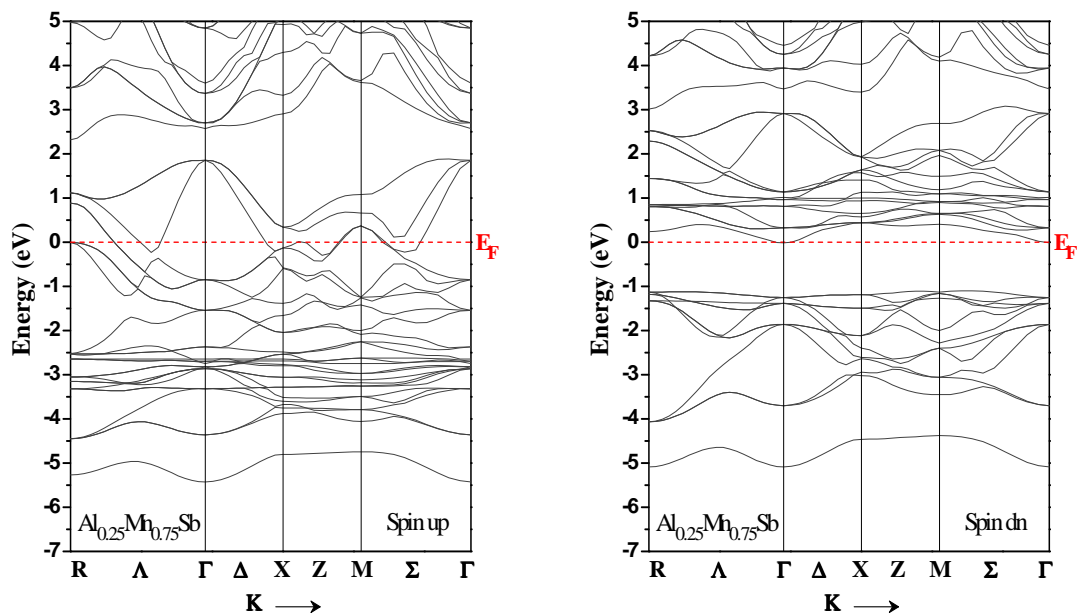


Figure III.14 : Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}$

III.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Les densités d'états totales (T) et partielles (P) en spin polarisé des matériaux $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}$ sont données par les figures III-15-23, respectivement. Ces courbes montrent un comportement demi-métallique similaire, qui résulte de la différence de la contribution des états des spins majoritaires et minoritaires autour du niveau de Fermi (E_F). Les spins majoritaires se comportent comme un métal et les spins minoritaires montrent une bande interdite. Nous remarquons que la partie supérieure des bandes de valence est formée par les états 3d (M = V, Cr et Mn) partiellement occupés et que le bas des bandes de conduction est dominé par les états 3d (M = V, Cr et Mn) inoccupés. Cependant, les états 3d (M = V, Cr et Mn) se divisent en deux états à cause de l'effet du champ cristallin tétraédrique créé par l'environnement tétraédrique des ions Sb, qui conduit à l'éclatement des états 3d (M = V, Cr et Mn) dégénérés en deux groupes séparés; un doublet des états de basse énergie e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) et un triplet des états de haute énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) symétriques [31]. Les états anti-liants t_{2g} sont totalement vides pour le vanadium (V), mais ils sont partiellement remplis pour le cas du chrome (Cr) et manganèse (Mn), tandis que les états liants e_g sont complètement remplis pour les trois cas de V, Cr et Mn. Les états e_g et t_{2g} sont localisés respectivement au-dessous et au-dessous de E_F , cela confirme que les atomes (V, Cr et Mn) sont situés dans des environnements tétraédriques.

Pour les spins majoritaires, la contribution principale autour du niveau de Fermi est principalement formée par l'hybridation p-d entre les états 3p de l'atome de (Sb) et les états des atomes 3d (V, Cr et Mn), ce qui suggère que le ferromagnétisme est expliqué par le modèle de double échange de Zener [32]. D'autre part, les états 3d (V, Cr et Mn) localisés partiellement occupés se produisent au niveau de Fermi et stabilisent la configuration de l'état

ferromagnétique [33, 34] associée avec le mécanisme d'échange double [35]. Nous concluons que les mécanismes de double échange et d'échange p-d contribuent pour la stabilisation de l'arrangement de d'état ferromagnétique dans les matériaux $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ et Mn).

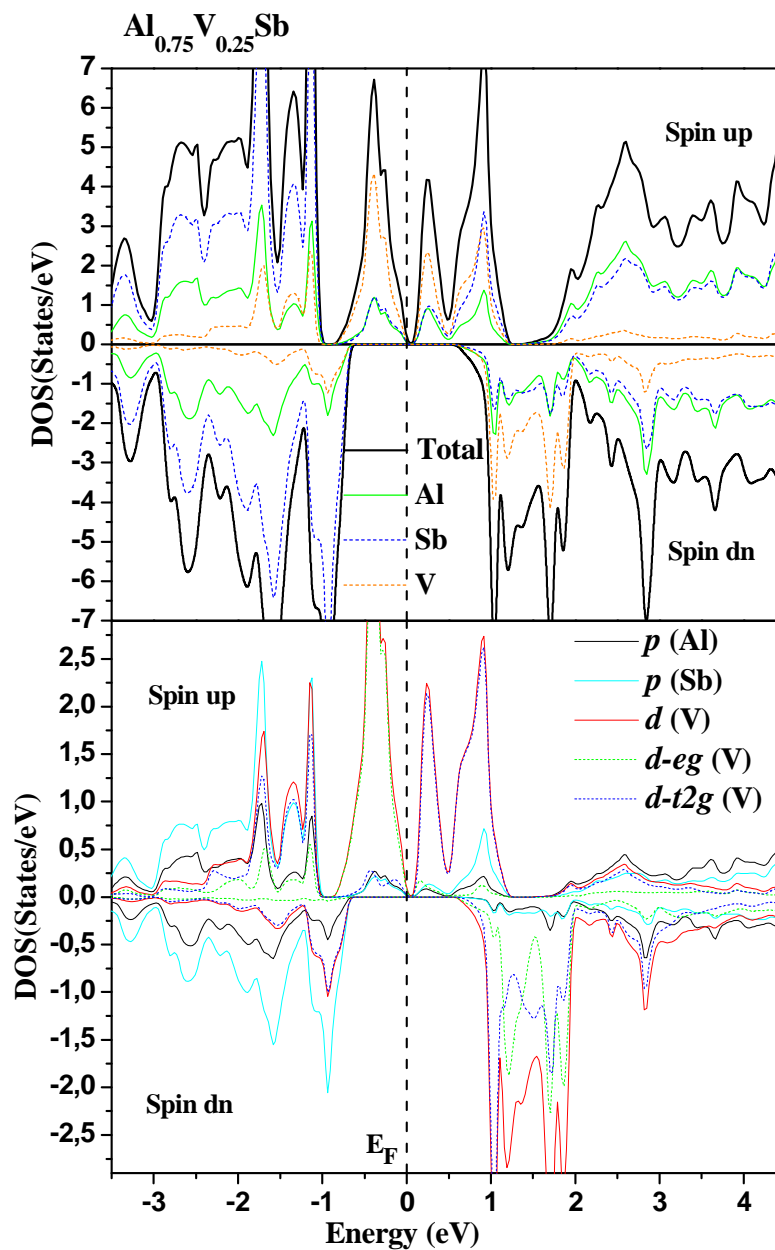


Figure III-15 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$.

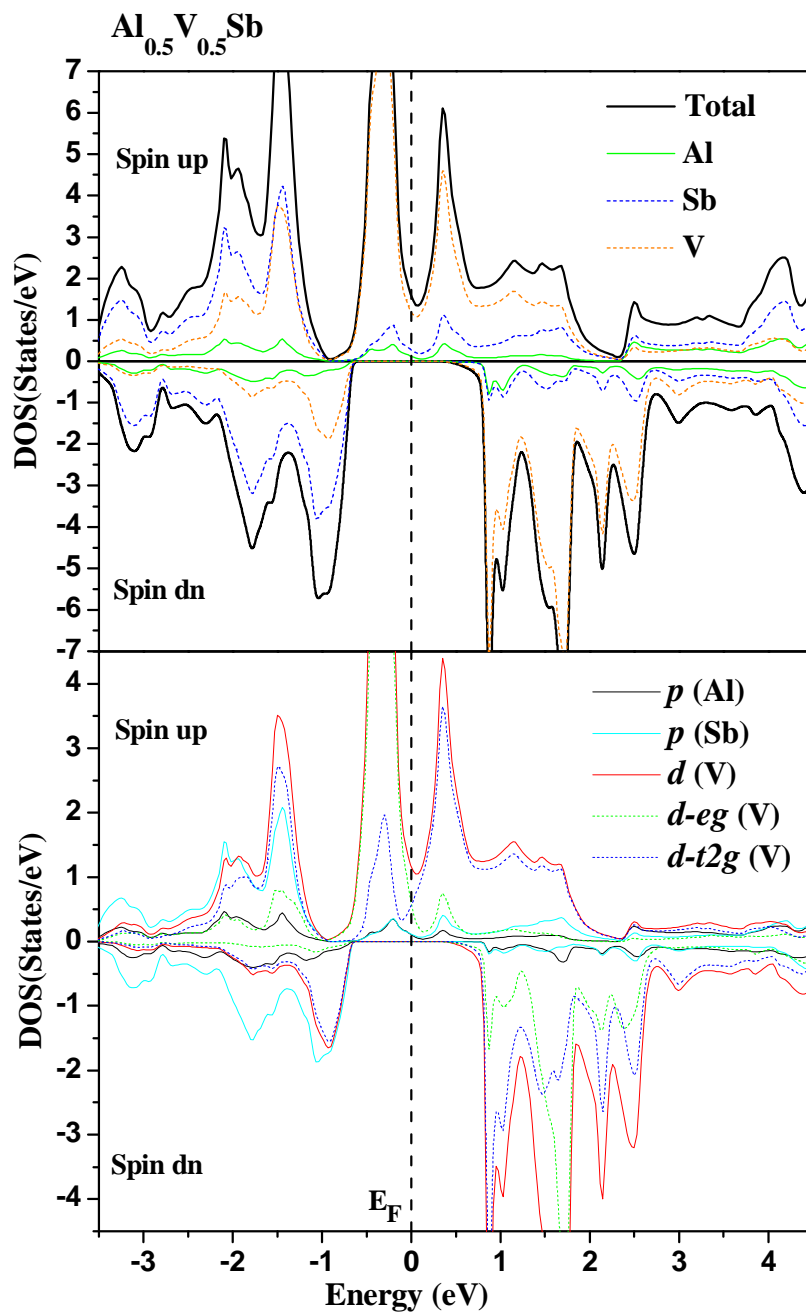


Figure III-16 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$.

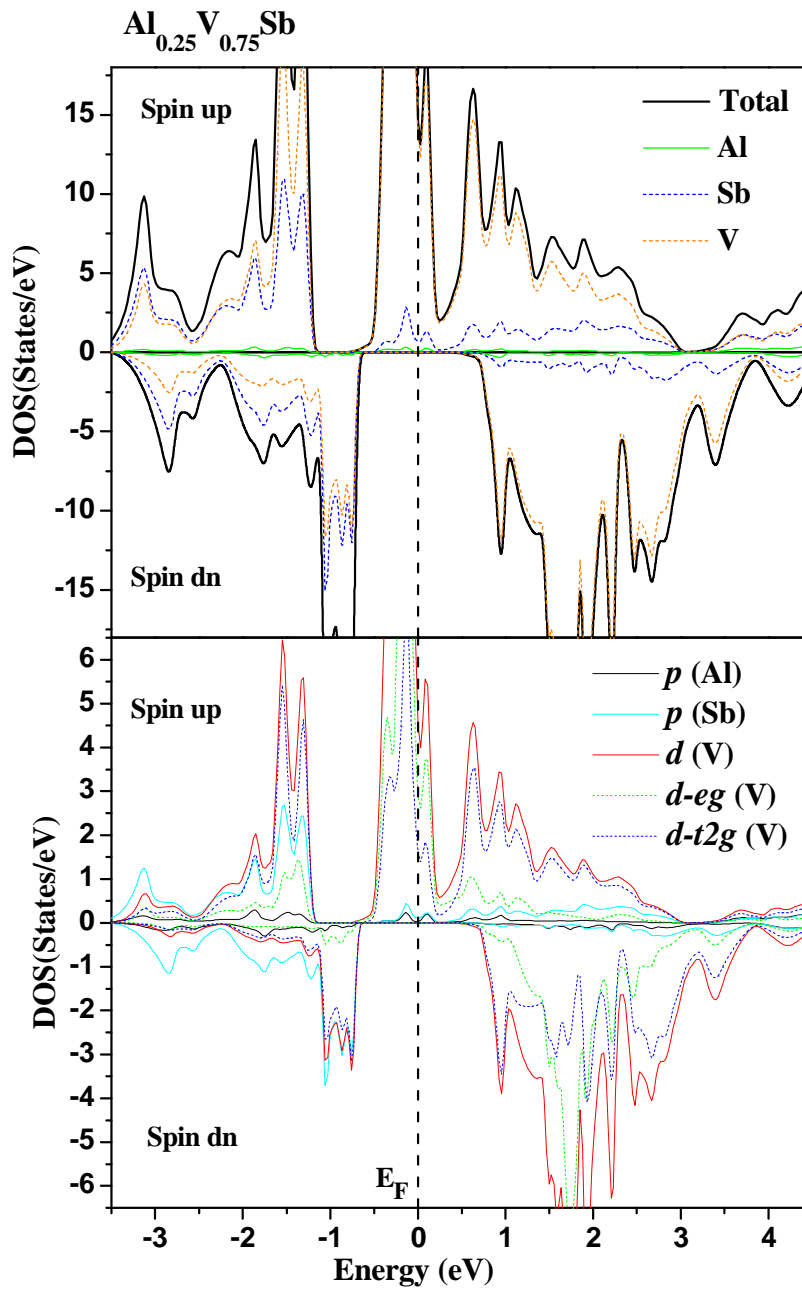


Figure III-17 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$.

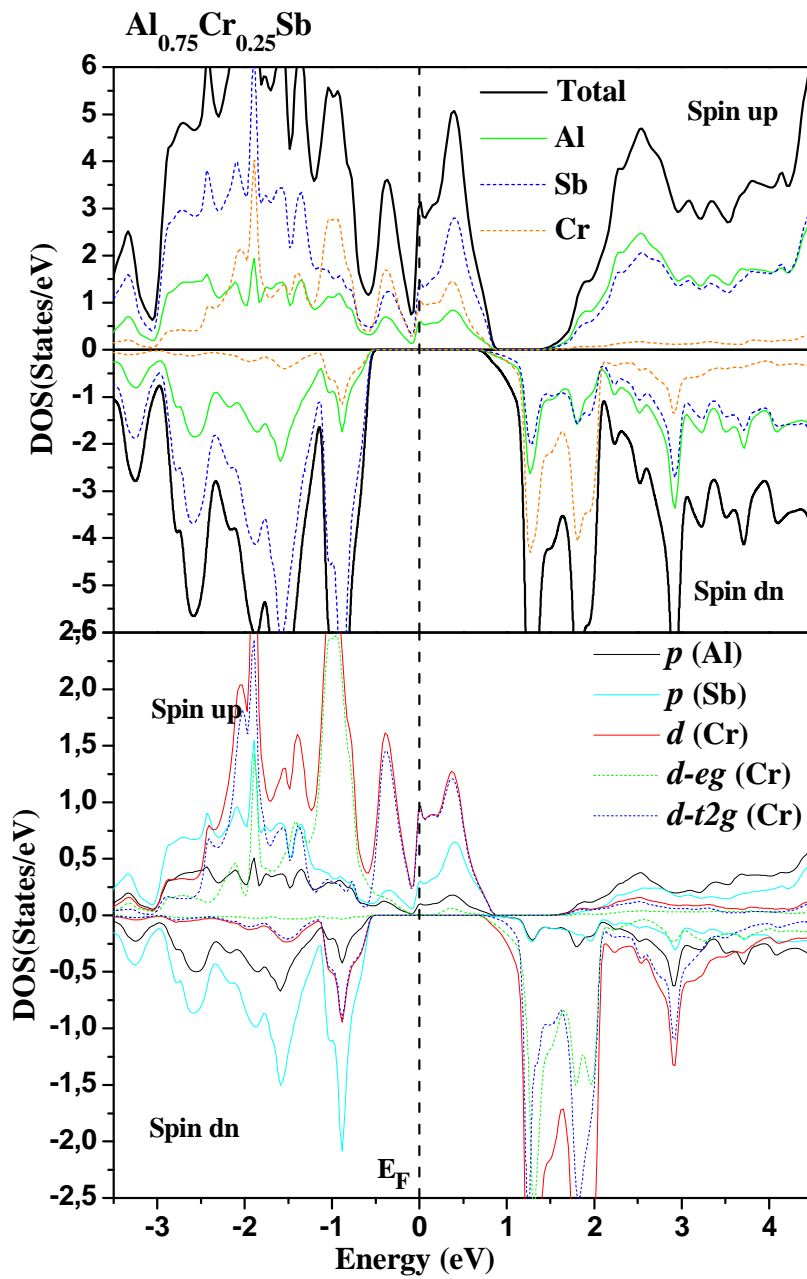


Figure III-18 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}$.

