

N° d'ordre :

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

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique

Par :

BOUREGA ALI

Thème :

**Investigation des propriétés électroniques et magnétiques
des chalcogénures de strontium dopés par les éléments 3d**



Thèse soutenue le **22 Juin 2020** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	DOUMI Bendouma	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	MOKADDEM Allel	M.C.A	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Co-rapporteur
04	MESKINE Mohamed	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	BENSAID Djillali	M.C.A	Centre universitaire Ain Témouchent	Examineur
06	BOUDIA Keltouma	M.C.A	Centre universitaire Tissemsilt	Examineur

Année Universitaire 2019-2020

Dédicaces

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 (Algérie).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Doumi Bendouma rapporteur de ma thèse, maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saida, et à Monsieur Mokaddem Allel co-rapporteur de ma thèse, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, 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 Elkeurti Mohammed Professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur Meskine Mohamed maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, monsieur Bensaid Djillali maître de conférences au centre universitaire Belhadj Bouchaib Aïn Témouchent et Mme. Boudia Keltouma maître de conférences au centre universitaire Tissemsilt, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce travail de thèse de doctorat.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I (Concepts sur la spintroniques et les semiconducteurs magnétiques dilués)	08
I-1 La découverte de la magnétorésistance géante	09
I-2 La spintronique (l'électronique de spin)	11
I-4 Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	13
I-4 Les différents types de semiconducteurs magnétiques dilués	14
I-5 Les interactions d'échanges dans les DMS	16
I-5.1 Les interaction d'échanges sp-d	16
I-5.2 Le double échange	18
I-5.3 L'interactions d'échange d-d	19
I-5.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)	20
I-6 Les semiconducteurs magnétiques dilués demi-métalliques	21
Bibliographie	24

CHAPITRE II

(La théorie de la fonctionnelle de la densité -Density Functional Theory- "DFT")	30
II-1 Introduction	31
II-2 Hamiltonien total d'un système électronique	31
II-3 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	33
II-4 la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)	35
II-4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
II-4.2 Equations de Kohn et Sham	36
II-4.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	38
II-5 Approximations utilisées dans la DFT	38
II-5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	38
II-5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	40
II-5.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	41
II-5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	43
II-6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	45
II-6.1 Méthode APW	45
II-6.2 Principe de la méthode FP-LAPW	48
II-6.3 Rôles des énergies de linéarisation (E_l)	50
Bibliographie.....	51

CHAPITRE III

(Résultats et interprétations)	53
III-1 Détails des calculs	54
III-2 Propriétés structurales des composés SrZ et Sr _{1-x} Ti _x Z (Z = S et Te; x = 0.125, 0.25, 0.5 et 0.75)	59
III-2.1 Présentation des structures	59
III-2.2 Paramètres structuraux	60
III-3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des composés SrZ et Sr _{1-x} Ti _x Z (Z = S et Te; x = 0.125, 0.25, 0.5 et 0.75)	62
III-3.1 Structures de bandes	63
III-3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S)	72
III-4 Propriétés magnétiques des composés Sr _{1-x} Ti _x Z (Z = S et Te)	77
III-4.1 Moments magnétiques	77
III-4.2 Constantes d'échanges	79
Bibliographie	81
Conclusion	83

Liste des Abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
RKKY	Couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
LSDA	Approximation de densité locale en spin polarisé
GGA	Approximation de gradient généralisée
APW	Méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
LMTO	Méthode des orbitales de Muffin-tin linéarisées
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
GGA-WC	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
TB-mBJ	Potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha
DOS	Densité d'états électroniques
DM	Demi-métallique
DMF	Demi-métallique ferromagnétique

Liste des Figures

Figure I.1	Configurations parallèles et antiparallèles de la magnétisation des deux couches magnétiques.	09
Figure I.2	La magnéto-résistance géante dans les multicouches de Fe/Cr à la température 4,2 K.	10
Figure I.3	(a) Semiconducteurs GaAs et InAs, (b) Semiconducteurs magnétiques dilués (GaMn)As, (c) Semiconducteurs magnétiques EuO, CdCr ₂ Se ₄	15
Figure I.4	Le double échange, cas de deux ions Mn ⁴⁺ et Mn ³⁺ séparés par un ion d'oxygène.	18
Figure I.5	Interaction d-d. À Gauche : La fonction d'onde des deux configurations des spins antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour la configuration antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique. À droite : Évolution de quatre arrangement permettant d'un échange de spins entre deux atomes de manganèse (Mn). Les flèches pleines et pointillées désignent respectivement les spins dans l'état initial et final.	20
Figure I.6	L'interaction d'échange indirect RKKY. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n ₀ . ↑ et ↓ sont les orientations des moments magnétiques.	21
Figure I.7	Matériau demi-métallique, où les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires ont un caractère semiconducteur.	23
Figure II.1	Algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	34

Figure II.2	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	44
Figure II.3	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	46
Figure III.1	Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés SrS et SrTe.	56
Figure III.2	Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$ et $Sr_{0.25}Ti_{0.75}S$	57
Figure III.3	Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$, $Sr_{0.5}Ti_{0.5}Te$ et $Sr_{0.25}Ti_{0.75}Te$	58
Figure III.4	Structures cristallines des super-cellules des composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$. (a) $Sr_{0.875}Ti_{0.125}Z$, (b) $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Z$, (c) $Sr_{0.5}Ti_{0.5}Z$ et (d) $Sr_{0.25}Ti_{0.75}Z$ avec ($Z = S$ et Te).	60
Figure III.5	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrS.	67
Figure III.6	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe.	67
Figure III.7.a	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$	68
Figure III.7.b	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	68
Figure III.7.c	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$	69
Figure III.7.d	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.25}Ti_{0.75}S$	69
Figure III.8.a	Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$	70

Figure III.8.b	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$	70
Figure III.8.c	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$	71
Figure III.8.d	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$	71
Figure III.9.a	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{S}$	73
Figure III.9.b	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}$	73
Figure III.9.c	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}$	74
Figure III.9.d	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$	74
Figure III.10.a	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Te}$	75
Figure III.10.b	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$	75
Figure III.10.c	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$	76
Figure III.10.d	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$	76

Liste des Tableaux

Tableau III-1	Résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de SrS et $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	61
Tableau III-2	Résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de SrTe et $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	62
Tableau III-3	Les calculs du gap indirect de SrS et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	65
Tableau III-4	Les calculs du gap indirect de SrTe et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	66
Tableau III-5	Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et aux sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	78
Tableau III-6	Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et aux sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	78
Tableau III-7	Les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	80
Tableau III-8	Les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	80

Introduction générale

Introduction générale :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques visant à améliorer les performances de leurs propriétés pour les applications magnéto-électroniques [1-7]. Ces composés sont des candidats potentiels pour la spintronique moderne à cause de leurs caractères magnétique et semiconducteur, qui peuvent être générés par le dopage des ions magnétiques de transition ou de terres rares dans les semiconducteurs hôtes. Dans les dispositifs de spintronique, le spin (moment magnétique) de l'électron en plus de sa charge est exploré comme un autre degré de liberté. Cependant, les DMS sont utilisés dans les portes de fonctions logiques et les périphériques de stockage en raison de ses caractéristiques particulières [8]. Il est nécessaire de comprendre l'importance de la température de Curie (T_C) élevée des matériaux demi-métalliques pour la spintronique [9]. Les DMS demi-métalliques à base des semiconducteurs aux larges bandes interdites sont des matériaux promoteurs pour les applications des dispositifs spintroniques, car ils montrent la stabilité du ferromagnétisme aux températures supérieures à la température ambiante [10, 11]. T. Dietl et al., [12] ont prédit le ferromagnétisme avec une température de Curie élevée dans le GaN dopé au Mn, en utilisant le modèle de l'approximation du champ moyen de médiation des porteurs de charges de Zener. M. Wang et al., [13] ont obtenu une température T_C estimée de 178 ± 1 K pour le DMS (Ga, Mn) As en utilisant des mesures expérimentales simultanées de magnétométrie et de transport. Cependant, la température T_C élevée peut être estimée dans les matériaux demi-métalliques avec des larges gaps demi-métalliques [14].

Les chalcogénures de strontium SrZ (Z = S et Te) sont des semiconducteurs de type II-VI, ils forment des composés ioniques qui cristallisent dans la phase rock-salt NaCl (B1) dans les conditions ambiantes [15-17]. Ces matériaux sont des importants semiconducteurs à cause de leurs larges bandes interdites et de leurs applications technologiques potentielles dans les domaines de la microélectronique, de catalyse et de dosimétrie du rayonnement, et comme des dispositifs luminescents et sensibles à l'infrarouge et de l'imagerie par luminescence à haute résolution [18-21].

Récemment, les structures électroniques et le magnétisme dans les DMS à base de semi-conducteurs II-VI ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [2, 22-27]. Parmi ces matériaux, les chalcogénures de strontium tels que SrS et SrTe sont considérés comme des candidats potentiels comme DMS selon des prédictions théoriques des structures électroniques, du comportement demi-métallique et de l'existence du ferromagnétisme dans ces composés dopés aux éléments magnétiques de vanadium (V) et de chrome (Cr) [28, 29]. Récemment, H.-F. Lin et al., [30] ont utilisé les calculs de premier principe pour prédire que le dopage de trous peut induire le ferromagnétisme dans les couches minces formées par des monocouches de SrS et de SrSe.

L'objectif de cette thèse de doctorat est d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques des chalcogénures de strontium SrZ (Z = S et Te) substitués par l'élément de transition de titane (Ti) tels que les composés Sr_{1-x}Ti_xZ (Z = S et Te) aux concentrations x = 0.125, 0.25, 0.5 et 0.75. Le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA-WC) [31] et le potentiel de Becke-Johnson (TB-mBJ) modifiée par Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de densité locale [32, 33] en

se basant sur les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet [34, 35] implémentées dans le code WIEN2k [36].

Cette thèse de doctorat a été représentée en trois chapitres. Le premier chapitre présente les concepts sur la spintronique, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), les interactions d'échanges et l'origine du magnétisme dans ces matériaux. Le deuxième chapitre discute les différents niveaux d'approximations de l'énergie totale d'un système électroniques en interactions nécessaires pour reformuler le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [34, 35]. Le troisième chapitre a été consacré aux détails des calculs et l'interprétation des résultats des propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et magnétiques des composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ ($Z = S$ et Te) substitués par le titane (Ti) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [31] pour calculer les paramètres structuraux. Les propriétés électroniques et magnétiques ont été déterminées par le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié de Tran-Blaha combiné au potentiel de corrélation de la densité locale (TB-mBJ) [32, 33] afin de trouver les gaps parfaits de nos composés étudiés. Enfin, nous avons terminé notre étude par une conclusion générale sur l'effet de substitution des impuretés magnétiques de titane (Ti) sur le comportement demi-métallique et ferromagnétique de nos composés et prédire leur utilisation comme candidats potentiels pour les applications en spintronique.