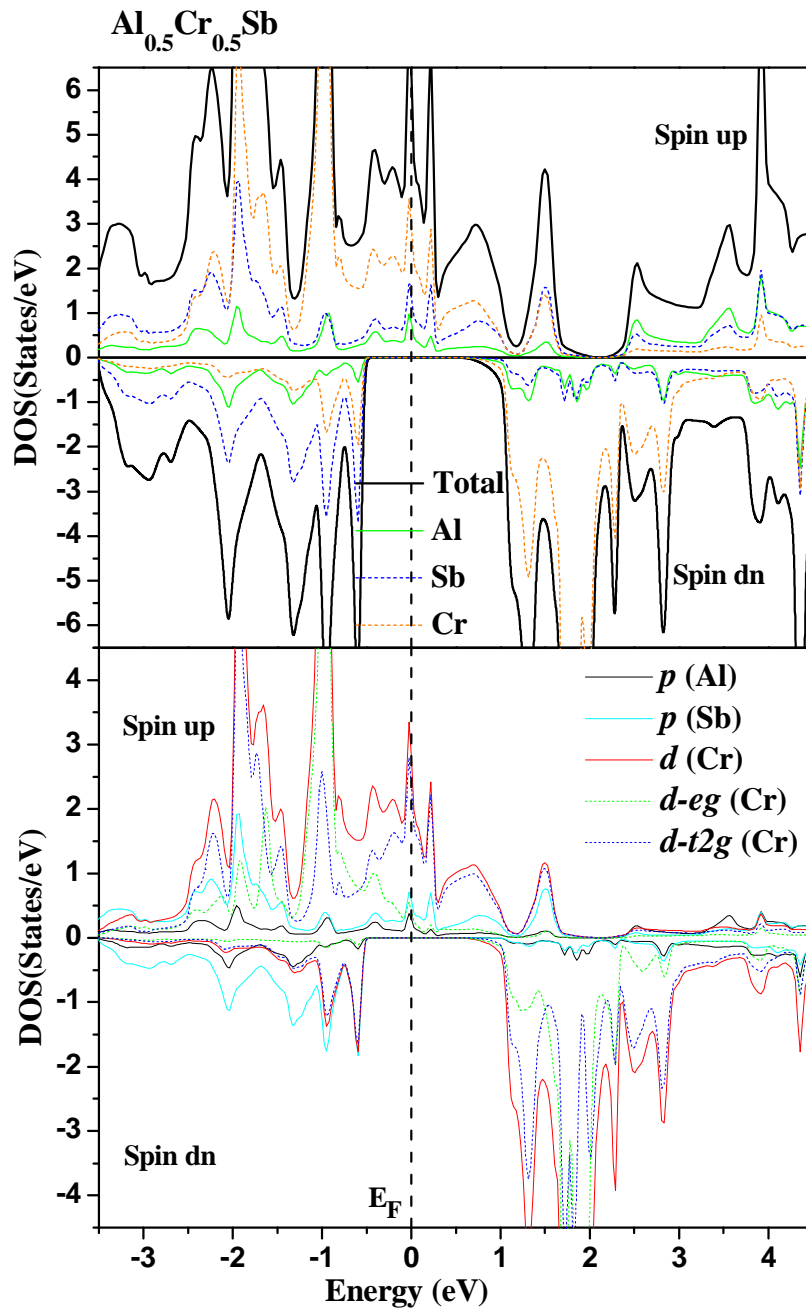


Figure III-19 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}$.

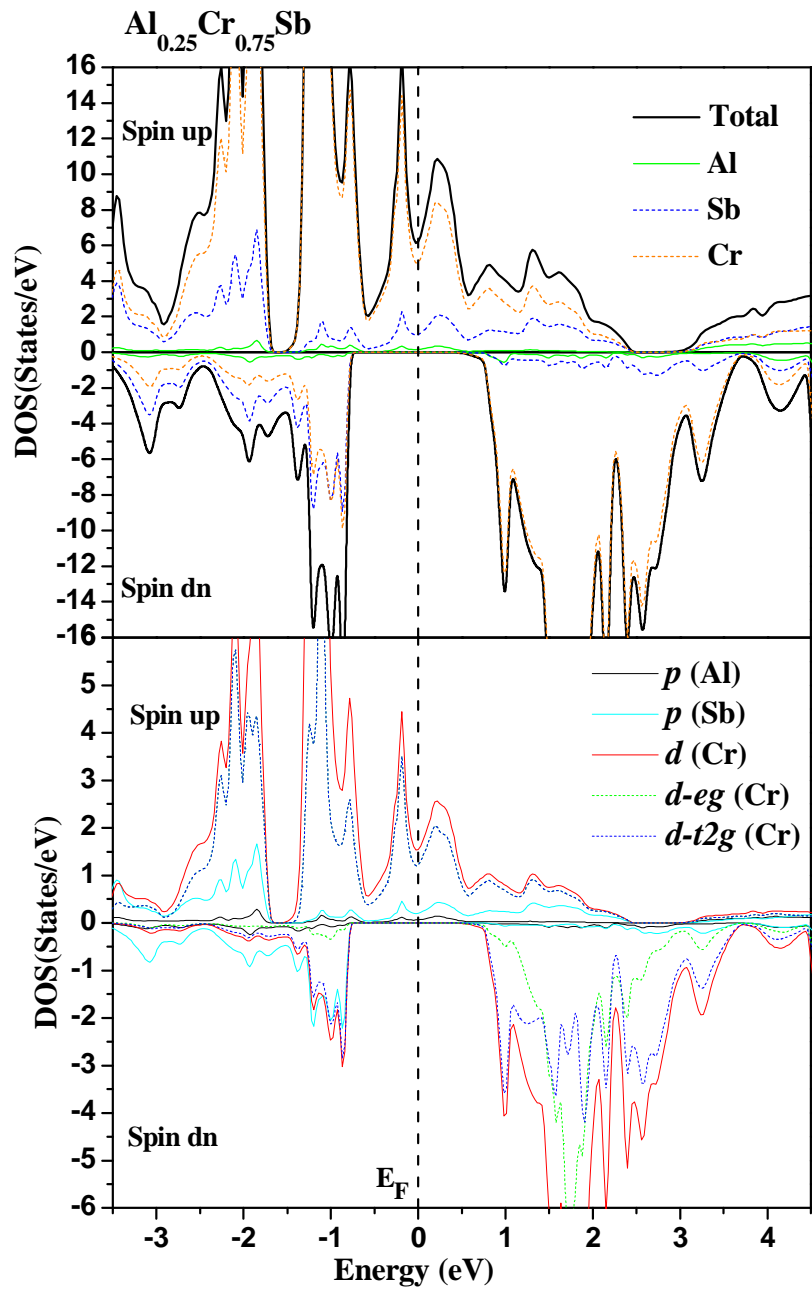


Figure III-20 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Sb}$.

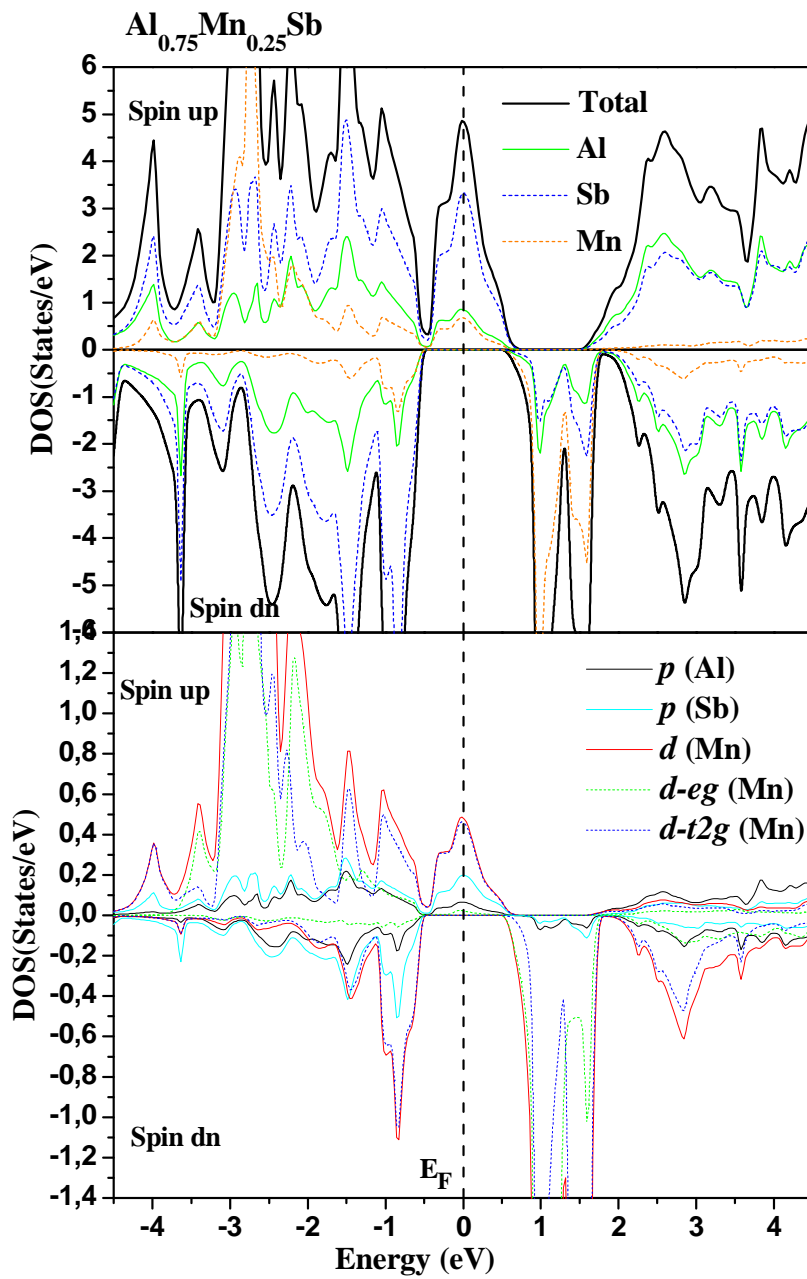


Figure III-21 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}$.

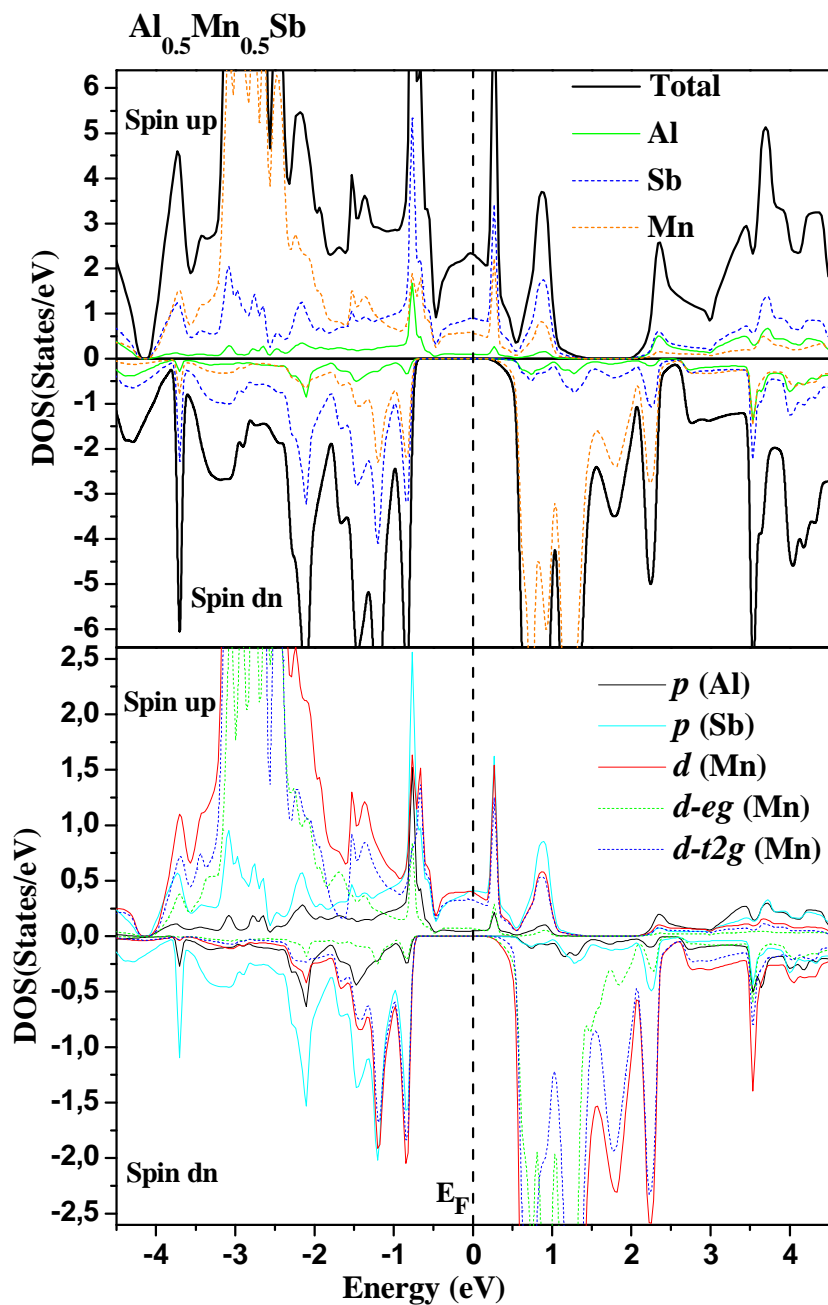


Figure III-22 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}$.

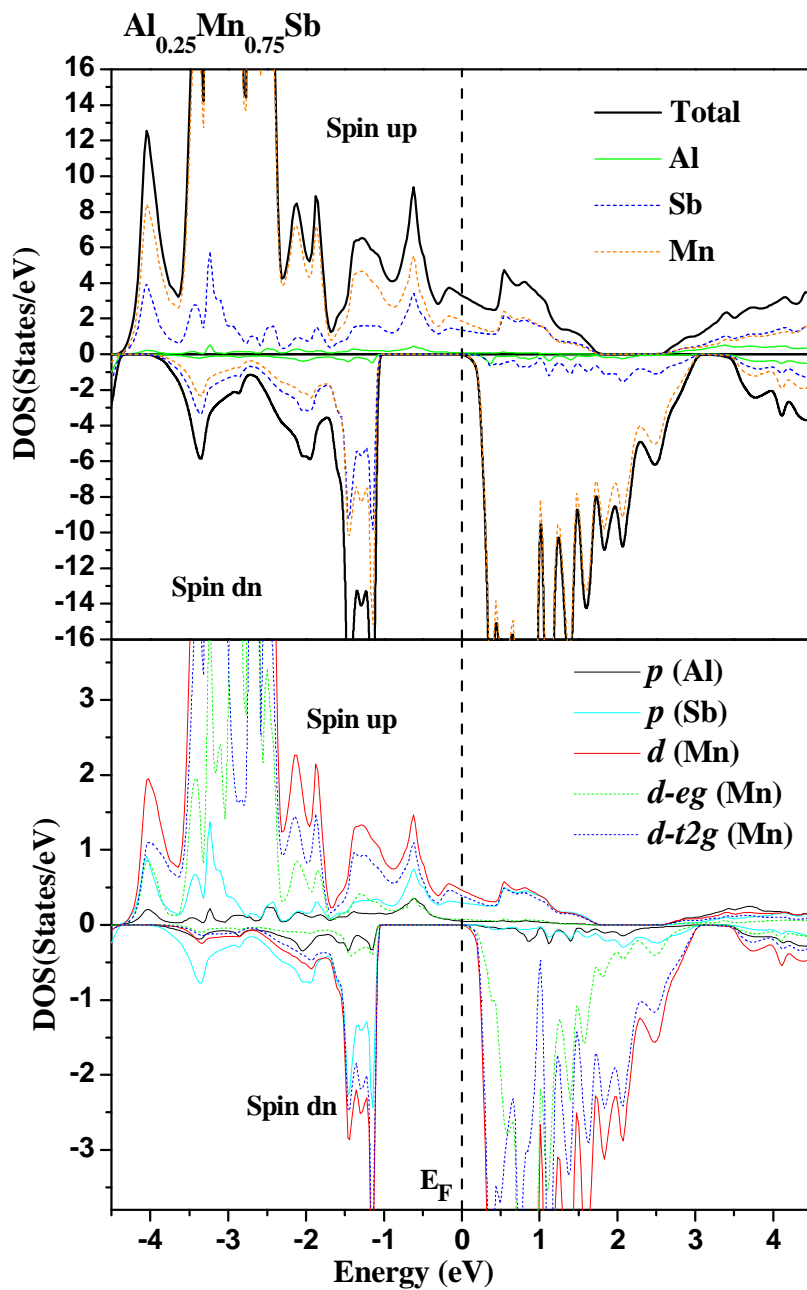


Figure III-23 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}$.

III.4 Moments magnétiques des composés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn):

Dans les composés $Al_{1-x}M_xSb$, les états 3d ($M = V, Cr$ et Mn) des spins majoritaires sont partiellement remplis par deux, trois et quatre électrons non appariés pour les ions magnétiques V, Cr et Mn , respectivement. Cependant, ces électrons génèrent des moments magnétiques totaux de $2 \mu_B$ par atome de V , $3 \mu_B$ par atome de Cr et $4 \mu_B$ par atome de Mn respectivement pour les matériaux dopés de $Al_{1-x}V_xSb$, $Al_{1-x}Cr_xSb$ et $Al_{1-x}Mn_xSb$ (μ_B est le magnéton de Bohr).

Les calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels des atomes V, Cr, Mn, Al et Sb des composés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont représentés dans le tableau III.3. Nos résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques pour les matériaux $Al_{1-x}Cr_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25$ et 0.5) [15] et $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) [16]. Nous remarquons que les contributions principales des moments magnétiques totaux des composés $Al_{1-x}M_xSb$ sont localisées sur les atomes de transition ($M = V, Cr$ et Mn) et à cause de l'interaction d'échange p-d, des petits moments magnétiques locaux sont induits sur les sites non magnétiques de Al et Sb . L'interaction ferromagnétique (antiferromagnétique) résulte de l'arrangement parallèle (antiparallèle) des moments magnétiques dans les systèmes $Al_{1-x}M_xSb$. Cependant, les signes positifs des moments magnétiques des atomes (Al) et ($M = V, Cr$ et Mn), décrivent l'interaction ferromagnétique entre les atomes de Al et M , tandis que l'alignement antiparallèle des moments magnétiques positifs et négatifs respectivement pour les atomes (Al, Mn) et Sb explique l'interaction antiferromagnétique entre les atomes (Al, Mn) et l'atome de Sb .

Tableau III.3 :

Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels pour les matériaux $Al_{1-x}V_xSb$, $Al_{1-x}Cr_xSb$ et $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

Composé	Concentration	Total (μ_B)	V (μ_B)	Al (μ_B)	Sb (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$Al_{1-x}V_xSb$	0.25	2	1.971	0.011	-0.048	0.099
	0.50	2	1.988	0.021	-0.079	0.087
	0.75	2	1.998	0.019	-0.127	0.113
$Al_{1-x}Cr_xSb$	0.25	3	2.997	0.018	-0.052	0.041
	0.50	3	2.897	0.068	-0.055	0.092
	0.75	3	2.889	0.078	-0.061	0.114
$Al_{1-x}Mn_xSb$	0.25	4	3.892	0.025	-0.056	0.141
	0.50	4	3.821	0.053	-0.071	0.201
	0.75	4	3.734	0.082	-0.074	0.264
Autres calculs						
$Al_{1-x}Cr_xSb$ [15]	0.25	3	2.9210	0.0129	-0.0664	0.11317
	0.50	3	2.9496	0.0605	-0.0417	0.12632
$Al_{1-x}Mn_xSb$ [16]	0.25	4	3.89	0.015	-0.070	
	0.50	4	3.88	0.032	-0.126	
	0.75	4	3.89	0.056	-0.173	

III.5 Propriétés optiques des matériaux $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) :

III.5.1 Fonctions diélectriques optiques

La fonction diélectrique complexe dépendante de la fréquence $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ est admise pour définir la réponse optique du milieu à tout photon $E = \hbar\omega$. où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle (dispersive) et imaginaire (absorptive) de $\varepsilon(\omega)$. La partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$ est obtenue à partir des éléments de la matrice de quantité de mouvement [36], et du calcul de la structure électronique

(densités d'états). La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être dérivée de $\varepsilon_2(\omega)$, en utilisant les transformations de Kramers-Kronig [37]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est exprimée comme suit :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{K,V,C} |\varphi_K^C| |uxr| |\varphi_K^V|^2 \delta(E_K^C - E_K^V - \hbar\omega) \dots \dots \dots (III .4)$$

où e est la charge électrique, Ω est le volume cellulaire unitaire, u est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, ω est la fréquence de la lumière, φ_K^C et φ_K^V sont les fonctions d'onde de la conduction et bandes de valence, respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique peut être évaluée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig est donnée par:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots (III .5)$$

La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul de fonctions optiques importantes telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, la fonction d'énergie de perte $L(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ [38-40].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]^{1/2} \dots \dots \dots (III .6)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2} \dots \dots \dots (III .7)$$

La conductivité et la constante diélectrique sont liées entre elles par la relation :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega} \right) \sigma(\omega) \dots \dots \dots (III .8)$$

Selon la théorie de l'électron libre classique de Drude [41], $\sigma(\omega)$ est donnée par la relation :

$$\sigma(\omega) = \frac{N_c e^2}{m_{eff}} \frac{\omega'}{\omega^2 + \omega'^2} \dots \dots \dots (III. 9)$$

La réflectivité est calculée à partir de la relation suivante:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right| \dots \dots \dots (III. 10)$$

III.5.2 Propriétés optiques de Al_{1-x}V_xSb :

La figure III.24 montre la partie réelle de la fonction diélectrique pour Al_{1-x}V_xSb pour toutes les concentrations (x). Il est évident que la limite de fréquence zéro ε₁(0) est une grandeur essentielle, qui représente la réponse diélectrique au champ électrique statique. Les constantes diélectriques statiques des alliages Al_{1-x}V_xSb aux compositions du vanadium (V) considérées (x = 0, 0.25, 0.50 et 0.75) sont respectivement 56.89, 137.66, 19.66 et 299.44. La figure III.24 expose de nouveau les pics principaux placés à 1.29 eV, 1.07 eV et 1.12 eV comparables à x = 0, 0.25, 0.50 et 0.75, respectivement.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique des alliages Al_{1-x}V_xSb de concentration différente (x) est illustrée par la figure III.25. Nos investigations de la partie imaginaire de la trajectoire de la fonction diélectrique montrent que le premier point critique de la fonction diélectrique à x = 0, 0.25 et 0.50 existent environ 0,966 eV, 0,50 eV et 1,02 eV, respectivement. Avec l'énergie croissante, nous remarquons que la fonction diélectrique ε₂(ω) affiche un maximum essentiel situé à 1.42 eV, 1.18 eV, 1.40 et 0.15 eV pour x = 0, 0.25, 0.50 et 0.75, respectivement.

Sur les figures III.26 et III.27, nous montrons l'indice de réfraction n(ω) et le coefficient d'extinction k(ω) de Al_{1-x}V_xSb avec une composition différente (x) à la constante du réseau d'équilibre a été calculée en utilisant la méthode GGA-WC. A partir de la figure III.26, nous pouvons détecter que l'indice de réfraction statique n(0) pour AlSb, Al_{0.75}V_{0.25}Sb, Al_{0.50}V_{0.50}Sb et Al_{0.25}V_{0.75}Sb est

de 7.54, 11.73 , 4.43 et 15.40, respectivement. $n(\omega)$ présente un maximum crucial situé à 1.34 eV, 1.07 eV et 1.12 eV pour $x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75 , respectivement.

La conductivité optique est une autre quantité dépendant des transitions interbandes et intrabandes. La figure III.28 montre la conductivité optique $\sigma(\omega)$ de $Al_{1-x}V_xSb$ pour différentes concentrations (x), un pic aigu est visible pour chaque composition de vanadium (V) située à 1.45 eV et 1.18 eV, pour AlSb et $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, respectivement.

Le coefficient de réflectivité pour $Al_{1-x}V_xSb$ est représenté sur la figure III.29. Les pics d'importance de la réflectivité sont produits à partir des transitions interbandes. Dans les très basses énergies, la réflectivité est d'environ 58.65%, 71.05%, 39.94% et 77.75% pour AlSb, $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.50}V_{0.50}Sb$ et $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$ respectivement. La réflectivité atteint un pic autour de 83.47%, 88.89%, 58.27% et 46.03% pour AlSb, $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.50}V_{0.50}Sb$ et $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$ à l'énergie de 1.75 eV, 2.21 eV, 8.61 eV et 7.66 eV respectivement, aussi, il est montré qu'après 20 eV la réflectivité diminue considérablement et tend vers zéro.

III.5.3 Propriétés optiques de $Al_{1-x}Cr_xSb$:

La figure III.30 et la figure III.31 montrent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique respectivement pour $Al_{1-x}Cr_xSb$ pour des concentrations ($x=0.25, 0.50, 0.75$). Les constantes diélectriques statiques des alliages $Al_{1-x}Cr_xSb$ aux compositions du chrome (Cr) ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont respectivement 97.70, 17.30 et 141.35, il est remarquable qu'il y a des pics principaux placés entre 1.07 eV et 1.10 eV pour différentes concentration (x). Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique des alliages $Al_{1-x}Cr_xSb$ pour différente concentration (x) est montrée par la figure III.31. Nous remarquons que la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ affiche un

maximum essentiel situé à 1.40 eV, 1.21 eV, 1.18 pour $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 , respectivement.

Les figures III.32 et III.33, nous montrons l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $Al_{1-x}Cr_xSb$ pour différente composition (x). A partir de la figure III.32, nous pouvons conclure que l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour $Al_{0.25}Cr_{0.75}Sb$, $Al_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ et $Al_{0.75}Cr_{0.25}Sb$, est de 9.88, 4.16 et 11.89, respectivement. $n(\omega)$ présente une crête critique situé à 1.07 eV pour une concentration de 0.25 et 1.10 eV pour les deux concentration $x = 0.50$ et $x=0.75$.

Les figures III.34 et III.35, affichent la conductivité optique et la réflectivité de l'alliage ternaire $Al_{1-x}Cr_xSb$ pour différente composition (x). La conductivité optique présente un pic important pour l'alliage $Al_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ pour énergie de 1.18 eV et un autre pic moins important pour le ternaire $Al_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ pour une valeur d'énergie de 1.42 eV. La réflectivité est une propriété très intéressante dans le domaine optoélectronique d'après la figure III.35 la réflectivité statique $R(0)$ est de 71.37%, 37.50% et 66.62% pour $Al_{0.25}Cr_{0.75}Sb$, $Al_{0.50}Cr_{0.50}Sb$ et $Al_{0.75}Cr_{0.25}Sb$, respectivement. La réflectivité du ternaire $Al_{1-x}Cr_xSb$ pour une concentration de 0.25 est plus importante par rapport au d'autres concentrations, aussi, il est claire qu'après 25 eV la réflectivité diminue considérablement et tend vers zéro pour toutes les concentrations.

III.5.4 Propriétés optiques de $Al_{1-x}Mn_xSb$:

La partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont affichées par la figure III.36 et la figure III.37 pour l'alliage $Al_{1-x}Mn_xSb$ pour des concentrations ($x=0.25, 0.50, 0.75$). Les constantes diélectriques statiques des alliages $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux compositions du manganèse (Mn) ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) sont respectivement 133.65, 13.37 et 114.81, il est distingué qu'il y a deux pics principaux situés environs à 1.11 eV pour une concentration

de $x=0.25$ et $x=0.75$ pour la concentration $x=0.50$ l'amplitude de la partie réelle est faible. Même remarque pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique il existe deux pics très intéressants pour des compositions de $x=0.25$ et $x=0.75$ autour de 1.26 eV et 1.21 eV respectivement pour la concentration $x=0.50$ est négligeable.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $Al_{1-x}Mn_xSb$ pour différentes concentrations (x) sont illustrés dans les figures III.38 et III.39, à partir de la figure III.38, nous pouvons déduire que l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour $Al_{0.25}Mn_{0.75}Sb$, $Al_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ et $Al_{0.75}Mn_{0.25}Sb$, est de 11.56, 3.65 et 10.71, respectivement. Le $n(\omega)$ exhibe un sommet critique autour de 1.13 eV pour les deux concentrations de 0.25 et 0.75 eV pour la composition $x=0.50$ l'indice de réfraction est faible et ne dépasse pas 4.50 pour une énergie de 3.30 eV.

Les figures III.40 et III.41, présentent la conductivité optique et la réflectivité de l'alliage binaire AlSb dopé par le manganèse (Mn) pour différentes compositions (x). La conductivité optique présente deux pics importants pour l'alliage $Al_{0.25}Mn_{0.75}Sb$ et $Al_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ pour une énergie de 1.31 eV et 1.21 eV respectivement, et de conductivité faible pour le ternaire $Al_{0.50}Mn_{0.50}Sb$. La réflectivité d'après la figure III.41 est importante pour les deux alliages $Al_{0.25}Cr_{0.75}Sb$ et $Al_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ et la réflectivité statique $R(0)$ est près de 70 % pour ces deux derniers, et de 32.54 % pour $Al_{0.50}Mn_{0.50}Sb$ la diminution de la réflectivité est remarquable pour des énergies supérieures à 25 eV.