Bibliographie

- [1] Y. Cui, J. Zhu, H. Tao, S. Liu, Y. Lv, M. He, B. Song, Y. Chen, Z. Zhang, *Computational Materials Science*, 158, 260-264 (2019)
- [2] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, J.P. Araújo, *Journal of Computational Electronics*, 17, 909-919 (2018)
- [3] H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J.P. Araújo, A. Tadjer, M. Elkeurti, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32, 1781-1790 (2019)
- [4] Z. Yunusov, S.U. Yuldashev, Y. Kwon, D. Kim, S. Lee, H. Jeon, H. Jung, A. Kim, T. Kang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 446, 206-209 (2018)
- [5] R. Torquato, S. Shirsath, R. Kiminami, A. Costa, *Ceramics International*, 44, 4126-4131 (2018)
- [6] H. Miyagawa, N. Funaki, S. Koshiba, N. Takahashi, Y. Inada, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476, 213-217 (2019)
- [7] M. Emam-Ismaïl, M. El-Hagary, E. Shaaban, S. Moustafa, G. Gad, *Ceramics International*, 45, 8380-8387 (2019)
- [8] S. Ghosh, C. Choubey, A. Sil, *Superlattices and Microstructures*, 125, 271-280 (2019)
- [9] G. Lei, X.-X. Liu, H.-H. Xie, L. Li, Q. Gao, J.-B. Deng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397, 176-180 (2016)
- [10] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485-L487 (2001)
- [11] S.Y. Wu, H. Liu, L. Gu, R. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. McCartney, D.J. Smith, N. Newman, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047-3049 (2003)
- [12] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, e.D. Ferrand, *Science*, 287, 1019-1022 (2000)
- [13] M. Wang, R. Marshall, K. Edmonds, A. Rushforth, R. Champion, B. Gallagher, *Applied Physics Letters*, 104, 132406 (2014)

- [14] H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 214-218 (2012)
- [15] M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles*, *Physical Review B*, 73, 195102 (2006)
- [16] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, *Materials Chemistry and Physics*, 199, 295-312 (2017)
- [17] B. Debnath, U. Sarkar, M. Debbarma, R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, *Physica B* 530, 53-68 (2018)
- [18] A. Ruoff, T. Grzybowski, *Solid State Physics Under Pressure*, edited by S. Minomura (Terra Scientific, Tokyo), (1985)
- [19] R. Pandey, S. Sivaraman, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52, 211-225 (1991)
- [20] N. Yamashita, T. Ohira, H. Mizuochi, S. Asano, *Journal of the Physical Society of Japan*, 53, 419-426 (1984)
- [21] D. Varshney, N. Kaurav, R. Kinge, R. Singh, *Computational Materials Science*, 41, 529-537 (2008)
- [22] X. Yang, Y. Wang, H. Yan, Y. Chen, *Computational Materials Science*, 121, 61-66 (2016)
- [23] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, F. Dahmane, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30, 917-923 (2017)
- [24] T. Linneweber, J. Bünemann, U. Löw, F. Gebhard, F. Anders, *Physical Review B*, 95, 045134 (2017)
- [25] M. Shahjahan, S.Y. Nizu, *Computational Condensed Matter*, 16, e00305 (2018)
- [26] M.M.A. Salam, *Chinese journal of physics*, 57, 418-434 (2019)

- [27] B. Ghosh, K. Bagani, S. Majumder, M. Modak, M. Ray, M. Sardar, S. Banerjee, *Results in Physics*, 12, 623-628 (2019)
- [28] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, *European Physical Journal B*, 88, 93 (2015)
- [29] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, *RSC Advances*, 5, 92328-92334 (2015)
- [30] H.-F. Lin, W.-M. Lau, J. Zhao, *Scientific reports*, 7, 45869 (2017)
- [31] Z. Wu, R.E. Cohen, *Physical Review B*, 73, 235116 (2006)
- [32] F. Tran, P. Blaha, *Physical review letters*, 102, 226401 (2009)
- [33] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011)
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136, B864 (1964)
- [35] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140, A1133 (1965)
- [36] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*. Vienna University of Technology, Vienna (2001)

Chapitre I

Concepts sur la spintronique et les semiconducteurs magnétiques dilués

I-1 La découverte de la magnétorésistance géante :

La magnétorésistance et l'effet du magnétisme sur le transport de charges provoquent de nombreux phénomènes nouveaux et des applications fascinantes en spintronique [1]. Une structure très simple pour observer l'effet de la magnétorésistance géante (the Giant Magneto Resistance) (GMR) est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique; c'est ce qu'on appelle une «vanne de spin». La couche non magnétique est utilisée pour découpler magnétiquement les couches ferromagnétiques. Les épaisseurs différentes des deux couches ferromagnétiques conduisent à des comportements différents dans leur réponse à un champ magnétique appliqué. Dans une telle configuration, la résistance de la structure magnétique dépend fortement de l'alignement relatif des couches ferromagnétiques. Ainsi, l'état magnétique de la jonction influence le courant électrique qui la traverse. La résistance a une valeur minimale lorsque les couches sont parallèles et d'une valeur maximale lorsqu'elles sont antiparallèles comme indiquée dans la Figure 1.1 [2].

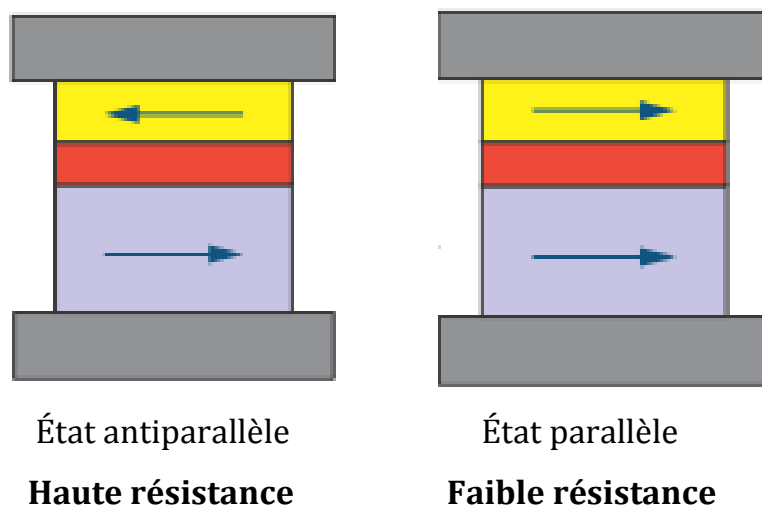


Figure 1.1 : Configurations parallèles et antiparallèles de la magnétisation des deux couches magnétiques.

Les recherches scientifiques sont intéressées au développement de la spintronique depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [3-6]. La magnétorésistance géante est origine des travaux de recherche d'Orsay [8] et Jülich [9] sur l'influence du spin des électrons sur la conductivité électronique dans des multicouches magnétiques formées par de couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées de Fe et Cr [7]. P. Grünberg et al., [10] ont démontré dans leurs travaux expérimentaux que le couplage d'échange des inter-couches est antiferromagnétique dans les multicouches de Fe/Cr. Cette multicouche magnétique est comme un système magnétique, où on peut changer l'orientation relative de la magnétisation dans les couches magnétiques adjacentes de l'antiparallèle à parallèle en appliquant un champ magnétique [7]. M.N. Baibich et al., [8] ont observé le phénomène de la GMR par la réalisation expérimentale des multicouches Fe/Cr montrées par la Figure I.2 suivante.

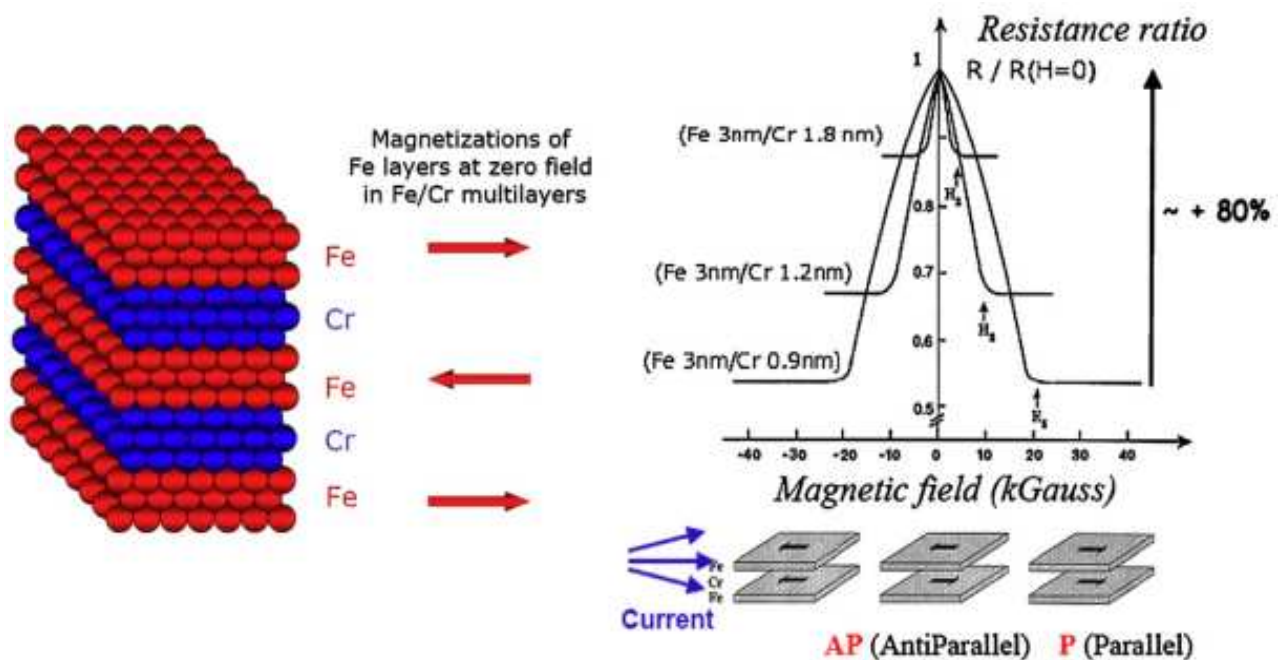


Figure I.2 : La magnétorésistance géante dans les multicouches de Fe/Cr à la température 4,2 K. [7, 8]

La découverte de la magnétorésistance géante a amélioré la performance de stockage des informations de futurs dispositifs moderne à base de logique de spin [11]. Après ces découvertes innovantes, les recherches dans ce domaine se sont accélérées de manière impressionnante et ont progressé vers une gamme de matériaux différents et un certain nombre de techniques pour vérifier l'injection et le transport réussis des porteurs polarisés en spin [11-14].

I-2 La spintronique (l'électronique de spin) :

L'électronique conventionnelle et en particulier le contrôle le flux du courant dans les dispositifs microélectroniques est basé sur la charge électrique des électrons, où le moment magnétique (spin) de l'électron n'est pas pris en considération. Donc, les chercheurs ont exploité le spin de l'électron pour créer un courant appelé courant de spin afin d'améliorer la performance de traitement des données dans les dispositifs électroniques. La spintronique est un moderne domaine de l'électronique qui a attiré l'attention de la communauté scientifique depuis la découverte de la magnétorésistance géante. Dans la spintronique, le spin de l'électron est utilisé comme un deuxième degré de liberté plus sa charge pour améliorer le traitement des données et la performance logique et de stockage de l'information à base des nouveaux dispositifs spintroniques [12, 13, 15, 16].