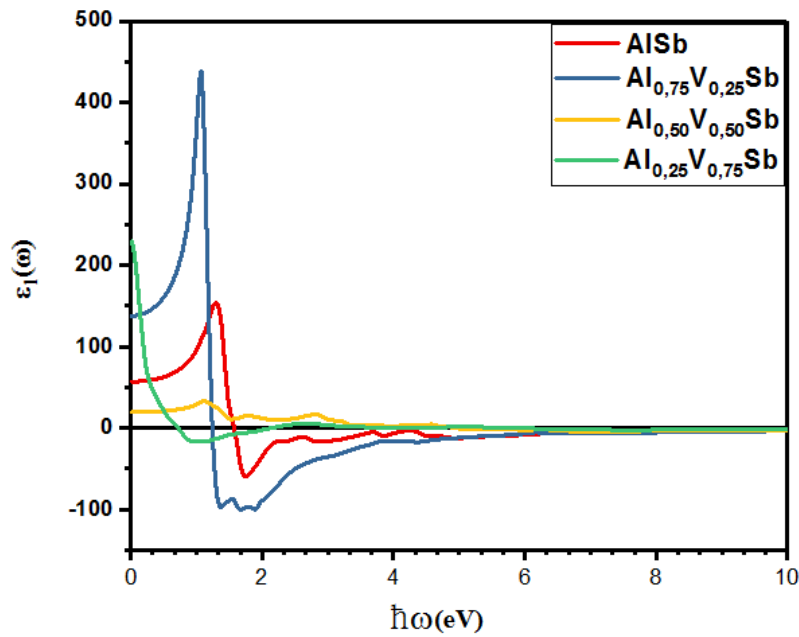


Figure III-24 : La partie réelle de la fonction diélectrique pour $\text{Al}_x\text{V}_{1-x}\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75)

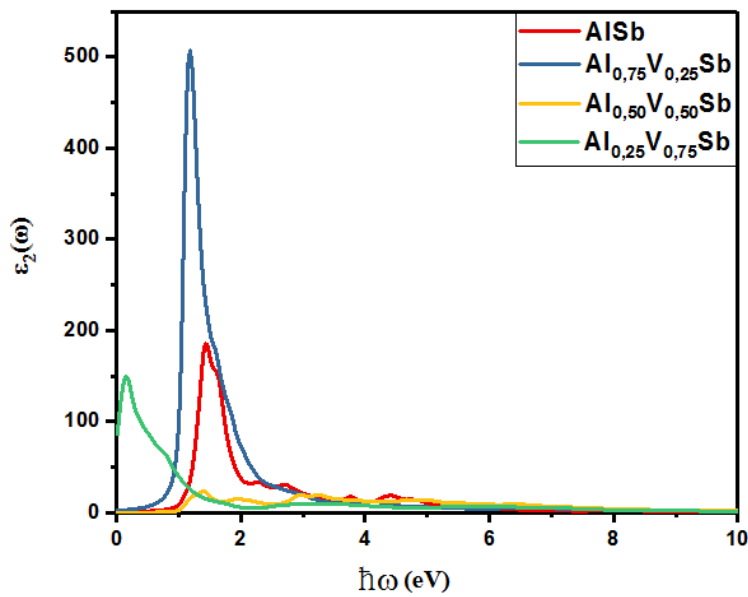


Figure III-25 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

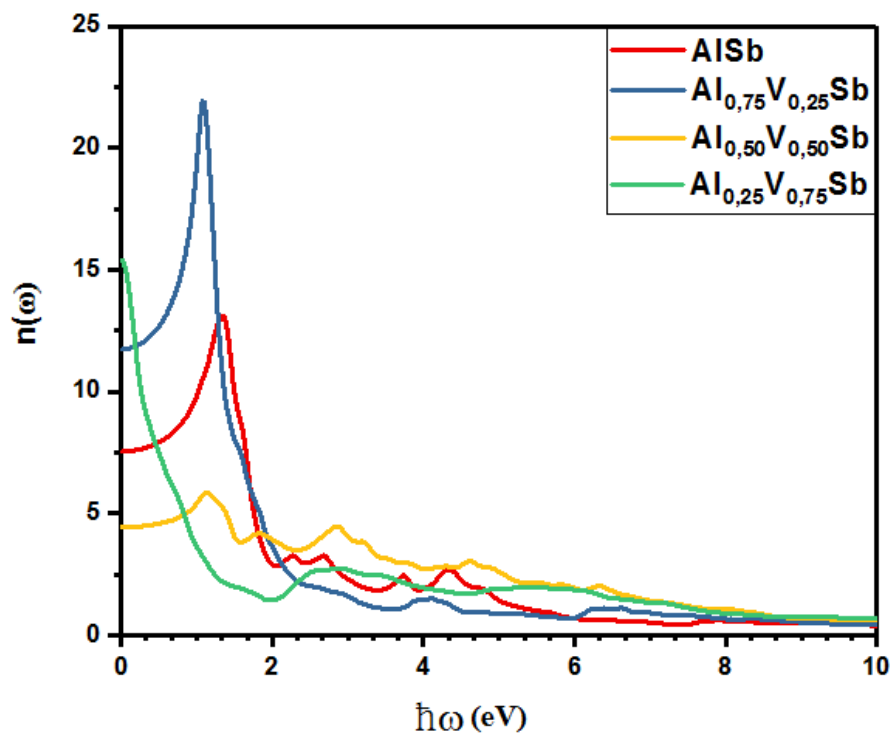


Figure III-26 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ de $Al_{1-x}V_xSb$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

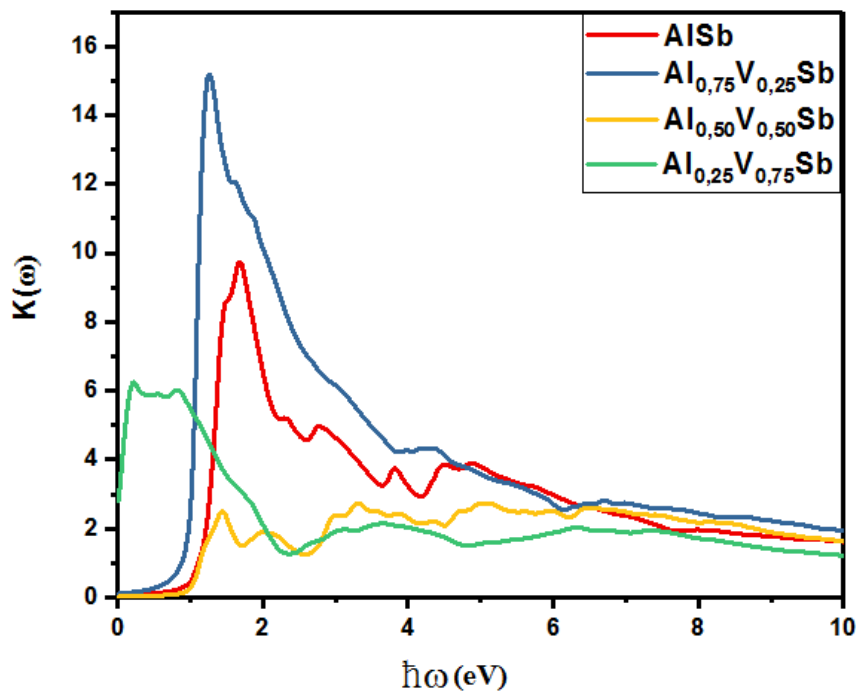


Figure III-27 : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $Al_{1-x}V_xSb$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

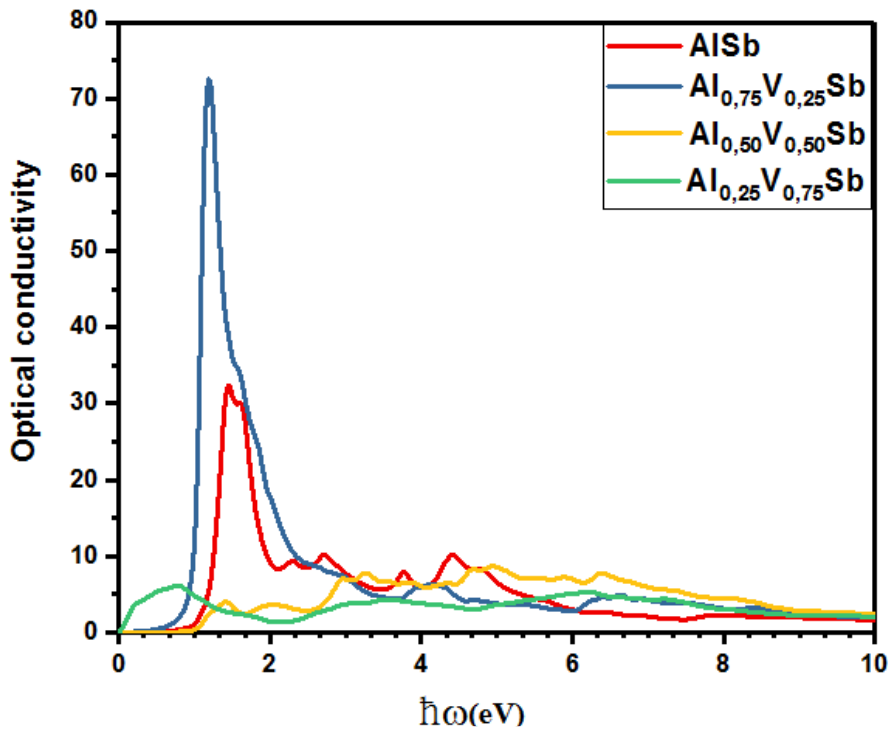


Figure III-28 : La conductivité optique de $Al_{1-x}V_xSb$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

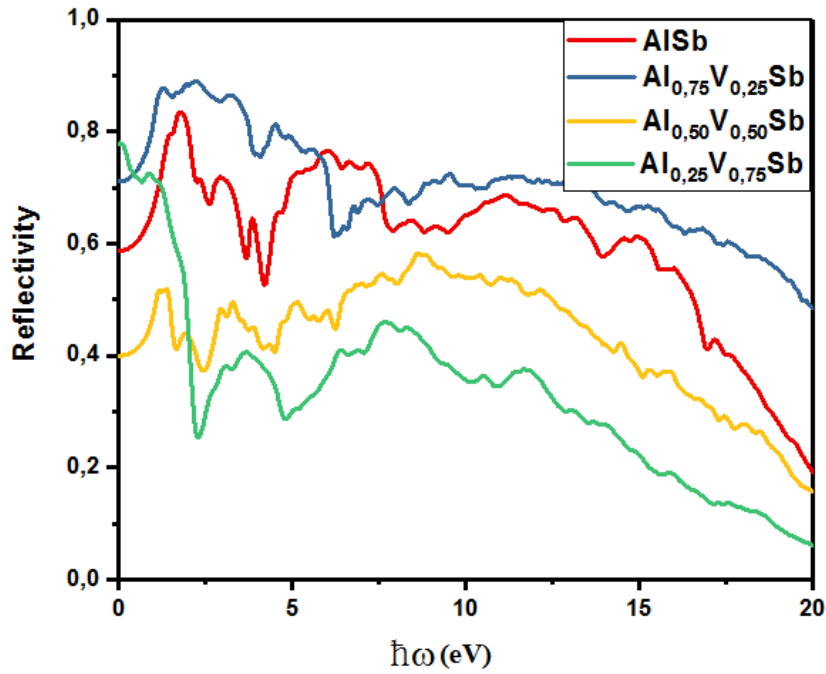


Figure III-29 : Coefficient de réflectivité de $Al_{1-x}V_xSb$ ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75).

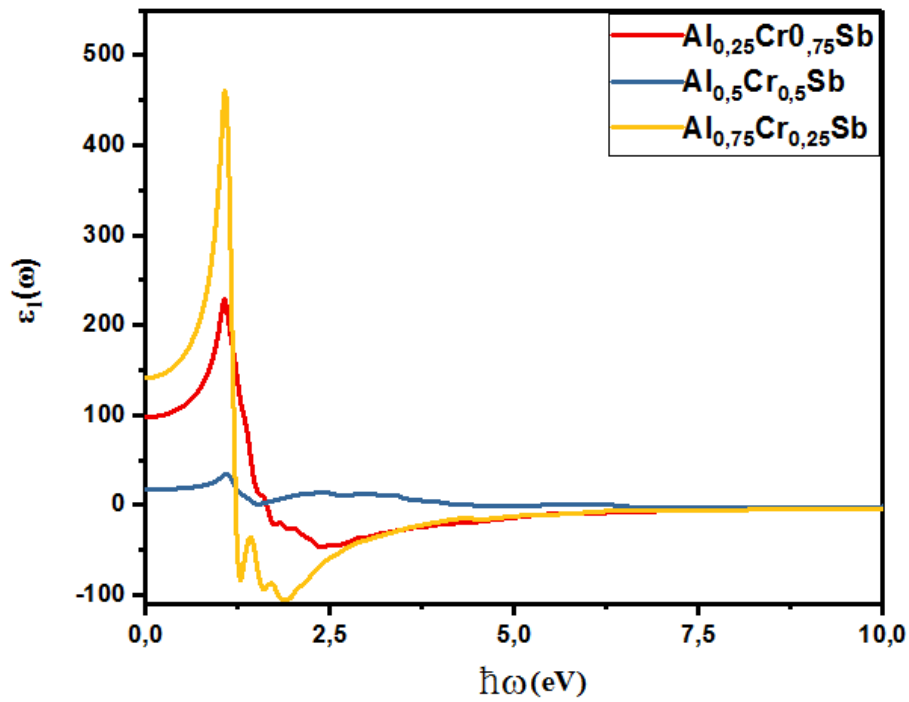


Figure III-30 : La partie réelle de la fonction diélectrique pour $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$)

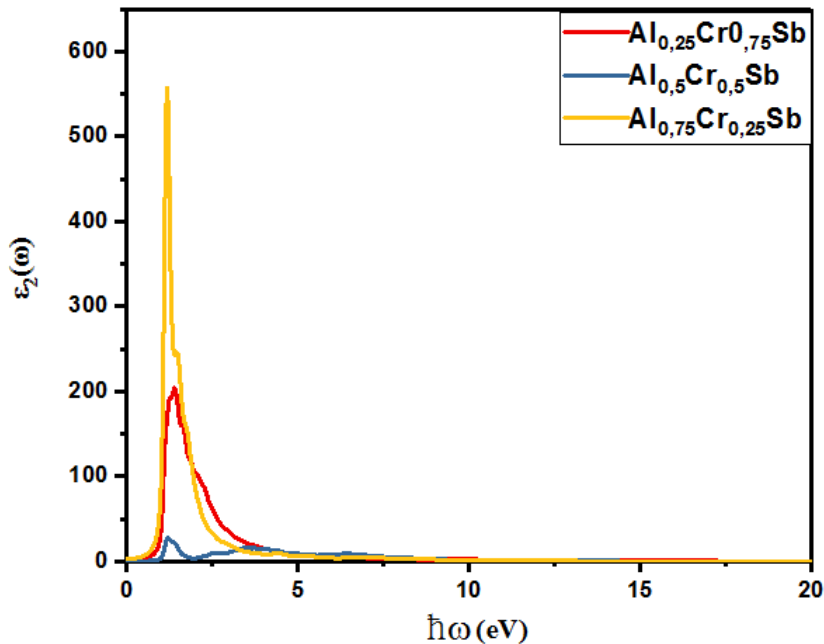


Figure III-31 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$).

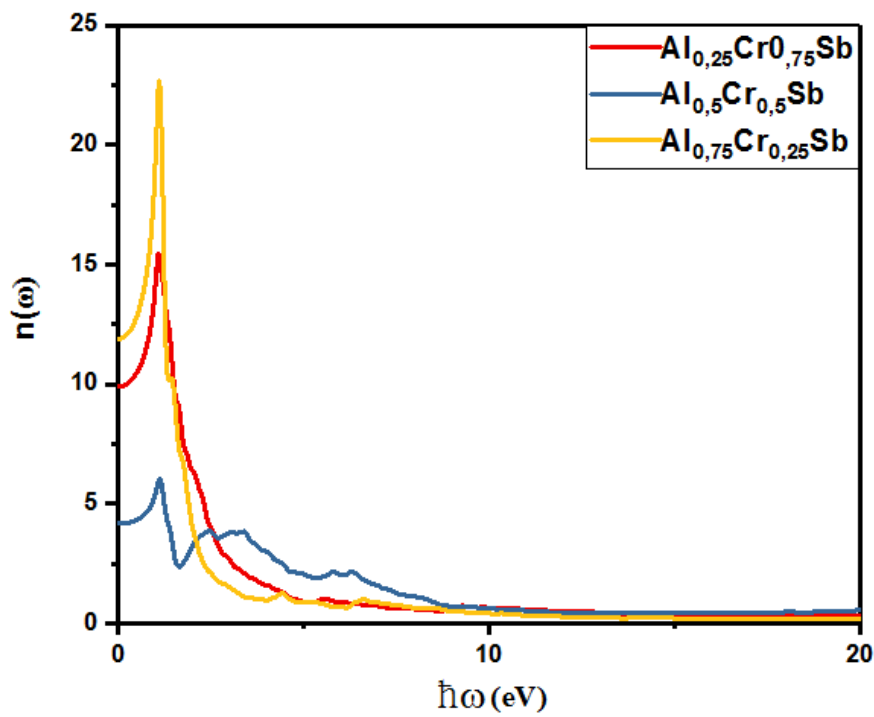


Figure III-32 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ de $Al_{1-x}Cr_xSb$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75).

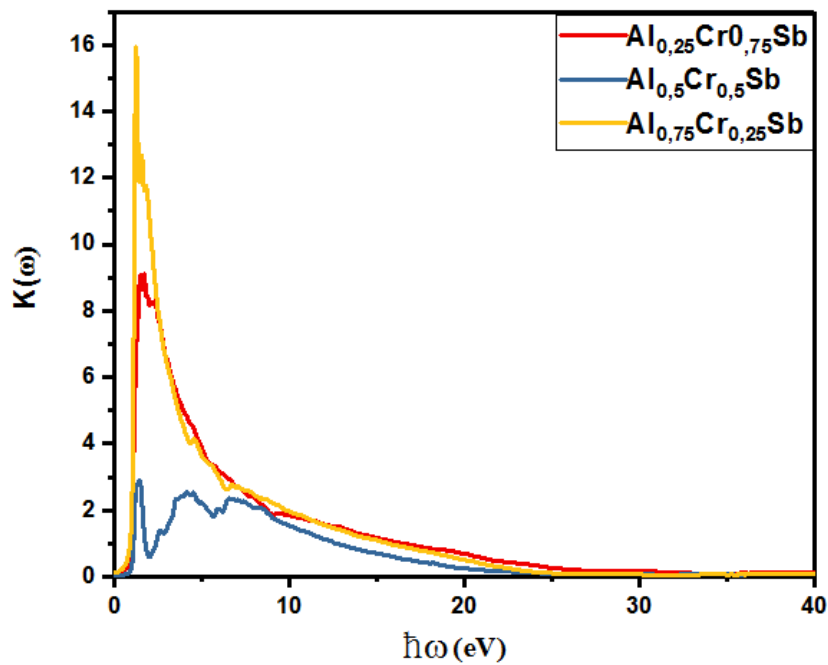


Figure III-33 : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $Al_{1-x}Cr_xSb$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75).

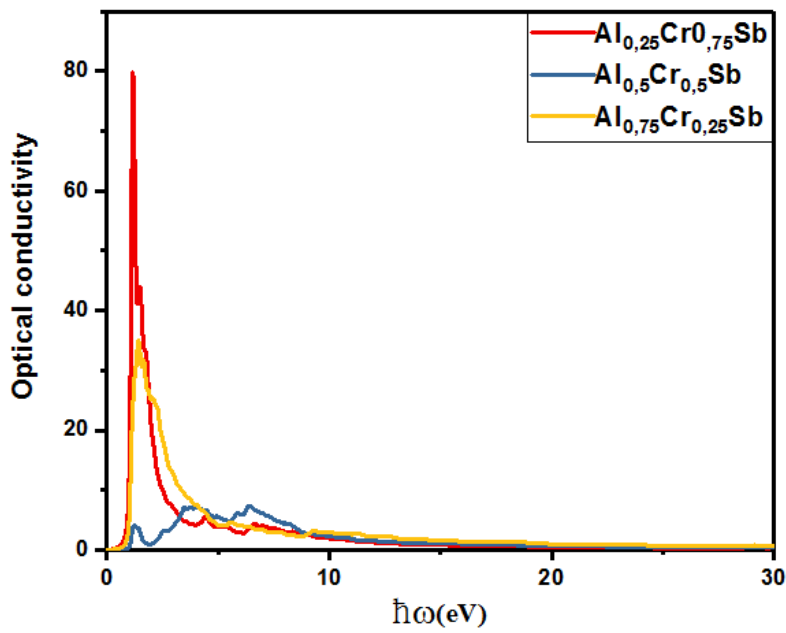


Figure III-34 : La conductivité optique de Al_{1-x}Cr_xSb (x = 0.25, 0.50, et 0.75).

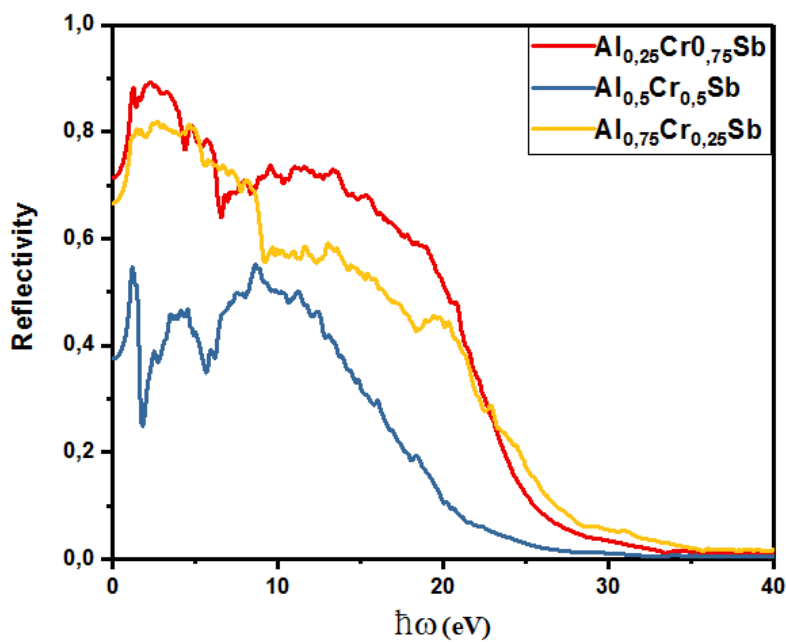


Figure III-35 : Coefficient de réflectivité de Al_{1-x}Cr_xSb (x = 0.25, 0.50, et 0.75).

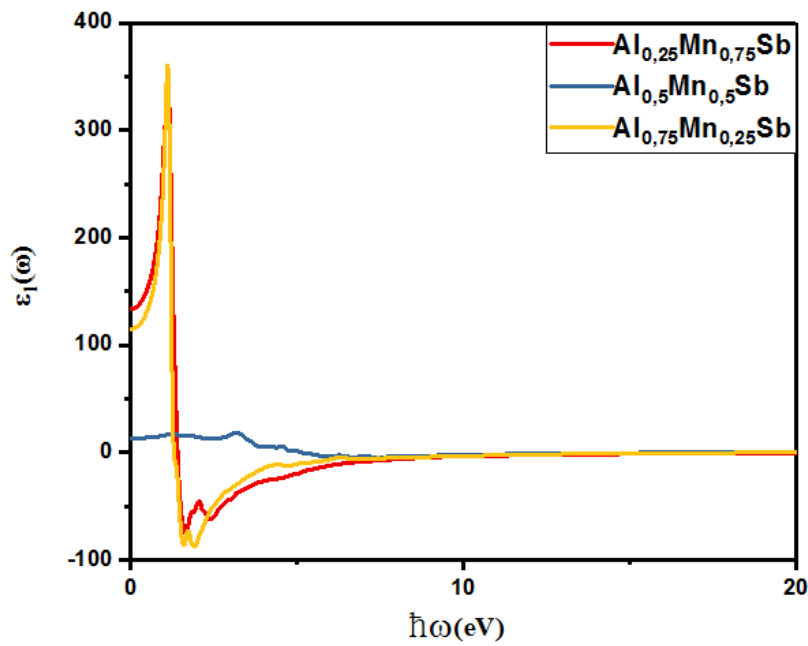


Figure III-36 : La partie réelle de la fonction diélectrique pour $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75)

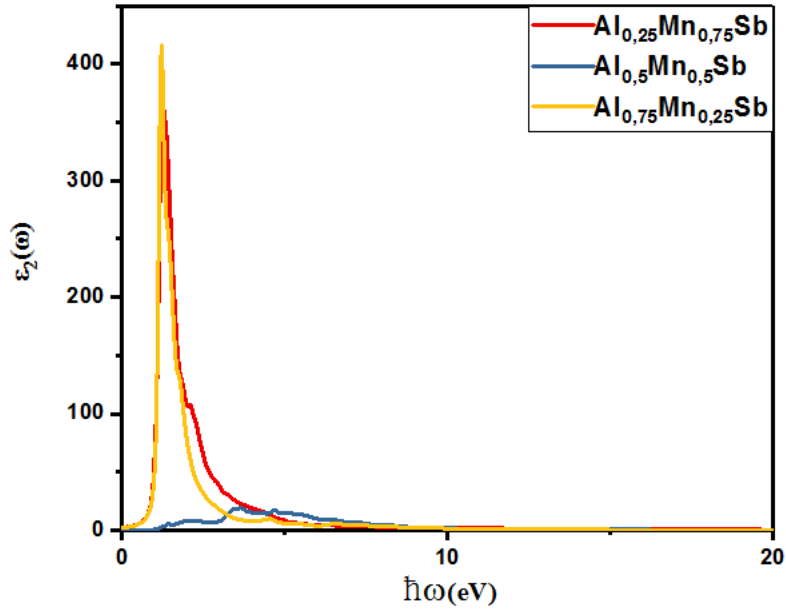


Figure III-37 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75).

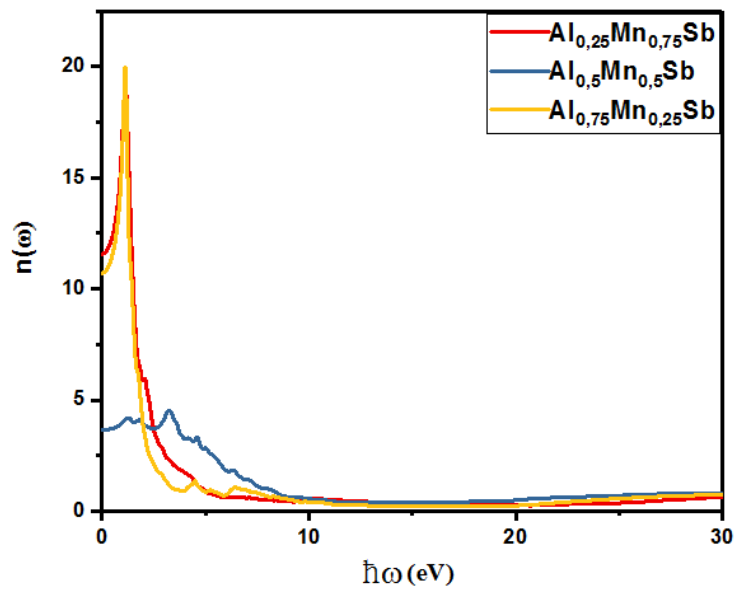


Figure III-38 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75).

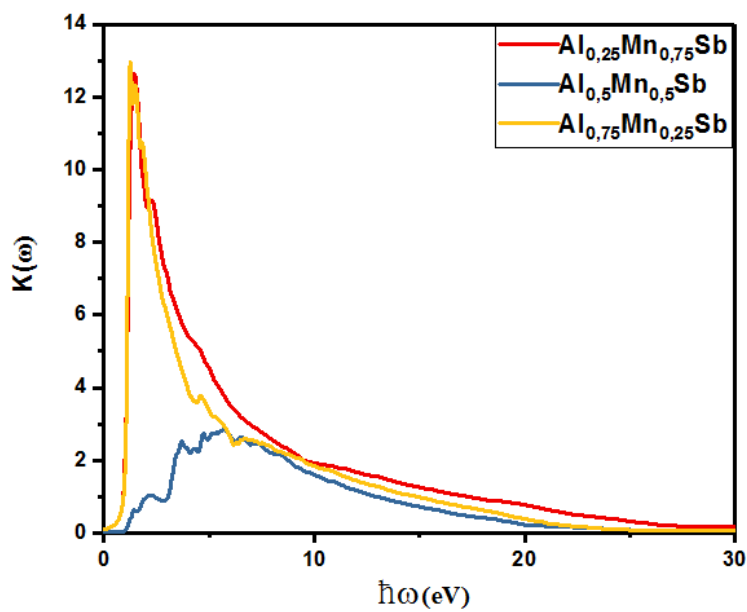


Figure III-39 : Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50,$ et 0.75).

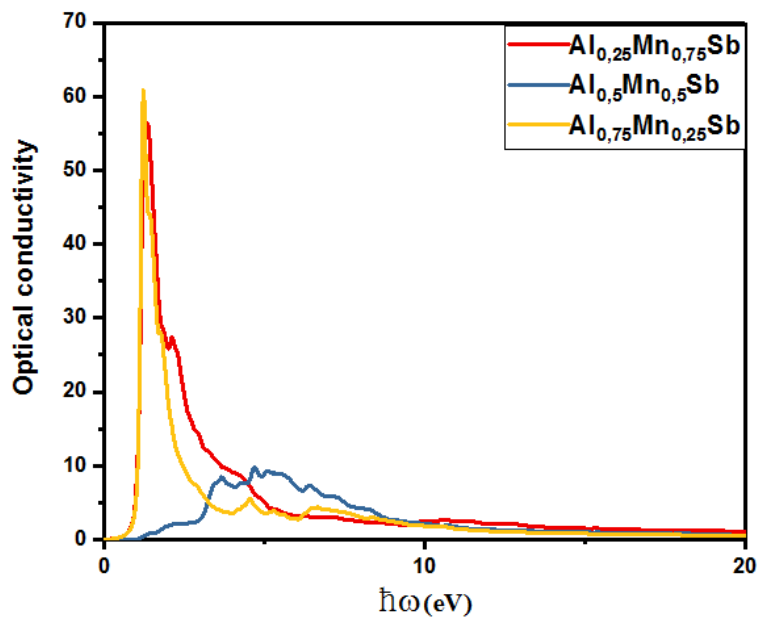


Figure III-40 : La conductivité optique de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$).

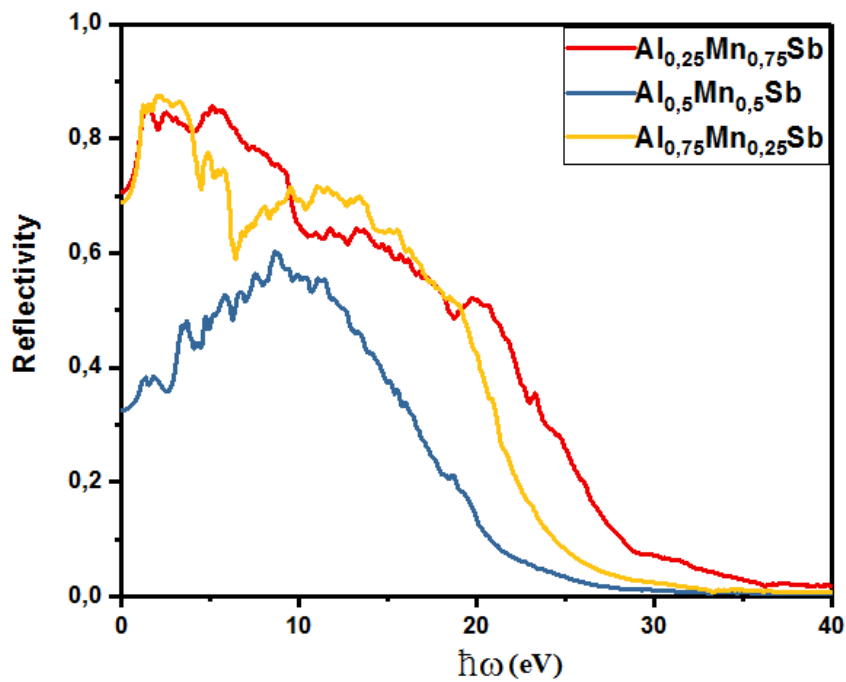


Figure III-41 : Coefficient de réflectivité de $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ ($x = 0.25, 0.50, \text{ et } 0.75$).