La spintronique est un domaine émergent qui utilise le spin électronique plutôt que sa charge pour transport, le traitement et de stockage des informations. Les prototypes sont le transistor de spin et le LED de spin. Un point crucial est l'injection de spin, c'est-à-dire la création de courants (haute) polarisés en spin. Il reste à voir si la spintronique peut être développée à son potentiel théoriquement envisagé et jouera un rôle commercialement important au cours de la microélectronique. Le degré de liberté de spin promet également un potentiel pour le traitement de l'information quantique en raison de son faible

couplage à la charge et aux phonons et au long temps de déphasage qui en résulte [17]. Une grande variété de phases magnétiques a été largement exploitée dans la conception de dispositifs technologiques et de nouvelles fonctionnalités matérielles. Certains exemples récents de phénomènes magnétiques utilisés pour des applications technologiques sont colinéaires et l'antiferromagnétisme non colinéaire pour la spintronique [18-21] et les mémoires magnétiques [22], dans lesquelles à la fois la charge et les propriétés du moment magnétique ou du spin sont exploitées simultanément.

La technologie de réfrigération générée grâce à la présence du magnétisme a également fait l'objet d'études au cours des dernières décennies. Cette technologie a le potentiel de perturber notre société car il promet d'être respectueux de l'environnement et plus efficace que les moteurs actuels basés sur la compression et l'expansion des gaz nocifs [23, 24]. Le ferromagnétisme [25] et l'antiferromagnétisme [26, 27] est souvent considéré comme produisant des effets de refroidissement, mécanismes disponibles pour créer de nouveaux dispositifs de refroidissement. L'antiferromagnétisme frustré, dans laquelle la disposition géométrique des atomes conduit à un conflit d'interactions magnétiques concurrentes entre les moments magnétiques, a également été exploitée pour obtenir des phases nouvelles et compliquées pour leur utilisation pour produire la réfrigération [18, 28]. L'avantage attendu de nouveaux dispositifs à base de la spintronique par rapport à l'électronique conventionnelle sera la non-volatilité, l'accroissement de la vitesse de traitement des données, l'amplification des densités des transistors et la réduction de la consommation de l'énergie [29]. Le développement de la rapidité des opérations quantiques et la performance de la communication constitue actuellement un grand défi pour la spintronique. Le rôle particulier de spin dans ce contexte résulte du fait qu'il peut garder la cohérence de spin durant une grande durée considérablement plus longue [30]. Donc, les dispositifs quantiques de spin [30, 31], peuvent changer

non uniquement les concepts de fonctionnement des systèmes, pourtant aussi la fondement de l'architecture de l'informatique. Cependant, le préférable candidat pour le meilleur transport de l'information quantique dans certains composés se base sur les spins nucléaires, où ils atteignent plusieurs heures pour le temps de la cohérence des spins [32].

I-3 Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont obtenues par la substitution partielle des ions magnétiques de transition aux sites cationiques des composés semiconducteurs hôtes, ils ont subit un intérêt considérable pour les chercheurs en raison de leurs applications potentielles pour les dispositifs spintroniques [33-37]. Les semiconducteurs magnétiques dilués sont généralement des semiconducteurs de type II-VI ou III-V dopés avec des ions magnétiques jusqu'à plusieurs dizaines pour cent. Cela signifie qu'ils peuvent également être considérés comme des alliages pour des concentrations plus élevées, avec les conséquences correspondantes pour les dépendances de composition des phonons, la bande interdite, les énergies de liaison [38]. La nature ternaire de ces alliages nous permet de distinguer le gap énergétique, la masse effective, la constante de réseau et d'autres paramètres physiques importants en faisant varier la composition de l'alliage. Secondement, les propriétés magnétiques d'un semiconducteur magnétique dilué sont actuellement importantes en raison de la nature désordonnée du sous-réseau magnétique, affichant, par exemple, une transition verre de spin. Enfin, l'interaction des moments localisés avec les électrons de la bande affecte profondément les paramètres de la bande d'énergie et du niveau d'impureté du semiconducteur, conduisant à de nouveaux effets physiques, en particulier en présence d'un champ magnétique externe [39].

Récemment, les propriétés magnétiques influées par les désordres des semiconducteurs magnétiques dilués ont retenu beaucoup l'attention en raison de leur importance pour les applications spintroniques à base de ces composés [40, 41]. Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, les ions magnétiques sont légèrement dopés dans un semiconducteur hôte. Ils jouent double rôle d'un accepteur et d'un moment magnétique localisé en raison de leurs états d partiellement remplis [42]. À basse température, les semiconducteurs magnétiques dilués se sont révélés comme composés ferromagnétiques [4, 43]. Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, l'état ferromagnétique est un ordre à long terme de moments d'impuretés magnétiques répartis de façon aléatoire. L'échange de spin local entre les ions magnétiques et les trous sont les causes essentielles des propriétés magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués [43, 44]. À basse température, ce couplage d'échange produit une interaction ferromagnétique efficace à longue distance entre les moments locaux d'impuretés [45, 46]. Le grand intérêt de la recherche dans ce domaine est élaborer un semiconducteur magnétique dilué ferromagnétique à température ambiante, qui peut être incorporé dans des hétéro-structures semiconductrices pour être utilisé dans des applications électroniques et optoélectroniques. C'est l'un des difficultés rencontrées dans l'avancement de la recherche dans le domaine des dispositifs spintroniques [47].

I-4 Les différents types de semiconducteurs magnétiques dilués :

L'objectif de l'élaboration de ces composés est de créer des matériaux qui ont des propriétés conductrices, mais possèdent également des propriétés magnétiques en même temps. Comme illustré sur la Figure 1.3, on peut voir un semiconducteur magnétique dilué comme un lien entre des semiconducteurs non magnétiques, c'est-à-dire GaAs ou InAs, et des semiconducteurs magnétiques purs, c'est-à-dire des chalcogénures ou spinelles.

Dans un semiconducteur ferromagnétique dilué, un petit nombre d'atomes dans le semiconducteur sont remplacés par des dopants magnétiques, qui possèdent un grand moment magnétique. La composition du dopant est dans la plage de pourcentage. Les atomes dopants typiques sont généralement les éléments 3d tels que les éléments Fe, Cr ou Mn, produisant des semiconducteurs magnétiques dilués tels que les matériaux suivants [48].

- Les semiconducteurs magnétiques dilués à base de semiconducteurs de type II-VI: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$.
- Les semiconducteurs magnétiques dilués à base de semiconducteurs de type IV-VI: $(\text{Pb},\text{Sn},\text{Mn})\text{Te}$
- Les semiconducteurs magnétiques dilués à base de semiconducteurs de type III-V: $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

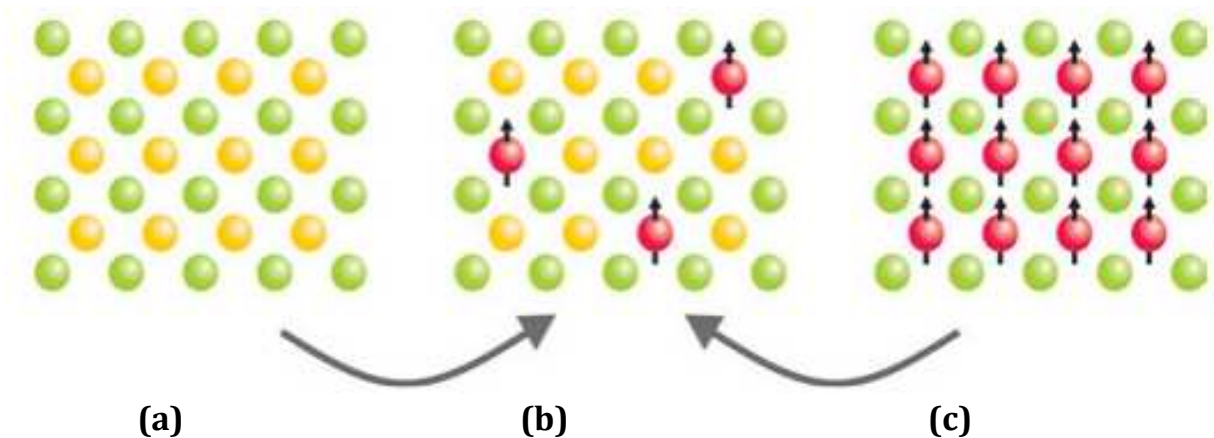


Figure I.3 : (a) Semiconducteurs GaAs et InAs, (b) Semiconducteurs magnétiques dilués (GaMn)As, (c) Semiconducteurs magnétiques EuO, CdCr_2Se_4

I-5 Les interactions d'échanges dans les DMS :

Les interactions d'échange induites dans les semiconducteurs magnétiques dilués résultent de l'effet d'interaction sp-d ou d-d. L'interaction sp-d provient de l'interaction entre les états électroniques des bandes de valence ou de conduction et les états localisés des états d de l'impureté de métal de transition comme l'atome de manganèse (Mn), tandis que l'interaction d-d résulte de l'interaction entre les moments magnétiques des états d des atomes de Mn. L'importance du manganèse vient du fait que ses états électroniques d sont à partiellement remplis, le moment orbital des états d disparaît tandis que le spin a un maximum. Ainsi, le semiconducteur magnétique dilué comme le $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, où x représente la fraction molaire des ions Mn qui remplacent les ions Cd. Les électrons d du manganèse sont considérablement plus localisés que les électrons s et p, qui sont supposés contribuer à la conduction et à la valence bandes), où leur interaction avec les électrons délocalisés est relativement faible [49].

I-5.1 Les interaction d'échanges sp-d :

L'effet des ions magnétiques sur les porteurs de charge est décrit par d'interaction d'échange s-d (pour la bande de conduction) ou p-d (pour la bande de valence). La nature de cette interaction est purement électrostatique [50], mais elle peut être exprimée par un produit scalaire des spins en interaction. Sous la forme d'un Hamiltonien Heisenberg [51].

$$\hat{H} = - \sum_i J(r - R_i) \sigma \cdot S_i \dots \dots \dots (I.1)$$

où σ et S_i désignent les opérateurs de spin du porteur et le i-ème ion magnétique, respectivement. L'ion magnétique étant placé à la position caractérisée par

le vecteur de réseau R_i . J est un opérateur efficace agissant sur les coordonnées spatiales du porteur.

D'autre part, l'approximation du champ moyen est souvent parachevée par l'approche du cristal virtuel. Les ions magnétiques et les cations hôtes distribués aléatoirement sur les sous-réseaux des cations sont remplacés par une structure périodique possédant des cations caractérisés par des propriétés similaires aux cations hôtes et des ions magnétiques, qui sont moyennés sur des poids à base de probabilités d'occupation. Selon les concepts de ces approches, l'Hamiltonien de l'ion porteur peut être décrit par les relations suivantes, qui décrivent les électrons de la bande de conduction et de conduction respectivement [49]:

$$\hat{H} = -N_o \alpha x \sigma_z \langle S_z \rangle \dots \dots \dots (I.2)$$

$$\hat{H} = -N_o \beta x \sigma_z \langle S_z \rangle \dots \dots \dots (I.3)$$

où N_0 indique le nombre de cellules par unité de volume des porteurs de la bande de valence, et $\alpha = \langle S/J/S \rangle$ et $\beta = \langle X/J/X \rangle$ désignent les intégrales d'échange pour les états de conduction et de valence, respectivement.

L'application de l'Hamiltonien de cette forme sur les états localisés au point de haute symétrie Γ dans la zone de Brillouin, produit une séparation (splitting) de spins des bandes de conduction et valence. Les splittings de spins sont séparés par des énergies ΔE_c et ΔE_v respectivement pour les bandes de conduction et valence, représentés par les expressions suivantes [49]:

$$\Delta E_c = |N_o \alpha x \langle S_z \rangle| \dots \dots \dots (I.4)$$

$$\Delta E_v = |N_o \beta x \langle S_z \rangle| \dots \dots \dots (I.5)$$

A partir de ces deux relations, on peut calculer les constantes d'échanges $N_o \alpha$ et $N_o \beta$. Généralement, le paramètre d'échange $N_o \alpha$ est positive qui indique

que l'interaction est ferromagnétique, tandis que l'interaction anti-ferromagnétique est expliquée par la valeur négative de la constante d'échange $N_o\beta$ [52].

I-5.2 Le double échange :

Le mécanisme de l'interaction de double échange a été proposé par Zener en 1951. Ce modèle mécanisme explique la forte corrélation dans certains matériaux magnétiques come les manganites et des pérovskites [53, 54]. Ce modèle explique l'origine de l'interaction ferromagnétique où les ions sont les transporteurs des électrons entre les états cationiques de charges différentes de l'atome de manganèse, ces atomes sont séparés par une grande menant à un échange direct (cation-cation) nul. D'après ce modèle, l'état fondamental formé par les électrons localisés doit être caractérisé par une configuration parallèle des spins. Ainsi, l'électron se déplace dans un environnement assuré par les spins parallèles les électrons localisés, produisant des interactions magnétiques-magnétiques comme indiqué dans la Figure I.4 [55].

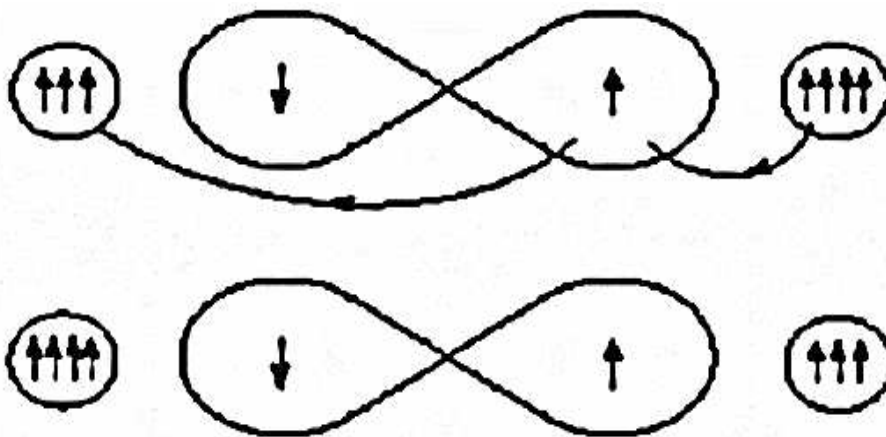


Figure I.4 : Le double échange, cas de deux ions Mn⁴⁺ et Mn³⁺ séparés par un ion d'oxygène.

Le double échange se traduit par le saut virtuel d'un électron d d'un ion de manganèse Mn à un autre, en fonction de la transition $(d^4-d^5) \rightarrow (d^5-d^4)$. Dans le cas où les spins de Mn sont parallèles, la transition virtuelle ne consomme pas d'énergie, réellement les deux sites de Mn sont inéquivalents, ils peuvent subir différents champs électriques intégrés. Si les spins sont antiparallèles, la transition virtuelle conduit à un état excité des états de Mn, où le cinquième électron a un spin opposé, ce qui requiert une énergie additionnelle d'après la règle de Hund. Par conséquent, le gain en énergie cinétique est plus faible pour la configuration de spin antiparallèle, produisant une interaction de type ferromagnétique [47].

I-5.3 L'interactions d'échange d-d :

Dans les semiconducteurs magnétiques dilués de type $A_{1-x}TM_xB$, où TM se réfère au l'élément magnétique de transition substitué, il existe une importante interaction d'échange magnétique d-d entre les états d des ions magnétiques, comme par exemple les atomes de transition de manganèse (Mn). Pour le cas connu de l'interaction l'échange indirect, se produise en raison de l'interaction d'échange sp-d, qui résulte de l'interaction répulsive ou attractive entre les électrons des états de la bande de valence et les ions magnétiques voisins suivant la contribution et arrangement des spins itinérants et localisés. Ce système est décrit par une configuration spatiale des états de la bande de valence des spins majoritaires et minoritaires, où un arrangement antiferromagnétique des spins adjacents localisés est obtenu pour une énergie minimum, comme il est montré sur la Figure I.5 [47, 56-58]. Plusieurs recherches ont été étalées afin de déterminer l'origine du mécanisme de l'interaction d'échange d-d. A cause de la grande distance entre les atomes Mn-Mn, l'échange direct peut être négligé ainsi que l'échange itinérant dans les éléments de transition [59].

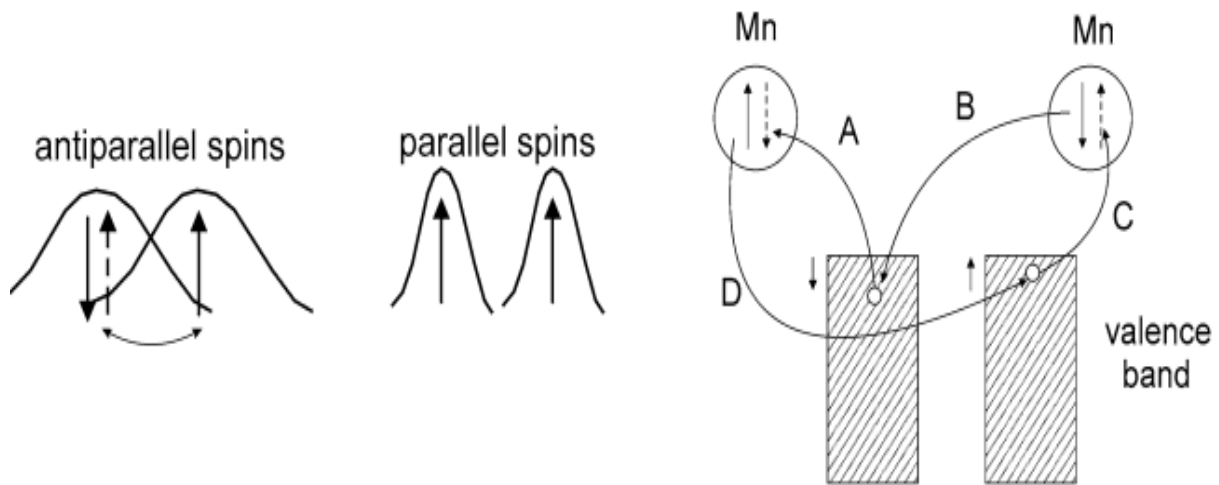


Figure I.5 Interaction d-d.

À Gauche : La fonction d'onde des deux configurations des spins antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour la configuration antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique.

À droite : Évolution de quatre arrangement permettant d'un échange de spins entre deux atomes de manganèse (Mn). Les flèches pleines et pointillées désignent respectivement les spins dans l'état initial et final.

I-5.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le modèle de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) est un mécanisme qui explique le ferromagnétisme et l'origine des interactions magnétiques dans certains matériaux comme les terres rares. L'interaction RKKY se produit entre les électrons localisés 4f des atomes terres rares par l'intermédiaire des électrons de conduction, cette interaction est très forte de type indirect [60]. Ce mécanisme est performant pour les composés qui ont une densité élevée de porteurs itinérants comme par exemple les métaux et les semiconducteurs fortement dégénérés et aussi pour quelques semiconducteurs magnétiques dilués dont le ferromagnétisme est créé par des porteurs itinérants [61]. Le mécanisme

RKKY est un couplage indirect, où un moment magnétique interagit avec la polarisation produite de spin des porteurs d'un autre moment magnétique adjacent. La Figure 1.6 représente l'interaction RKKY de Rudermann-Kittel, où l'interaction indirecte entre deux noyaux se produit par l'interaction hyperfine avec les électrons itinérants [62]. Dans les DMS, on peut appliquer le modèle RKKY pour déterminer les interactions d'échange indirect qui se produisent entre les moments magnétiques localisés des électrons et les trous des impuretés magnétiques introduites dans le matériau DMS [61].

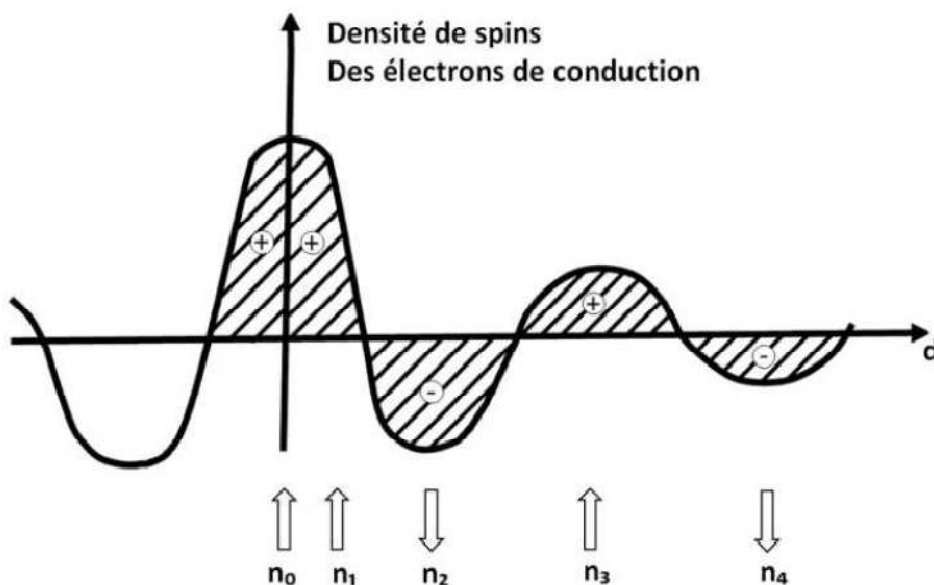


Figure 1.6 : L'interaction d'échange indirect RKKY.

(+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow sont les orientations des moments magnétiques. [60]

I-6 Les semiconducteurs magnétiques dilués demi-métalliques :

Récemment, plusieurs recherches travaux expérimentaux et théoriques ont trouvé que les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) sont considérés comme candidats promoteurs pour les applications spintroniques car ils révèlent un comportement demi-métallique ferromagnétique et des températures de

Curie supérieurs à la température ambiante [63]. Dans un demi-métallique comme par exemple un composé semiconducteur magnétique dilué, la polarisation en spin résulte est générée par la distinction des contributions des densités d'états électroniques des spins majoritaires (up) et minoritaires (down) au niveau de Fermi [63, 64]. Cependant, la polarisation en spin (P) d'un matériau demi-métallique est calculée par la relation suivante [65].