Bibliographie (Chapitre IV)

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [3] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [4] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: Schwarz, K. (ed.). Techn. Universität, Wien, Austria (2001)
- [5] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [6] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [7] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [8] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [9] Grundmann, M.: The Physics of Semiconductors, 2nd edition Springer-Verlag, Heidelberg, (2010)
- [10] Elkenany, E.B.: Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectro. 150, 15–20 (2015)
- [11] H. Algarni, O.A. Al-Hagan, N. Bouarissa, M.A. Khan, T.F. Alhuwaymel, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 190, 215–219 (2018)
- [12] Salehi, H., Bادهian, H.A., Farbod, M.: Mat. Sci. Semicon. Proc. 26, 477–490 (2014)
- [13] Kacimi, S., Mehnane, H., Zaoui, A.: J. Alloy. Compd. 587, 451 (2014)
- [14] Caro, M.A., Schulz, S., O'Reilly, E.P.: Phys. Rev. B 91, 075203 (2015)
- [15] Saeed, Y., Shaukat, A., Nazir, S., Ikram, N., Reshak, A.H.: J. Solid State Chem. 183, 242 (2010)
- [16] Rahman, G., Cho, S., Hong, S.C.: Phys. Stat. Sol. (b) 244, 4435 (2007)
- [17] Adachi, S.: Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors, Wiley, New York, 2009
- [18] Madelung, O.: Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed. Springer, Berlin, (2004)
- [19] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [20] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M.: J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)
- [21] Heyd, J., Scuseria, G.E.: J. Chem. Phys. 121, 1187 (2004)
- [22] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: Superlattices Microstruct. 88, 139 (2015)
- [23] Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Shaukat, A., Khenata, R.: J. Magn. Magn. Mater. 379, 63 (2015)

- [24] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: *J. Supercond. Novel Magn.* 28, 3163 (2015)
- [25] Cherfi, Y., Mokaddem, A., Bensaid, D., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F., Tadjer, A.: *J. Supercond. Novel Magn.* 29, 1813 (2016)
- [26] Perdew, J.P., Wang, Y.: *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992)
- [27] Alibert, C., Joullié, A., Joullié, A.M., Ance, C.: *Phys. Rev. B* 27, 4946–4954 (1983)
- [28] Das, S., Ghosh, B., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K.: *J. Cryst. Growth* 419, 12 (2015)
- [29] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: *Solid State Commun.* 133, 301 (2005)
- [30] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007)
- [31] Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: *Eur. Phys. J. B* 88, 93 (2015)
- [32] Zener, C., *Phys. Rev.* 82, 403 (1951)
- [33] Sato, K., Dederichs, P.H., Araki, K., Katayama-Yoshida, H.: *Phys. Status Solidi C* 7, 2855 (2003)
- [34] Sato, K., Katayama-Yoshida, H., Dederichs, P.H.: *J. Supercond.* 16(1), 31 (2003)
- [35] Akai, H.: *Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998)
- [36] Delin, A., Ravindran, P., Eriksson, O., Wills, J.M.: *Int. J. Quantum Chem.* 69, 349–358 (1998)
- [37] Alouani, M., Wills, J.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54, 2480 (1996)
- [38] Dressel, M.: *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, Cambridge, (2002)
- [39] Fox, A.M.: *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, (2001)
- [40] Saha, S., Sinha, T., Mookerjee, A.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 62, 8828 (2000)
- [41] Givens, M. P.: in *Solid State Physics*, edited by Seitz F., and Turnbull, D.: Academic Press Inc., New York, Vol. 6, p. 322 (1958)

Conclusion

Conclusion :

Les calculs du premier principe de la DFT basé sur de la méthode FP-LAPW et l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) introduite dans le code WIEN2K sont utilisés pour prédire les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques du composé $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Pour les matériaux dopés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn), nos résultats ont montré que les spins majoritaires sont métalliques, tandis que les spins minoritaires sont semiconducteurs. La nature métallique des spins majoritaires résultent des états 3d (V) partiellement occupés qui dominant le niveau de Fermi (E_F). Par contre, les bandes des spins minoritaires révèlent une bande interdite directe qui sépare le maximum des bandes de valence (MBV) et le minimum des bandes de conduction (MBC). Par conséquent, les composés $Al_{1-x}M_xSb$ sont des ferromagnétiques demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100 %. Les bandes des spins minoritaires $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) sont caractérisées par deux types de gaps; les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (DMF) et les gaps demi-métalliqued (DM). Les résultats trouvés des spins minoritaires montrent que les MBV et MBC sont situés au point de haut symétrie Γ , qui signifie que les bandes des spins minoritaires des matériaux $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) pour toutes les concentrations ont des gaps DMF directs. Nous avons conclu que les gaps DMF diminuent en fonction de la concentration car les bandes des états 3d ($M = V, Cr$ et Mn) s'élargies fortement dans la bande interdite avec l'augmentation des concentrations des impuretés magnétiques de métaux de transition ($M = V, Cr$ et Mn). Pour chaque matériau dopé $Al_{1-x}M_xSb$, les spins minoritaires révèlent un gap DM situé entre le minimum de la bande de conduction et le niveau de Fermi (0 eV), qui décrit la plus petite énergie (gap) d'une excitation de spin pour générer un électron dans la bande de conduction et

montre aussi que les matériaux $Al_{1-x}M_xSb$ à base concentration révèlent des larges gaps DM, qui varient entre 0.512 et 0.562 eV. Donc, les composés $Al_{1-x}M_xSb$ demi-métalliques ferromagnétiques semblent être des candidats potentiels pour des applications de la spintronique.

Les résultats de calculs des moments magnétiques totaux et locaux dans les sphères de muffin-tin et dans les sites interstitiels des atomes V, Cr, Mn, Al et Sb des composés $Al_{1-x}M_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont en bon accord avec les calculs théoriques pour les matériaux $Al_{1-x}Cr_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25$ et 0.5) et les $Al_{1-x}Mn_xSb$ aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), et que les contributions principales des moments magnétiques totaux des composés $Al_{1-x}M_xSb$ sont localisées sur les atomes de transition ($M = V, Cr$ et Mn) et à cause de l'interaction d'échange p-d, des petits moments magnétiques locaux sont induits sur les sites non magnétiques de Al et Sb.

Les résultats de calculs des propriétés optiques des alliages ternaires $Al_{1-x}Mn_xSb$ ($M = V, Cr$ et Mn) pour différentes concentrations (x) ont montré que les matériaux $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.75}Cr_{0.25}Sb$ et $Al_{0.75}Mn_{0.25}Sb$ ont des conductivités importantes pour un intervalle d'énergies entre 1.18 eV et 1.45 eV, ce qui correspond pour des longueurs d'onde entre 855 nm et 1050 nm, donc on peut conclure que ses alliages sont des candidats potentiels pour l'optoélectronique dans le domaine de l'infrarouge. Les propriétés optiques tels que l'indice de réfraction, la conduction optique et la réflectivité sont presque identiques pour les trois ternaires, cela est dû au classement successif des éléments Vanadium (V), Chrome (Cr) et Manganèse (Mn) dans la même ligne du tableau périodique de Mendeleïev.

First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of $Al_{1-x}V_xSb$

**Asmaa Zerouali, Allel Mokaddem,
Bendouma Doumi, Fethallah Dahmane,
Mohammed Elkeurti, et al.**

Journal of Computational Electronics

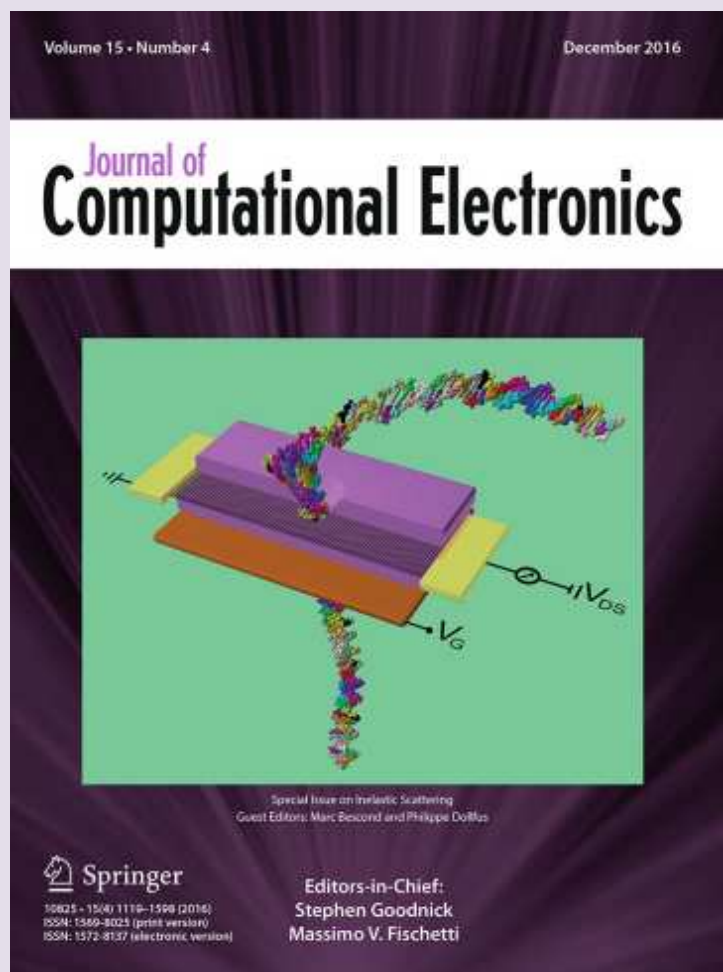
ISSN 1569-8025

Volume 15

Number 4

J Comput Electron (2016) 15:1255-1262

DOI 10.1007/s10825-016-0912-4



 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$

Asmaa Zerouali¹ · Allel Mokaddem² · Bendouma Doumi³ · Fethallah Dahmane⁴ · Mohammed Elkeur¹ · Adlane Sayede⁵ · Abdelkader Tadjer⁶

Published online: 12 October 2016
 © Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract We have used the first-principle calculations of density functional theory within full-potential linearized augmented plane-wave method to investigate the electronic and ferromagnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ alloys. The electronic structures of $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$ and $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$ exhibit a half-metallic ferromagnetic character with spin polarization of 100 %. The total magnetic moment per V atom for each compound is integral Bohr magneton of $2 \mu_B$, confirming the half-metallic feature of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$. Therefore, these materials are half-metallic ferromagnets useful for possible spintronics applications.

Keywords $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ · DFT · Electronic structures · Half-metallic Ferromagnetism

1 Introduction

Spintronics is an emerging discipline of microelectronics, which explores the spin degree freedom of electrons in information processing to improve the performance of novel information storage and logic devices [1–4]. Diluted magnetic semiconductors (DMSs) have received increasing interest and are attractive materials for spintronics because they combine both magnetic and semiconductor properties. Among the half-metallic ferromagnetic materials, DMS-based III–V semiconductors are considered as the main candidates for the development of practical spintronics devices due to their important properties such as the ferromagnetic state stability at temperatures higher than the room temperature [5,6] and the half-metallic behavior [7,8]. In the recent years, several scientific studies have been devoted to explore the half-metallic ferromagnetism in new DMS-based III–V and II–VI semiconductors for spintronics applications [9–23].

Aluminum antimonide (AlSb) is a binary semiconductor belonging to the III–V group with wide indirect bandgap [24], and it is often used as a part of III–V compounds grown on GaSb substrates [25]. There are limited works on the electronic and magnetic properties of DMS-based AlSb; however, the half-metallic ferromagnetic property has been theoretically performed in $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ [26] and $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ [27]. Besides, AlSb is considered as a possible candidate DMS material according to the theoretical study of (Al, Mn)Sb [28,29] and to the experimental work of $(\text{Al}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{Sb}$ [30]. Katayama-Yoshida, Sato [28,29] have predicted the stability of ferromagnetism in AlSb doped with 5 % Mn. Recently, Anh et al., [30] have experimentally studied the crystal structure, transport, and magnetic properties of $(\text{Al}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{Sb}$ thin films, and found an intrinsic ferromagnetism in insulating (Al, Fe)Sb which paves the way to

✉ Bendouma Doumi
 bdoummi@yahoo.fr

¹ Laboratoire des Etudes Physico-Chimiques,
 Université de Saïda, 20000 Saida, Algeria

² Department of Materials and Components,
 Faculty of Physics, U.S.T.H.B., Algiers, Algeria

³ Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Tahar
 Moulay University of Saïda, 20000 Saida, Algeria

⁴ Département Sciences de la Matière, Institut des Sciences
 et Technologies, Centre Universitaire Tissemsilt,
 38000 Tissemsilt, Algeria

⁵ Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS
 8181, Faculté des Sciences, Université d'Artois, Rue Jean
 Souvraz, SP 18, 62307 Lens, France

⁶ Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory,
 Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi
 Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbés, Algeria

realize a spin-filtering tunnel barrier that is compatible with well-established III–V semiconductor devices.

To the best of our knowledge, there are no experimental and theoretical studies of electronic and magnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ alloys. The aim of this study is to predict the electronic and ferromagnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ at concentrations of $x = 0.25, 0.5$, and 0.75 in the zinc blende structure, using first-principle calculations of density functional theory (DFT) [31,32].

2 Method of calculations

The theoretical calculations were performed by means of the framework of the DFT [31,32] within the first-principle full-potential linearized, augmented plane-wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K package [33]. The generalized gradient approximation functional of Wu and Cohen (GGA-WC) was used for exchange correlation potential [34], which is more accurate for solids than for any existing GGA and meta-GGA forms [35].

The averages of non-overlapping muffin–tin radii (R_{MT}) of Al, Sb and V have been chosen in such a way that the muffin–tin spheres do not overlap. The wave functions are expanded in the interstitial region to plane waves with a cut-off of $K_{\text{max}} = 8.0/R_{\text{MT}}$ (where K_{max} is the magnitude of the largest K vector in the plane wave, and R_{MT} is the average radius of the muffin–tin spheres). The maximum value for partial waves inside the atomic sphere was $l_{\text{max}} = 10$, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 12$ (a.u.)⁻¹, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion. For the sampling of the Brillouin zone, we used the Monkhorst–Pack mesh [36,37] of $(4 \times 4 \times 4)$ k-points for AlSb, $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$ and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$; and $(4 \times 4 \times 3)$ k-points for $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$. The self-consistent convergence of the total energy was set at 0.1 mRy.

3 Results and discussions

3.1 Structural properties

The AlSb semiconductor has zinc blende (B3) structure with space group of $F\bar{4}3m$ No. 216, where the Al is situated at $(0, 0, 0)$ and Sb atom at $(0.25, 0.25, 0.25)$ positions. The $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ compounds with the concentrations of $x = 0.25, 0.5$, and 0.75 are obtained, respectively, by substituting one, two, and three Al cation sites by V atoms in supercells of 8 atoms of AlSb. We get the $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}(1 \times 1 \times 1)$ and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}(1 \times 1 \times 1)$ standard unit cells of 8 atoms, respectively, for the concentrations of $x = 0.25$ and 0.75 with cubic structure and space group of $P4''$ No. 215. The $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}(1 \times 1 \times 1)$ supercell of 8 atoms is obtained for

the concentration of $x = 0.5$ with tetragonal structure and space group of $P\bar{4}m2$ No. 115.