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \dots \dots \dots (1.6)$$

où $N_{\downarrow}(E_F)$ et $N_{\uparrow}(E_F)$ désignent respectivement les valeurs des densités d'états électroniques des spins majoritaires et minoritaires autour du niveau de Fermi (E_F). L'interprétation de la caractéristique demi-métallique a été introduite par de Groot et al. [66], comme un matériau qui révèle une nature métallique pour un chanel de spin et un caractère semiconducteur pour l'autre direction de spin. Si un matériau est demi-métallique ferromagnétique, sa polarisation en spin $P = 100 \%$, comme montré dans la Figure 1.7. [67]. Par conséquent la valeur de la densité d'états électroniques des spins majoritaires ou minoritaires égale à zéro.

Le caractère demi-métallique ferromagnétique joue un rôle important dans le développement de nouveaux matériaux pour les dispositifs spintroniques, notamment comme source de porteurs injectés polarisés en spin dans les DMS. En outre, les semiconducteurs magnétiques dilués peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour la nouvelle génération d'appareils électroniques ou spintroniques basés sur le spin, qui exploite le spin des porteurs de charge dans le domaine émergent des matériaux prometteurs pour les appareils multifonctionnels basés sur le spin [12, 13, 68, 69]. L'objectif principal de la spintronique est de développer et élaborer de nouveaux dispositifs

électroniques performants pour le traitement et le stockage des données comme par exemple les disques durs à grande capacité, les mémoires et les capteurs [70].

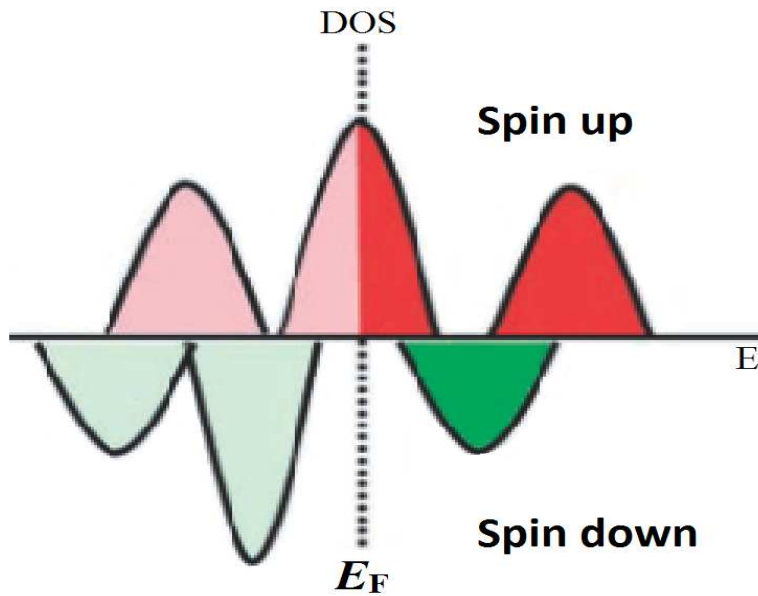


Figure 1.7 : Matériau demi-métallique, où les spins majoritaires sont métalliques et les spins minoritaires ont un caractère semiconducteur. [67]

Bibliographie

- [1] S. Bader, S. Parkin, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1 (2010) 71–88.
- [2] *Handbook of Surface Science, Magnetism of Surfaces Interfaces_ and Nanoscale Materials-Elsevier.* Alexei A. Maradudin, page (2016)
- [3] 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)
- [4] Y. Kajiwara, et al., *Nature* 464, 262 (2010)
- [5] K. Uchida, et al., *Nat. Mater.* 9, 894 (2010)
- [6] Zhanga, W., Gao, W., Zhanga, X., Lia, Z., Lu, G. : *Appl. Surf. Sci.* 434, 643–668 (2018)
- [7] Fert, A.: *Thin Solid Films* 517, 2–5 (2008)
- [8] 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)
- [9] Binash, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W.: *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989)
- [10] Grünberg, P., Schreiber, R., Young, Y., Brodsky, M.B., Sowers, H.: *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442 (1986)
- [11] Rugang Geng, Timothy Tyler Daugherty, Kevin Do, Hoang Mai Luong, Tho Duc Nguyen, A review on organic spintronic materials and devices: I. Magnetic field effect on organic light emitting diodes, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1 (2016) 128-140
- [12] 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)
- [13] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Spintronics: fundamentals and applications.* *Rev. Mod. Phys.* 76, 323–410 (2004)

-
- [14] Y. Tian, S. Yan, Giant magnetoresistance: history, development and beyond, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 56 (2013) 2-14.
- [15] Miah, M.I.: Generation and detection of spin current in semiconductors: Semiconductor spintronics. *Materials Today: Proceedings* 2, 5111–5116 (2015)
- [16] Han, W.: *APL Materials* 4, 032401-9 (2016)
- [17] *The Physics of Semiconductors, An Introduction Including Nanophysics and Applications*, Marius Grundmann, Springer, (2016)
- [18] Eduardo Mendive Tapia, *Ab initio Theory of Magnetic Ordering, Electronic Origin of Pair- and Multi-Spin Interactions*, ISBN 978-3-030-37238-5, Springer Theses, (2020)
- [19] Jungwirth T, Marti X, Wadley P, Wunderlich J.: Antiferromagnetic spintronics. *Nat Nanotechnol* 11:231 (2016)
- [20] Zhang Y, Sun Y, Yang H, Železný J, Parkin SPP, Felser C, Yan B Strong anisotropic anomalous hall effect and spin hall effect in the chiral antiferromagnetic compounds Mn_3X ($X = Ge, Sn, Ga, Ir, Rh, \text{ and } Pt$). *Phys Rev B* 95:075128 (2017)
- [21] Železný J, Zhang Y, Felser C, Yan B.: Spin-polarized current in noncollinear antiferromagnets. *Phys Rev Lett* 119:187204 (2017)
- [22] Wadley P, Howells B, Železný J, Andrews C, Hills V, Campion RP, Novák V, Olejník K, Maccherozzi F, Dhesi SS, Martin SY, Wagner T, Wunderlich J, Freimuth F, Mokrousov Y, Kuneš J, Chauhan JS, Grzybowski MJ, Rushforth AW, Edmonds KW, Gallagher BL, Jungwirth T.: Electrical switching of an antiferromagnet. *Science* 351(6273):587–590 (2016)
- [23] Tishin AM, Spichkin YI.: *The magnetocaloric effect and its applications*, vol 6. CRC Press, Boca Raton (2003)

-
- [24] Sandeman KG.: Magnetocaloric materials: the search for new systems. *Scr Mater* 67(6):566–571 (2012)
- [25] Petit L, Paudyal D, Mudryk Y, Gschneidner KA, Pecharsky VK, Lüders M, Szotek Z, Banerjee R, Staunton JB.: Complex magnetism of lanthanide intermetallics and the role of their valence electrons: Ab initio theory and experiment. *Phys Rev Lett* 115:207201 (2015)
- [26] Nikitin SA, Myalikhgulyev G, Annaorazov MP, Tyurin AL, Myndyev RW, Akopyan SA.: Giant elastocaloric effect in FeRh alloy. *Phys Lett A* 171(3):234–236 (1992)
- [27] Staunton JB, Banerjee R, dos Santos DM, Deak A, Szunyogh L.: Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: compositional hypersensitivity of FeRh. *Phys Rev B* 89:054427 (2014)
- [28] Matsunami D, Fujita A, Takenaka K, Kano M.: Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn₃GaN. *Nat Mater* 14:73 (2015)
- [29] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* 19, 828 (2008)
- [30] Benett. C.H, Di Vincenzo. D.P: *Nature* 404, 247 (2000)
- [31] Burkard, G., Loss, D., Di Vincenzo, D.: *Phys. Rev. B* 59, 2070 (1999)
- [32] Kane, B.E.: *Nature* 393, 133 (1998)
- [33] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* 287 (2000) 1019-1022.
- [34] T. Dietl, A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides, *Nat. Mater.* 9 (2010) 965-974.
- [35] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, Ferromagnetism above room temperature in

- bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, *Nat. Mater.* 2 (2003) 673-677.
- [36] Z.F. Li, T.Y. Yang, X.J. Zhao, Q. Zhao, H. Yu, M.Z. Zhang, Doping-concentration-induced ferromagnetism and antiferromagnetism in $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Dy}^{3+}$ quantum dots, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 9648-9654.
- [37] J. Coey, M. Venkatesan, C. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nat. Mater.* 4 (2005) 173-179.
- [38] *Semiconductor Optics 1*, Heinz Kalt · Claus F. Klingshirn, Graduate Texts in Physics Linear Optical Properties of Semiconductors, Springer, (2019)
- [39] Furdyna, J. K., Samarth, N.: Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors: A review (invited). *Journal of Applied Physics*, 61(8), 3526–3531 (1987)
- [40] T. Jungwirth, J. Wunderlich, V. Novák, K. Olejník, B.L. Gallagher, R.P. Campion, K.W. Edmonds, A.W. Rushforth, A.J. Ferguson, P. Němec, *Rev. Modern Phys.* 86 (2014) 855.
- [41] T. Dietl, H. Ohno, *Rev. Modern Phys.* 86 (2014) 187.
- [42] O. Fedorych, E.M. Hankiewicz, Z. Wilamowski, J. Sadowski, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 045201.
- [43] A. Chattopadhyay, S.D. Sarma, A.J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 227202.
- [44] E.H. Hwang, S.D. Sarma, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 035210.
- [45] A. Kaminski, V.M. Galitski, S.D. Sarma, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 115216.
- [46] Bui, D.-H., Phan, V.-N.: Ferromagnetic clusters induced by a nonmagnetic random disorder in diluted magnetic semiconductors. *Annals of Physics*, 375, 313–321 (2016)
- [47] Cibert, J., Scalbert, D.: *Diluted Magnetic Semiconductors: Basic Physics and Optical Properties - Spin Physics in Semiconductors*, Springer, (2008)
- [48] Schäpers, T.: *Semiconductor Spintronics*, Degruyter, (2016)

-
- [49] Gaj, J. A., & Kossut, J. (Eds.). Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science, Springer, (2010)
- [50] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Brooks Cole, Boston, (1976)
- [51] J. Kossut, Phys. Stat. Sol. (b) 72, 359 (1975)
- [52] Gaj, J.A., Planel, R., Fishman, G.: Sol. State Commun. 29, 435 (1979)
- [53] Zener, C.: Phys. Rev., 81(3), 440–444 (1951)
- [54] Anderson, P.W., Hasegawa, H.: Phys. Rev. 100, 675 (1955)
- [55] Wachter, P.: in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. ed. Gschneidner, J.K.A., Eyring, L.: Vol. 2; North-Holland, Amsterdam, (1979)
- [56] Dietl, T., Haury, A., Merle d'Aubigné, Y.: Phys. Rev. B, 55(6), R3347–R3350 (1997)
- [57] Larson, B.E., Ehrenreich, H.: J. Appl. Phys. 67, 5084 (1990)
- [58] Herring, C.: in "Magnetism," Vol. IV, edited by Rado, G.T., Suhl, H.: Academic, New York, p. 99 (1963)
- [59] Averous, M., Balkanski, M.: Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors. (Eds.). (1991)
- [60] Rudermann, M.A., Kittel, C.: Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- [61] Skomski, R., Zhou, J., Zhang, J., Sellmyer, D.J.: J. Appl. Phys. 99 (2006)
- [62] De Boeck, J., Oesterholt, R., Van Esch, A., Bender, H., Bruynseraede, C., Van Hoof, C., Borghs, G.: Appl. Phys. Lett. 68, 2744 (1996)
- [63] 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 (2014)
- [64] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166 (2015)

- [65] Soulen Jr, R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: *Science* 282, 85–88 (1998)
- [66] de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024-2027 (1983)
- [67] Felser, C., Fecher, G.H., Balke, B.: *Angew. Chem. Int. Edit.* 46, 668-699 (2007)
- [68] Ohno, H.: *Science* 281, 951 (1998)
- [69] Pickett, W.E., Moodera, J.S.: *Phys. Today* 54, 39 (2001)
- [70] Hirohata, A., Sukegawa, H., Yanagihara, H., Žutić, I., Seki, T., Mizukami, S., Swaminathan, R.: *IEEE T. Magn.*, 51, 0800511 (2015)

Chapitre II

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

II-1 Introduction :

Dans les solides, les noyaux et les électrons interagissent électriquement par l'intermédiaire de leurs charges (interactions noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron). La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée problème à N-corps [1]. A cause du nombre important de variables (électroniques et nucléaires), le traitement exact des systèmes quantiques réels est une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins moins complexes, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales.

Afin d'expliquer les théories fondamentales de la méthode ab initio utilisée dans nos calculs. On définit les approximations quantiques introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer [2] et l'approximation de Hartree-Fock [3], ensuite le concept de fonctionnelle de la densité (DFT) basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) [4] et l'approche de Kohn et Sham (1965) [5]. Nous expliquons aussi les différentes approximations du potentiel d'échange-corrélation (LDA [6], GGA [7], TB-mBJ [8]).

II-2 Hamiltonien total d'un système électronique :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, le problème théorique fondamental de la physique du solide est de maîtriser l'organisation intime de ces particules qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système et il faut faire appel à la

mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où :

E est l'énergie totale du système.

H son Hamiltonien.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système .il est nécessaire de faire un certain nombre de simplification, l'Hamiltonien total d'un cristal s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Où :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_n} \quad (\text{II-3})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{II-4})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La résolution de l'équation (II-1) en tenant compte de tous les termes de l'Hamiltonien est impossible. C'est pourquoi de nombreuses approches ont été faites afin de pouvoir résoudre cette équation. A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II-2) dont les premières sont celles de Hartree [9] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [10], que nous exposons ci-dessous.

II-3 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :

Le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger. En considérant que la masse des électrons est trop faible devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et de traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [2].

L'Hamiltonien décrit dans l'équation (II-2) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. et l'équation (II-2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II} - 8)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique du problème vibrationnel de

l'équation de Schrödinger.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

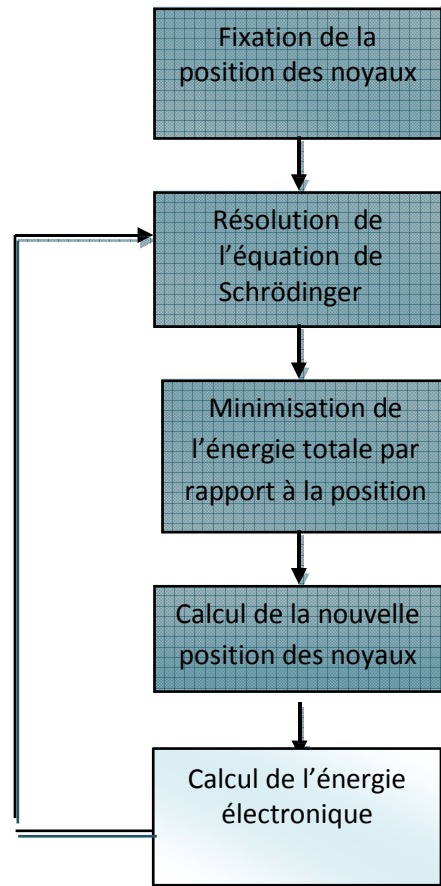


Figure II-1 : Algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le problème de résolution de Schrödinger se réduit au comportement des électrons, mais des approximations supplémentaires sont nécessaires, car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène.

II-4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . une fonctionnelle associe un scalaire $x = F(f)$ à toute fonction f . une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f . La DFT Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree [9] et Hartree-Fock [3].

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [11] et Fermi [12] qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

II-4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4]. Premièrement, un système à l'état fondamental est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(r)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho(r)] \quad (\text{II} - 9)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Une conséquence immédiate de

ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montrés que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II} - 10)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II} - 11)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II} - 12)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II-4.2 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [5] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la

densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\mathbf{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 13)$$

Où : $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle = 1, \dots, N \quad (\text{II} - 14)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{II} - 15)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II} - 16)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales

occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II} - 17)$$

Les équations (II-14) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II-13) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, en d'autres termes, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II-4.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

En plus du calcul auto cohérent, La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations.

II-5 Approximations utilisées dans la DFT :

II-5.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [6] (Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

Dans l'approximation LDA, on suppose que la densité est équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

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

Dans la quelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électron dont la contribution est supposée uniforme de densité $\rho(r)$ constante.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II} - 19)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) (Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II} - 20)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II} - 21)$$

Où : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = 0.4581/r_s \quad (\text{II} - 22)$$

Avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II} - 23)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [13], et a été donnée par Perdew et Zunger [14] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} r_s > 1 \quad (\text{II} - 24)$$

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s r_s < 1 \quad (\text{II} - 25)$$

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II-5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais également de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ [7]. Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II} - 26)$$

Ou $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon

significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. La version la plus utilisée de la GGA en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [15]. Bien que l'approximation GGA et ses différentes variantes aient largement montré leur efficacité de calculs, elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap peut atteindre 50% par rapport aux données expérimentales [16].

II-5.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [8], a été récemment publiée par Tran et Blaha [17]. Il s'agit du potentiel mBJ(modified Becke Johnson Potentiel)(dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio WIEN2k. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA et GGA. Tran et Blaha [18] ont testé le potentiel d'échange propose par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exact c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats.

Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnels hybrides [19-21] et la méthode GW [22-24].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-27})$$

Où :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r)$ est la densité de l'énergie cinétique .

$$\text{Et } V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II-28})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR)[25] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme x_σ dans l'équation (II-28) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$, tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-29})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II-27), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla \rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}$

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-30})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap

plus large (sa valeur varie de 1.4 à 1.7). En s'inspirant du principe des fonctionnels hybrides crantés (ScreenedHybridFunctional, HSE) [26], Tran et Blaha ont utilisé l'équation (II-27) pour ajuster la valeur de c . Donc, l'équation (II-27) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

II-5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes de premier principe ou ab initio demandent beaucoup de temps de calcul, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucune donnée expérimentale dans les calculs. En vue de décrire correctement les fonctions d'ondes de l'électron du système étudié. La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II} - 31)$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II-2. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II} - 32)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec

les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II} - 33)$$

i : représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

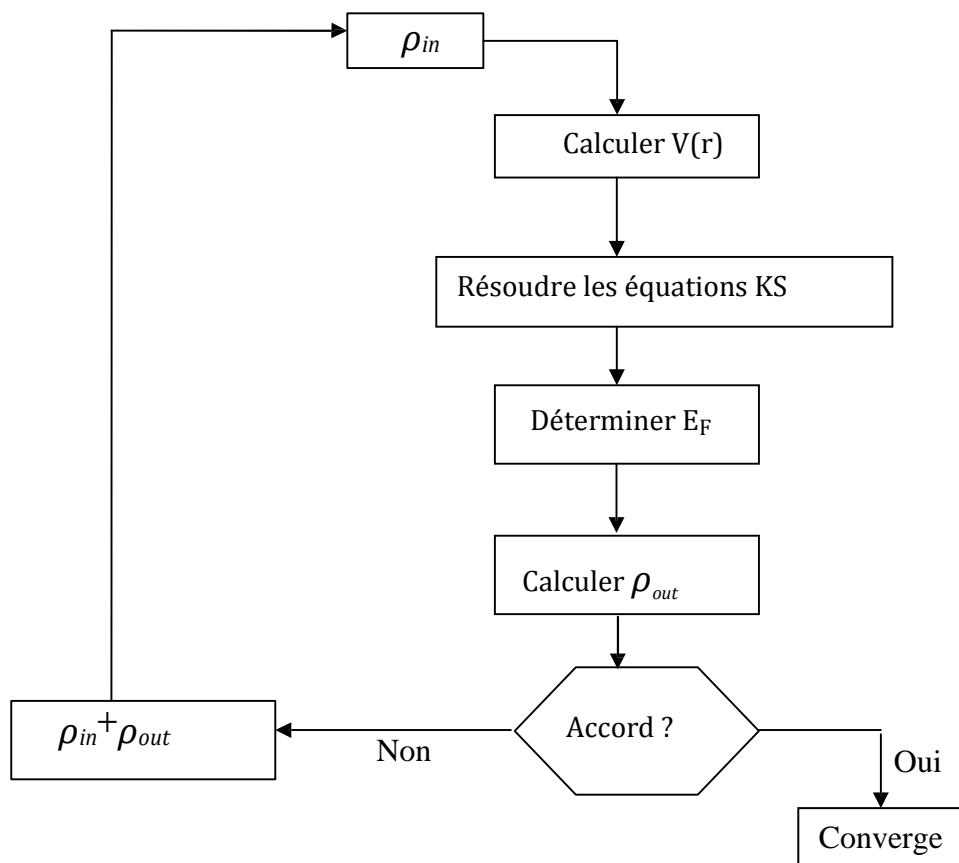


Figure II-2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) , développée par Andersen [27], est considérée comme une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [28,29] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks) [30]. Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la Figure II-3).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour permettre aux utilisateurs de traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère «Muffin-Tin» MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \quad \text{à l'intérieur de la sphère} \quad (\text{II} - 34)$$

$$V(r) = \sum_k V_k e^{ikr} \quad \text{à l'extérieur de la sphère} \quad (\text{II} - 35)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II-6.1 Méthode APW :

Dans son article, Slater [31] expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) d'une façon explicite et détaillée . Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin- Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont

développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrodinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II-3).

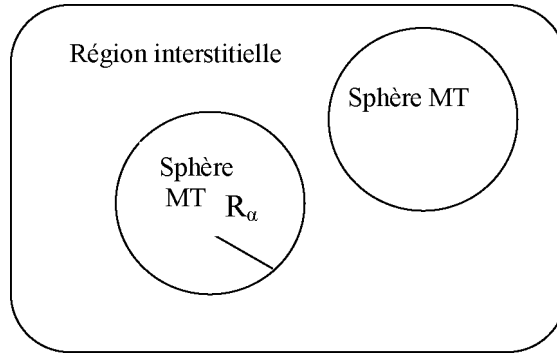


Figure II-3 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques

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

$$\phi(r) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r > R_\alpha \quad (\text{II} - 36)$$

$$\phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II} - 37)$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{II} - 38)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-38) sont orthogonales à tout état

propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[27,32]comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 39)$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-39) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4 \prod i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{II} - 40)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci

signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-40). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [33] et par Andersen [27]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-6.2 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II-38) et la fonction $U_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II} - 41)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 42)$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (\text{II} - 43)$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l . D'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-

LAPW.