To verify the phase stabilities of our materials in the paramagnetic (PM), ferromagnetic (FM), or anti-ferromagnetic (AFM) state configurations, we have calculated the differences in the total energies $\Delta E_1 = E_{\text{PM}} - E_{\text{FM}}$ between FM and PM states and $\Delta E_2 = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ between FM and AFM states. The (ΔE_1 and ΔE_2) are (0.740 and 0.071 eV) for $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$; (1.198 and 0.275 eV) for $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$; and (8.273 and 0.488 eV) for $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$. The total differences between energies ΔE_1 and ΔE_2 are positive, meaning that the ferromagnetic state arrangements of $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$ are more stable compared with the paramagnetic and anti-ferromagnetic state configurations.

The formation enthalpy is used to describe the phase stability of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ alloys. To determine the thermodynamic stability of the present compounds in the ferromagnetic zinc blende phase, we have calculated the formation enthalpies (ΔH) of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ using the following expression:

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{Al}_{4-y}\text{V}_y\text{Sb}_4) - (4 - y)E(\text{Al}) - yE(\text{V}) - 4E(\text{Sb}), \quad (1)$$

where the $E_{\text{total}}(\text{Al}_{4-y}\text{V}_y\text{Sb}_4)$ is the minimum total energy of each alloy; and the $E(\text{Al})$, $E(\text{V})$, and $E(\text{Sb})$ are the minimum total energies per atom of each bulk Al, V, and Sb, respectively, and the $y = 1, 2$, and 3 are the numbers of the substitute V atoms in supercell. The values of ΔH are -7.77 , -5.94 , and -4.32 eV for $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$, respectively. Thermodynamically the negative values of formation enthalpies indicate that these compounds are stable in the ferromagnetic zinc blende phase.

For the stable ferromagnetic state configuration, we have fitted the plots of variations of total energies as a function of equilibrium volumes by the empirical Murnaghan's equation of state [38] to determine the structural parameters of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ compounds. The computed equilibrium lattice constants (a), bulk modules (B), and their pressure derivatives (B') of AlSb and $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ with other theoretical [39,40] and experimental [41,42] data are summarized in Table 1. The optimized lattice constants of binary AlSb such as 6.168 Å maintain good agreement with the experimental value of 6.1355 Å. Also, the calculated lattice parameter of AlSb is better than the theoretical value of 6.228 Å of S. Kacimi et al. [39] with GGA-PBE approximation [43] and than the theoretical lattice constant of 6.188 Å of Caro et al. [40] using the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hybrid-functional approach [44,45]. This is due to the better performance of GGA-WC approximation for structural optimization [12,34,46–48].

For ternary $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ compounds, the lattice parameter decreases as the concentration (x) of V increases; this is due

Table 1 Calculated values of lattice constant (a), bulk modulus (B), and its pressure derivative (B') for AlSb, Al_{0.75}V_{0.25}Sb, Al_{0.5}V_{0.5}Sb, and Al_{0.25}V_{0.75}Sb

Compound	a (Å)	B (GPa)	B'
AlSb	6.168, 6.228 ^a , 6.188 ^b , 6.1355 ^{c,d}	53.61, 55.1 ^d	4.59
Al _{0.75} V _{0.25} Sb	6.166	54.19	4.24
Al _{0.5} V _{0.5} Sb	6.156	55.42	4.46
Al _{0.25} V _{0.75} Sb	6.129	56.83	4.83

^a Theoretical value from Ref. [39]

^b Theoretical value from Ref. [40]

^c Experimental value from Ref. [41]

^d Experimental values from Ref. [42]

to the fact that the ionic radius of V may be smaller than that of Al atom. Thus, the bulk modulus increases with the increasing concentration of V, indicating that AlSb is more easily compressible than the Al_{1-x}V_xSb systems.

3.2 Electronic and magnetic properties

We have used the theoretical lattice constants to determine the electronic structures and the origin of ferromagnetic state in Al_{1-x}V_xSb compounds. The spin-polarized band structures of AlSb, Al_{0.75}V_{0.25}Sb, Al_{0.5}V_{0.5}Sb, and Al_{0.25}V_{0.75}Sb are displayed in Figs. 1, 2, 3, and 4 respectively. Figure 1 depicts that the majority-spin and minority-spin bands of AlSb have similar band structures with bandgap at Fermi level, confirming the semiconductor feature of this material. Recently, the

Fig. 1 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin ($down$) for AlSb. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

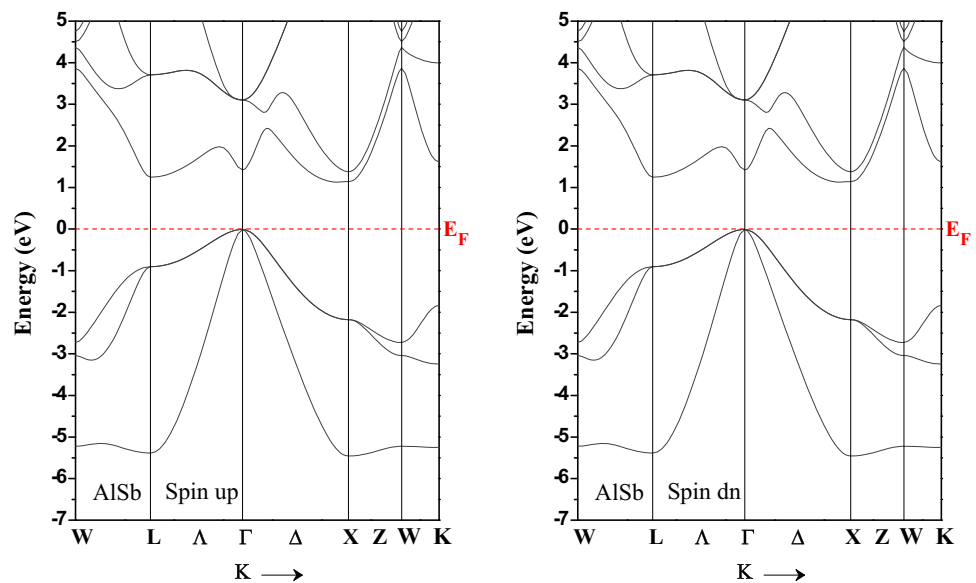


Fig. 2 Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin ($down$) for Al_{0.75}V_{0.25}Sb. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

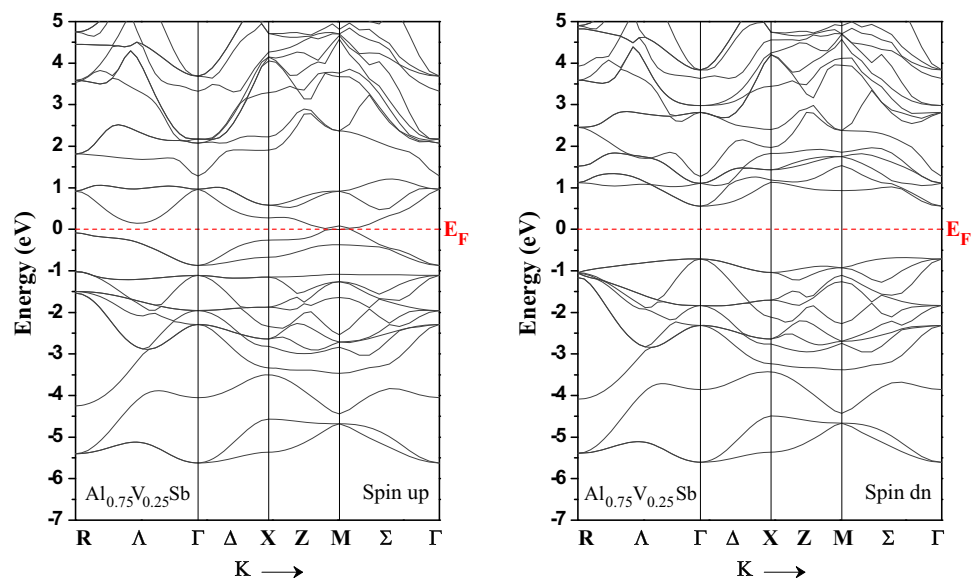


Fig. 3 Spin-polarized band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)

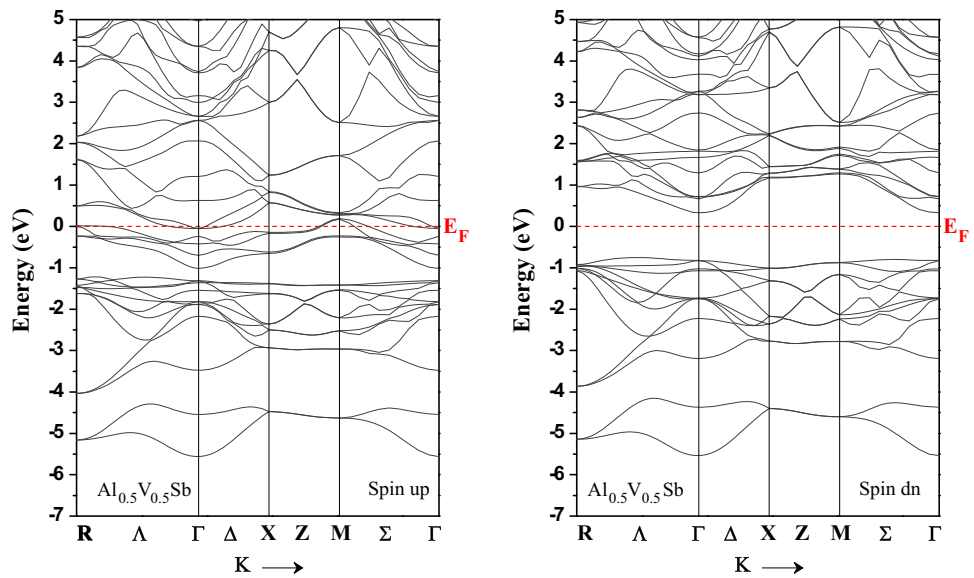
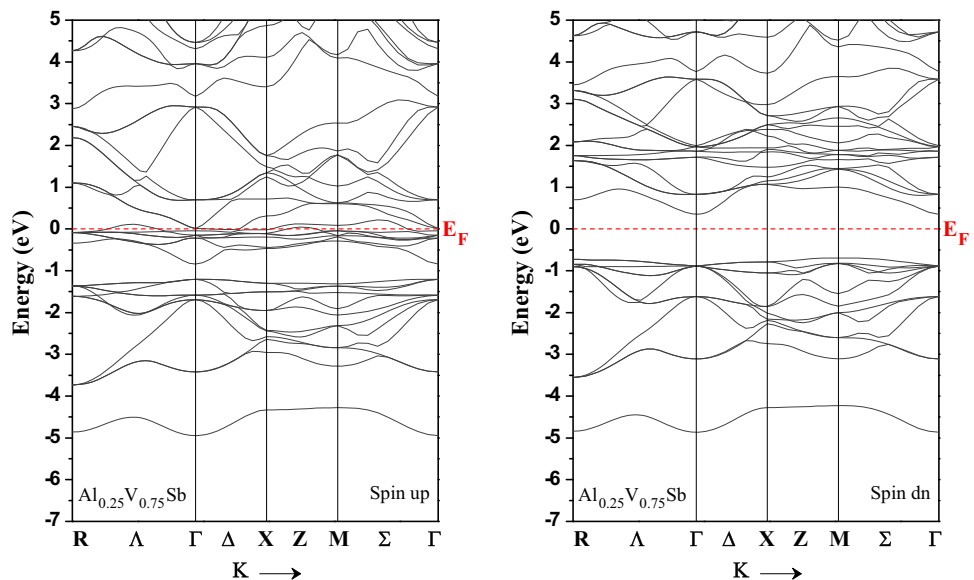


Fig. 4 Spin-polarized band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)



S. Das et al. [24] have found experimentally that the gaps of AlSb varied between 1.56 and 1.66 eV for indirect transitions and between 2.11 and 2.27 eV for direct transitions. We have found that AlSb has values of 1.25 and 1.45 eV for indirect gap and direct gap, respectively. The obtained indirect bandgap of 1.25 eV of AlSb is in good agreement with the recent theoretical value of 1.227 eV of Kacimi et al. [39], the difference between them not exceeding 1.9 %. For $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ materials, the Figs. 2, 3, and 4 show that the spin-up states are metallic, while the spin-down states are semiconductors. The metallic nature of minority spin is originated from the 3d (V) partially occupied states that occur at Fermi level (E_F). In contrast, the minority-spin bands have a direct bandgap, which separates the valence bands maximum (VBM) and the conduction bands minimum (CBM). Thus,

the $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ compounds are half-metallic ferromagnets with spin polarization of 100 %.

The minority-spin bands of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ are characterized by two bandgaps: the half-metallic ferromagnetic (HMF) gap (E_{HMF}), and HM gap (G_{HM}). The calculated gaps (E_{HMF} and G_{HM}), the VBM, and the CBM of minority-spin bands are given in Table 2. From Figs. 2, 3, and 4, we show that the VBM and the CBM are located at the Γ symmetry point, meaning that minority-spin channels have a direct HMF gap; they are 1.266, 1.153, and 1.24 eV for $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$, respectively. The HM gap (flip-gap) determines the minimal energy bandgap for a spin-flip excitation required for generating a hole or an electron in minority spin [20]. For $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$, the minority spin has a HM gap situated between the con-

Table 2 Calculated energy of valence band maximum (E_c^\downarrow), energy of conduction band minimum (E_v^\downarrow), half-metallic ferromagnetic bandgap (E_{HMF}) and half-metallic gap (G_{HM}) of minority-spin bands for $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$, and $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$

Compound	E_c^\downarrow	E_v^\downarrow	E_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)
$Al_{0.75}V_{0.25}Sb$	0.555	-0.711	1.266	0.555
$Al_{0.5}V_{0.5}Sb$	0.332	-0.821	1.153	0.332
$Al_{0.25}V_{0.75}Sb$	0.353	-0.887	1.240	0.353

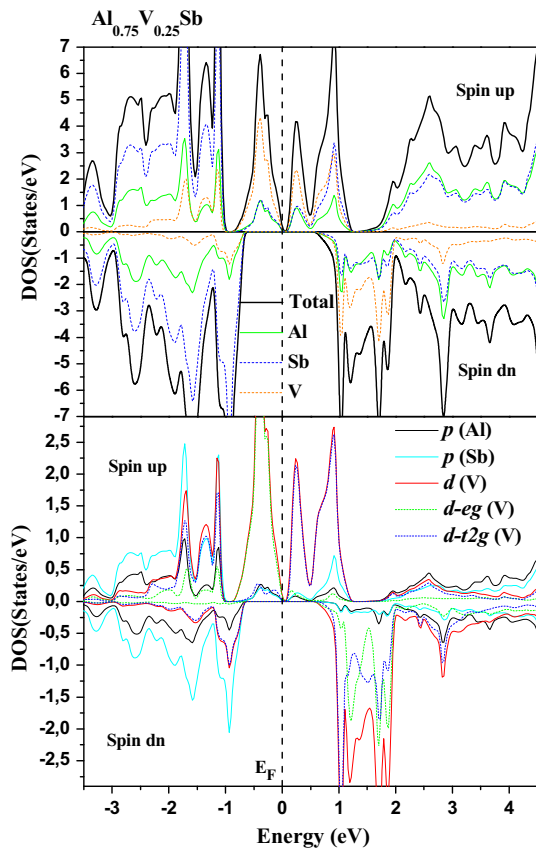


Fig. 5 Spin-polarized total and partial DOS of $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

duction band minimum and Fermi level (0 eV), which describes the smallest energy (gap) of a spin excitation for generating an electron in the conduction bands. The HM gaps are 0.555, 0.332, and 0.353 eV, respectively, for $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$, and $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$. Thus, the large HM gaps shape the $Al_{1-x}V_xSb$ compounds as right half-metallic ferromagnets, and make them potential candidates for practical spintronics applications.