Takeda et Kubler [34] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [35] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II-6.3 Rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, donc on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361(1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87, 457 (1927).
- [3] V. Fock, Z. Phys.61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136, B864 (1964).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140(4) : 31, 32, (1965) 1133–1138
- [6] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [7] P. Perdrew et Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800(1986).
- [8] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124,221101(2006).
- [9] R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc.24, 89 (1928).
- [10] Parr, R.G., Yang, W.: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [11] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc.,26, 376 (1930)
- [12] E. Fermi, Z. Phys.,48, 73 (1928)
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [15] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids\Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [16] M. T. Yin et M. L. Cohen, Phys. Bev., Vol. B 26 (1979)5668.
- [17] Tran F and Blaha P, Phys. Rev. Lett. 102,226401(2009).
- [18] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [19] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, J. Chem. Phys. 123, 174101 (2005).
- [20] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 124,154709(2006).

- [21] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, J. Chem. Phys. 125,249901(2006).
- [22] Aulbur W G, Stadele M, and Gorling A, Phys. Rev. B 62 (2000)7121.
- [23] Faleev S V, Schilfgaard M V and Kotani T, phys. Rev. Lett. 93, (2004) 126406.
- [24] Shishkin M, Marsman M and Kresse G, Phys. Rev. Lett. 99, (2007)246403.
- [25] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39, (1989)3761.
- [26] Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, J. Chem. Phys, 129, 124103(2008).
- [27] O.K. Andersen, Phys.Rev.B12, 3060 (1975)
- [28] J.C Slater, Phys.Rev. 51, 856 (1937)
- [29] J.C Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964)
- [30] T.L.Loucks," The Augmented Plane Wave Method", Benjamin, New York (1967).
- [31] J.C Slater, Phys.Rev. 51, 856 (1937)
- [32] T. Takeda and J.Kubler, J.Phys. F5, 661 (1979).
- [33] D.D.Koelling and G.O.Arberman, J.Phys. F 5, 2041 (1975).
- [34] T. Takeda and J.Kubler, J.Phys. F5, 661 (1979).
- [35] D. Singh, Phys.Rev.B43, 6388(1991).

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Détails des calculs :

Les concepts du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) « DFT » [1, 2] ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) « FP-LAPW » [3] implémentées dans le code WIEN2k [4] ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures de strontium SrS et SrTe substitués par le titane (Ti) tels que les composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ (avec $Z = S$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . Pour les paramètres structuraux, le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA- WC) [5], tandis que le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) combiné au potentiel de corrélation de la densité locale [6, 7] a été utilisé pour déterminer les structures électroniques et propriétés magnétiques.

Les moyens des rayons des sphères Muffin-tin ont été choisis pour les atomes Sr, Ti, S et Te à condition que ces sphères ne se chevauchent pas. Les fonctions de base ont été étendues autour des sites atomiques, et les potentiels ont été décrits en combinaison d'harmoniques sphériques, c'est-à-dire pour les sphères atomiques le cutoff est $l_{\max} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle, ils ont été étendues en ondes planes avec un cutoff $R_{MT} k_{\max} = 9$, où R_{MT} est le rayon moyen de la sphère de muffin-tin [3]. Nous avons traité les états de strontium (^{38}Sr): $5s^2$, de soufre (^{16}S): $3s^2 3p^4$, de tellure (^{52}Te): $5s^2 4d^{10} 5p^4$ et de titane (^{22}Ti): $4s^2 3d^2$ comme des états de valence à cause de leurs énergies qui sont relativement élevées.

L'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [8, 9], où le maillage de $(4 \times 4 \times 4)$ points k pour les matériaux SrZ, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Z}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te), de $(4 \times 4 \times 3)$ points k pour $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) et de $(4 \times 4 \times 2)$ points k pour les composés $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te). La convergence de chaque énergie a été obtenue en effectuant le calcul du cycle self-consistant, qui nécessite la répétition de l'exécution du cycle d'itération jusqu'à la convergence vers une valeur inférieure à 1 mRyd.

Nous avons déterminé les paramètres structuraux des composés SrZ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 par l'ajustement des énergies totales en fonction des volumes en utilisant l'équation de Murnaghan [10] donnée par l'expression suivante :

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

Les Figures III.1, III.2 et III.3 représentent respectivement les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés (SrS et SrTe), $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les paramètres des réseaux de ces matériaux ont été déterminés à partir des minimums de ces courbes, tandis que les modules de compressibilité (B) ont été calculés par l'utilisation de la relation suivante :

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

Les dérivées des modules de compressibilité (B') ont été calculés à partir de l'expression suivante :

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

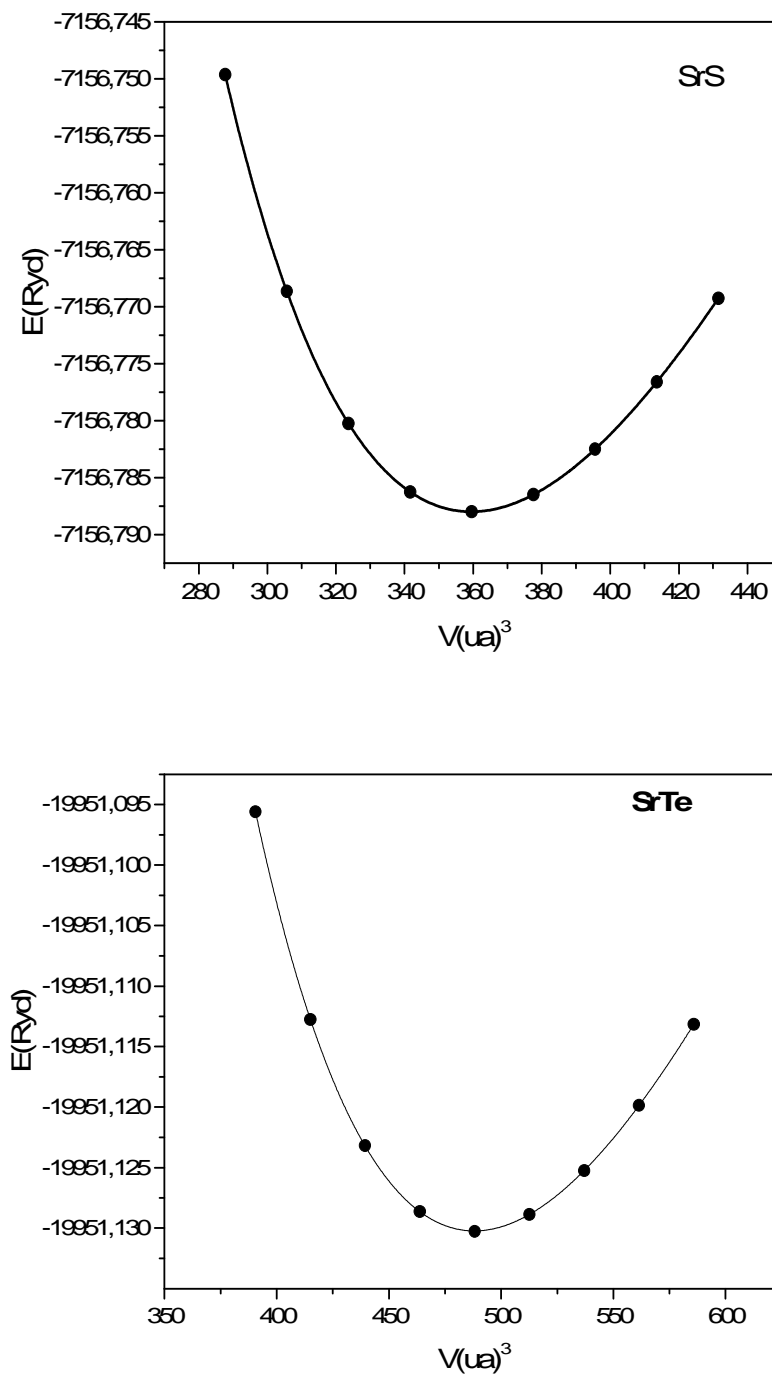


Figure III.1 : Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés SrS et SrTe.

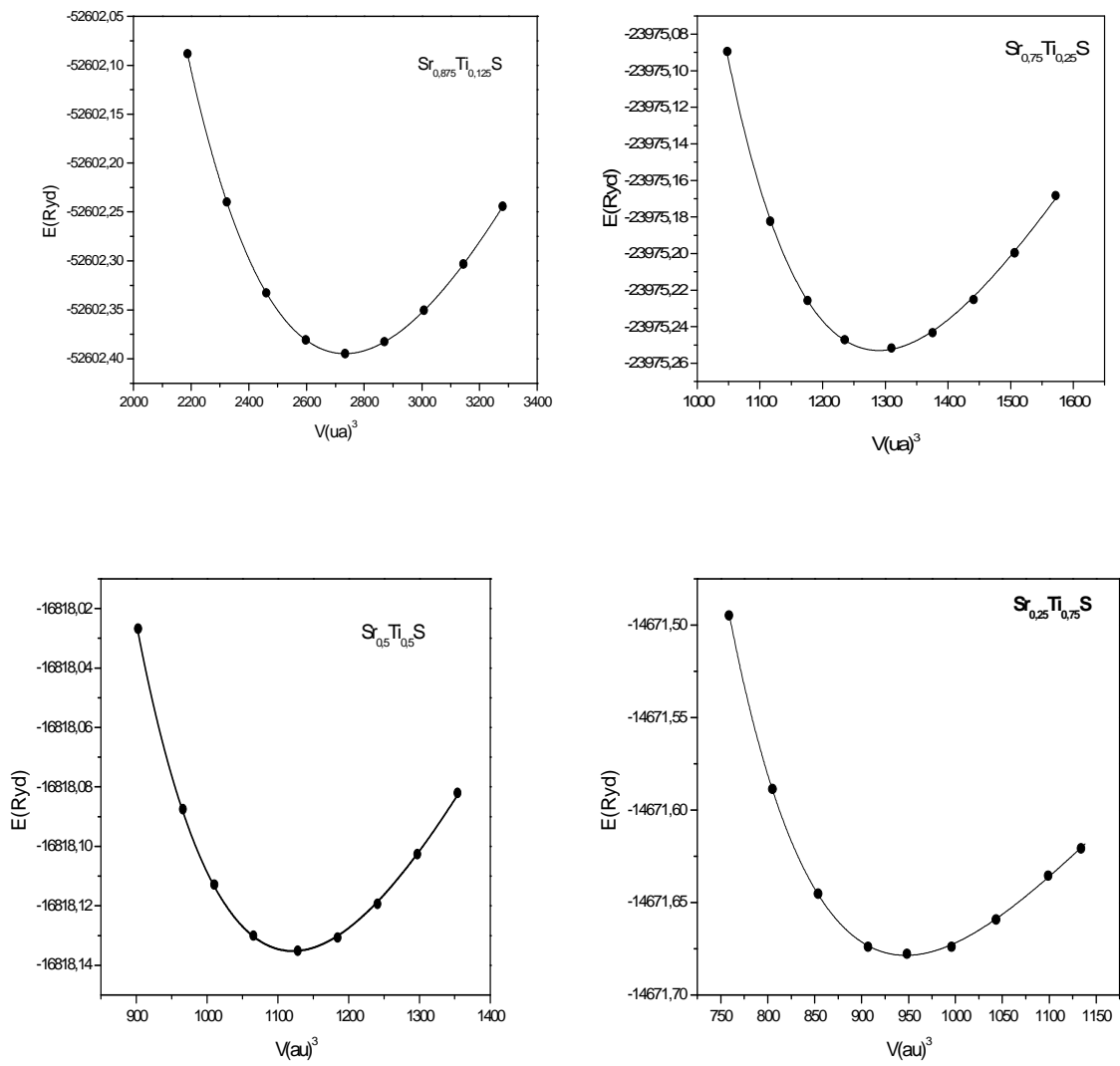


Figure III.2 : Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{S}$, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$.