The calculated spin-polarized total (T) and partial (P) densities of states (DOS) for $Al_{0.75}V_{0.25}Sb$, $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$, and $Al_{0.25}V_{0.75}Sb$ are given in Figs. 5, 6, and 7, respectively. They show a similar half-metallic behavior, resulting from the contribution of the spin-up and spin-down states at Fermi

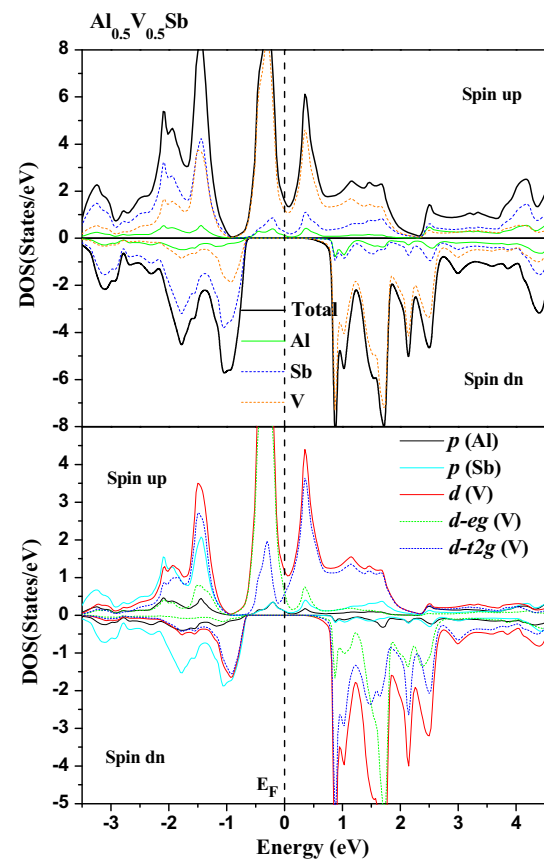


Fig. 6 Spin-polarized total and partial DOS of $Al_{0.5}V_{0.5}Sb$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

level (E_F), where the majority spin behaves with a metallic nature and minority spin has a bandgap at E_F . We have noticed that the upper part of valence bands is formed by the 3d (V) partially occupied states, and the bottom of the conduction bands is dominated by the 3d (V) unoccupied states above E_F . However, the 3d (V) states are divided into two states due to the effect of tetrahedral crystal field created by surrounding Sb ions, leading to the splitting of the degenerate 3d (V) states into twofold low-lying e_g (d_{z^2} , and $d_{x^2-y^2}$) and the threefold high-lying t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) symmetry states. The e_g are completely filled bonding states that cross a little over the Fermi level (E_F) from lower side, whereas the t_{2g} are totally empty states located directly above E_F with anti-bonding character. This confirms that the vanadium atom is located in the tetrahedral environment formed by the neighboring Sb ions.

For the majority spin, the main contribution around the Fermi level is principally formed by the p–d hybridization between 3p (Sb) and 3d (V) states, which suggests that the ferromagnetism is explained by Zener’s double-exchange model [49]. On the other hand, the localized 3d (V) are partially occupied anti-bonding states that occur at Fermi level and stabilize the ferromagnetic state configuration [50,51]

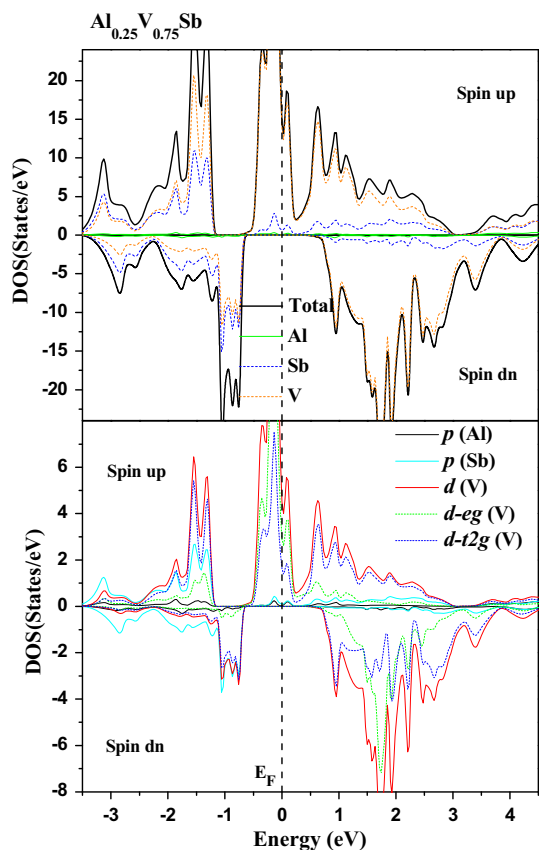


Fig. 7 Spin-polarized total and partial DOS of $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

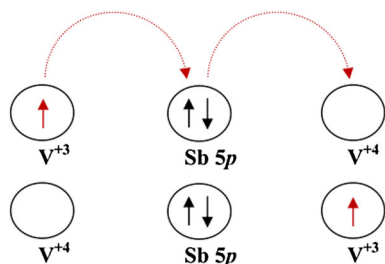


Fig. 8 The double-exchange mechanism in $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ compounds

associated with the double-exchange mechanism [52], which is displayed by the schema of Fig. 8. We understand that both double-exchange and p–d exchange mechanisms contribute to the stabilization of the ferromagnetic state arrangement in $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ systems.

The e_g (V) majority-spin states are totally filled with two electrons, but the t_{2g} (V) majority spins are empty states. However, the two unpaired electrons of e_g (V) states generate a total magnetic moment of $2 \mu_B$ per V atom; (μ_B is the Bohr magneton) for $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$. The local and total magnetic moments of $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$ are given in Table 3. It shows that the total magnetic moments are integral multiples of Bohr magne-

Table 3 Calculated total and local magnetic moments per V atom (in Bohr magneton μ_B) within the muffin–tin spheres and in the interstitial sites for $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$

Compound	Total (μ_B)	V (μ_B)	Al (μ_B)	Sb (μ_B)	Interstitial (μ_B)
$\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{P}$	2	1.971	0.011	−0.048	0.099
$\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{P}$	2	1.988	0.021	−0.079	0.087
$\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{P}$	2	1.998	0.019	−0.127	0.113

ton of $2 \mu_B$ per V atom, implying the true half-metallic behavior of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$. The main contribution of total magnetic moments is localized at vanadium (V) atom and due to large p–d exchange interaction, the smaller local magnetic moments are induced in the nonmagnetic Al and Sb sites. The ferromagnetic (anti-ferromagnetic) interaction results from the parallel (antiparallel) arrangement of magnetic moments in $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ systems. Then, the positive signs of Al and V magnetic moments describe the ferromagnetic interaction between Al and V atoms, whereas the antiparallel alignment of positive and negative magnetic moments, respectively, for Al and Sb atoms explains the anti-ferromagnetic interaction between V and Sb atoms.

4 Conclusion

First-principles calculations of DFT within the FP-LAPW method with GGA-WC potential have been used to predict the electronic and ferromagnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ at concentrations of $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 . We have found that $\text{Al}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{Al}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sb}$, and $\text{Al}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{Sb}$ are half-metallic (HM) ferromagnets with 100 % spin polarization. The total magnetic moment per V atom for each concentration is integral Bohr magneton of $2 \mu_B$, confirming the HM ferromagnetic behavior of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$. In these compounds, the stability of ferromagnetism is explained by the contribution of both p–d and double-exchange mechanisms. Therefore, $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ alloys are predicted to be promising candidates for possible semiconductor spintronics applications.

References

1. Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science* **294**, 1488–1495 (2001)
2. Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: Spintronics: fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323–410 (2004)
3. Miah, M.I.: Generation and detection of spin current in semiconductors: semiconductor spintronics. *Mater. Today* **2**, 5111–5116 (2015)

4. Han, W.: Perspectives for spintronics in 2D materials. *APL Mater.* **4**, 032401–032409 (2016). (9pp)
5. Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485–L487 (2001)
6. Wu, S.Y., Liu, H.X., Gu, L., Singh, R.K., Budd, L., van Schilf-gaarde, M., McCartney, M.R., Smith, D.J., Newman, N.: Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3047–3049 (2003)
7. Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism in V-doped BeS, BeSe, and BeTe. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 293–300 (2014)
8. Mokaddem, A., Doumi, B., Sayede, A., Bensaid, D., Tadjer, A., Boutaleb, M.: Investigations of electronic structure and half-metallic ferromagnets in Cr-doped zinc-blende BeS semiconductor. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 157–164 (2015)
9. Rajamanickam, N., Rajashabala, S., Ramachandran, K.: Effect of Mn-doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanorods. *Superlattices Microstruct.* **65**, 240–247 (2014)
10. Rajendar, V., Dayakar, T., Shobhan, K., Srikanth, I., Venkateswara Rao, K.: Systematic approach on the fabrication of Co doped ZnO semiconducting nanoparticles by mixture of fuel approach for Antibacterial applications. *Superlattices Microstruct.* **75**, 551–563 (2014)
11. Singh, J., Verma, N.K.: Correlation between structure and ferromagnetism in cobalt-doped CdSe nanorods. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 2371–2377 (2014)
12. Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S, Se and Te}$) ($x = 0.25$). *Superlattices Microstruct.* **88**, 139–149 (2015)
13. Kaur, P., Kumar, S., Singh, A., Chen, C.L., Dong, C.L., Chan, T.S., Lee, K.P., Srivastava, C., Rao, S.M., Wu, M.K.: Investigations on doping induced changes in structural, electronic structure and magnetic behavior of spintronic Cr-ZnS nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* **83**, 785–795 (2015)
14. Boutaleb, M., Doumi, B., Sayede, A., Tadjer, A., Mokaddem, A.: Theoretical predictions of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ diluted magnetic semiconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 143–150 (2015)
15. Wang, S.F., Chen, L.Y., Zhang, T., Song, Y.L.: Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO nanostructures from first-principle prediction. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 2033–2038 (2015)
16. Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: First-principle investigation of magnetic and electronic properties of vanadium- and chromium-doped cubic aluminum phosphide. *Sci. Semicond. Process.* **32**, 166–171 (2015)
17. Shayesteh, S.F., Nosrati, R.: The structural and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 1821–1826 (2015)
18. Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe for spintronics. *RSC Adv.* **112**, 92328–92334 (2015)
19. Saini, H.S., Kashyap, M.K., Kumar, M., Thakur, J., Singh, M., Reshak, A.H., Saini, G.S.S.: Generating magnetic response and half-metallicity in GaP via dilute Ti-doping for spintronic applications. *J. Alloy Compd.* **649**, 184–189 (2015)
20. Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe. *Eur. Phys. J. B* **88**, 93–109 (2015). (9pp)
21. Kervan, S., Kervan, N.: First-principles study on half-metallic ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductor (DMS) $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}$ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **382**, 63–70 (2015)
22. Boutaleb, M., Doumi, B., Sayede, A., Tadjer, A.: Half-metallic ferromagnetic properties of Cr- and V-doped AlP semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* **397**, 132–138 (2016)
23. Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Yaseen, M., Mahmood, A., Rashid, M., Noor, N.A.: Theoretical investigation of half-metallic ferromagnetism in $\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S, Se, Te}$) alloys by using DFT-mBJ studies. *J. Supercond.* **29**, 1387–1397 (2016)
24. Das, S., Ghosh, B., Hussain, S., Bhar, R., Pal, A.K.: Pulsed laser deposition: a viable route for the growth of aluminum antimonide film. *J. Cryst. Growth* **419**, 12–19 (2015)
25. Nilsen, T.A., Patra, S.K., Breivik, M., Fimland, B.O.: Thermal dependence of the lattice constant and the Poisson ratio of AlSb above room temperature. *J. Cryst. Growth* **336**, 29–31 (2011)
26. Rahman, G., Cho, S., Hong, S.C.: Half metallic ferromagnetism of Mn doped AlSb: a first principles study. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 4435–4438 (2007)
27. Saeed, Y., Shaukat, A., Nazir, S., Ikram, N., Reshak, A.H.: First principles calculations of electronic structure and magnetic properties of Cr-based magnetic semiconductors $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{X}$ ($\text{X} = \text{N,P,As,Sb}$). *J. Solid State Chem.* **183**, 242–249 (2010)
28. Katayama-Yoshida, H., Sato, K.: Materials design for semiconductor spintronics by ab initio electronic-structure calculation. *Physica B* **327**, 337–343 (2003)
29. Katayama-Yoshida, H., Sato, K.: Spin and charge control method of ternary II-VI and III-V magnetic semiconductors for spintronics: theory vs. experiment. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1447–1452 (2003)
30. Anh, L.D., Kaneko, D., Hai, P.N., Tanaka, M.: Growth and characterization of insulating ferromagnetic semiconductor (Al, Fe)Sb. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232405 (2015)
31. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–871 (1964)
32. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965)
33. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: In: Schwarz, K. (ed.) WIEN 2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Technische Universität Wien, Wien (2001)
34. Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* **73**, 235116–235126 (2006). (6pp)
35. Sharma, S., Verma, A.S., Bhandari, R., Kumari, S., Jindal, V.K.: First principles study of the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of CdXAs_2 ($\text{X} = \text{Si, Ge and Sn}$). *Mater. Sci. Semicond. Process* **27**, 79–96 (2014)
36. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
37. Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: “Special points for Brillouin-zone integrations”-a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977)
38. Muranghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244–247 (1944)
39. Kacimi, S., Mehnane, H., Zaoui, A.: I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study. *J. Alloy Compd.* **587**, 451–458 (2014)
40. Caro, M.A., Schulz, S., O'Reilly, E.P.: Origin of nonlinear piezoelectricity in III-V semiconductors: internal strain and bond ionicity from hybrid-functional density functional theory. *Phys. Rev. B* **91**, 075203–075209 (2015)
41. Adachi, S.: Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Wiley, New York (2009)
42. Madelung, O.: Semiconductors: Data Handbook, 3rd edn. Springer, Berlin (2004)
43. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)

44. Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207–8215 (2003)
45. Heyd, J., Scuseria, G.E.: Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *J. Chem. Phys.* **121**, 1187–1192 (2004)
46. Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Shaukat, A., Khenata, R.: The half-metallic ferromagnetism character in $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Se}$ and Te) alloys: An ab-initio study. *J. Magn. Magn. Mater.* **379**, 63–73 (2015)
47. Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: Half-metallic ferromagnetic property related to spintronic applications in 3d (V, Cr, and Mn)-doped GaP DMSs. *J. Supercond. Novel Magn.* **28**, 3163–3172 (2015)
48. Cherfi, Y., Mokaddem, A., Bensaid, D., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F., Tadjer, A.: A novel theoretical investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in 3d (V)-doped InP for spintronic applications. *J. Supercond. Novel Magn.* **29**, 1813–1819 (2016)
49. Zener, C.: Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.* **82**, 403–405 (1951)
50. Sato, K., Dederichs, P.H., Araki, K., Katayama-Yoshida, H.: Ab initio materials design and Curie temperature of GaN-based ferromagnetic semiconductors. *Phys. Status Solidi C* **7**, 2855–2859 (2003)
51. Sato, K., Katayama-Yoshida, H., Dederichs, P.H.: Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first-principles in mean field approximation. *J. Supercond.* **16**, 31–35 (2003)
52. Akai, H.: Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn)As. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002–3005 (1998)