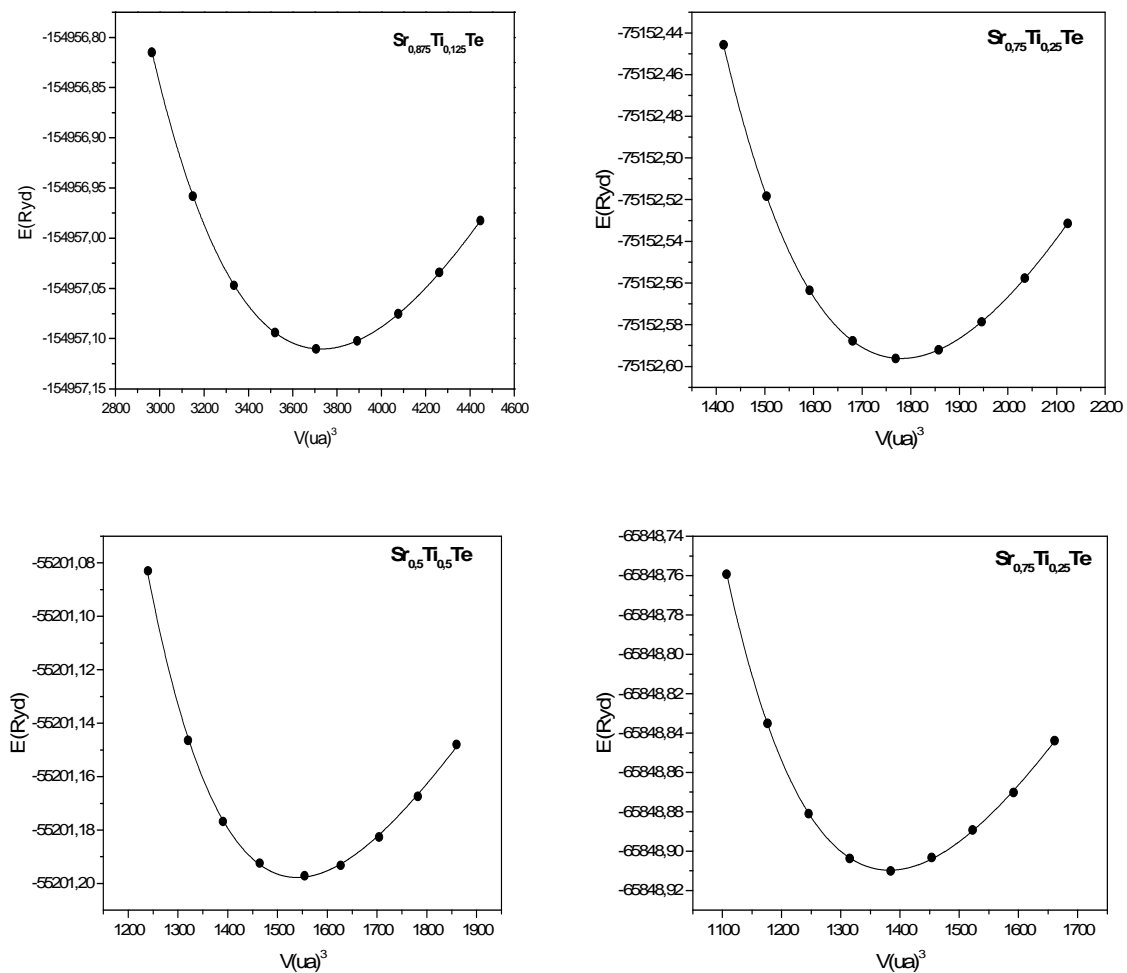


Figure III.3 : Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Te}$, $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$.

III-2 Propriétés structurales des composés SrZ et Sr_{1-x}Ti_xZ (Z = S et Te; x = 0.125, 0.25, 0.5 et 0.75) :

III-2.1 Présentation des structures:

Les chalcogénures de strontium SrS et SrTe sont des semiconducteurs très importants de type II-VI avec des larges bandes interdites [11]. Ils appartiennent au groupe alcalo-terreux-chalcogénures, qui forment des systèmes à coordination ionique fermée en cristallisant dans la structure de type NaCl (B1) dans les conditions ambiantes, à l'exception du BeO et du MgTe (cristallisent dans la structure wurtzite) et des chalcogénures de béryllium (cristallisent dans la structure blende de zinc) [12-14].

La structure conventionnelle de SrZ (Z = S et Te) a le groupe d'espace de $Fm\bar{3}m$ No. 225, où les atomes de Sr et Z sont situés aux sites (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5), respectivement. Les super-cellules Sr_{1-x}Ti_xZ (1 × 1 × 2) de 16 atomes avec la concentration x = 0.125 ont été créées par la substitution de l'atome de Sr par l'impureté de titane (Ti) à la position (0, 0, 0). Nous avons obtenu les structures tétraogonales Sr_{0.875}Ti_{0.125}Z (Z = S et Te), qui possèdent le groupe d'espace de (P4/mmm) No. 123. Les super-cellules Sr₃TiZ₄, Sr₂Ti₂Z₄ et SrTi₃Z₄ (Z = S et Te) de 8 atomes ont été obtenues par la substitution des sites de Sr par un, deux et trois atomes de titane (Ti) pour créer respectivement les composés de Sr_{0.75}Ti_{0.25}Z avec la concentration x = 0.25, Sr_{0.5}Ti_{0.5}Z avec x = 0.5 et Sr_{0.25}Ti_{0.75}Z avec x = 0.75. Les super-cellules de Sr_{0.75}Ti_{0.25}Z et Sr_{0.25}Ti_{0.75}Z ont des structures cubiques avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221, tandis que les super-cellules Sr_{0.5}Ti_{0.5}Z possèdent des structures tétraogonales avec le groupe d'espace de P4/mmm No. 123. Les structures des composés Sr_{0.875}Ti_{0.125}Z, Sr_{0.75}Ti_{0.25}Z, Sr_{0.5}Ti_{0.5}Z et Sr_{0.25}Ti_{0.75}Z (Z = S et Te) sont montrées par la Figure III.4.

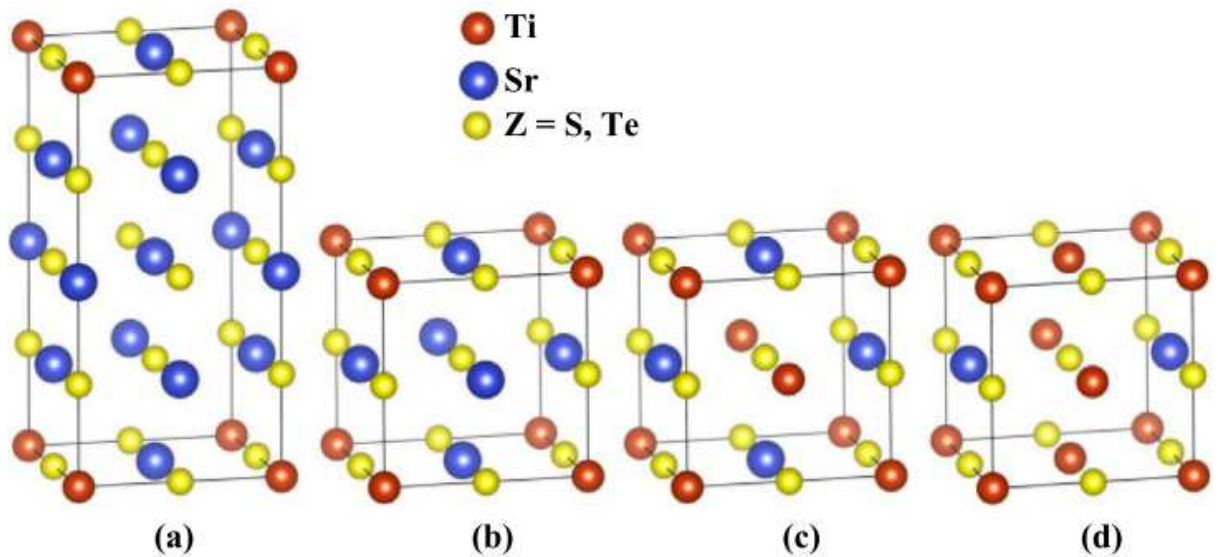


Figure III.4 : Structures cristallines des super-cellules des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$.
(a) $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Z}$, **(b)** $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Z}$, **(c)** $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Z}$
 et **(d)** $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Z}$ avec ($\text{Z} = \text{S}$ et Te)

III.2.2 Paramètres structuraux :

Nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [10] pour ajuster les courbes des énergies totales en fonctions des volumes afin de déterminer les paramètres structuraux des composés SrZ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te). Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de SrZ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 calculés par l'approximation GGA-WC [5], avec d'autres résultats expérimentaux [15, 16] et théoriques [17-20] sont donnés par les Tableaux III.1 et III.2.

Les paramètres structuraux a et B des semiconducteurs SrS et SrTe sont en bonne concordance avec les données expérimentales [15, 16] et sont proches des calculs théoriques [19, 20] trouvés par la même approximation GGA-WC. D'autre part, ils sont meilleurs que les calculs théoriques [17, 18] trouvés par l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [21]. Cela est dû à la meilleure performance du GGA-WC

pour le calcul des propriétés structurales des solides [5, 22-24]. Les constantes des réseaux des matériaux dopés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) diminuent à cause de la différence entre les rayons ioniques des atomes de titane et (Ti) et strontium (Sr), ce qui signifie que les composés dopés sont plus dure par rapport au SrS. Nous n'avons trouvé aucune étude expérimentale ou théorique sur les matériaux $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) afin de les comparer avec nos résultats.

Tableau III-1:

Résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de SrS et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos résultats				GGA-WC
SrS	5.973	52.90	4.36	
$\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{S}$	5.873	55.78	4.32	
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}$	5.776	60.98	4.27	
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}$	5.497	67.15	5.20	
$\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$	5.197	78.50	5.52	
Autres calculs				
SrS	6.050 [17]	48.30 [17]	4.290 [17]	GGA-PBE
	6.065 [18]	46.30 [18]		GGA- PBE
	5.976 [19]	52.54 [19]	4.335 [19]	GGA-WC
	5.976 [20]	53.049 [20]	4.734 [20]	GGA-WC
	6.024 [15]	58.00 [15]		Expérimentale

Tableau III-2:

Les résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de SrTe et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos résultats				GGA-WC
SrTe	6.614	35.37	4.27	
$\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Te}$	6.513	37.11	4.29	
$\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$	6.414	39.50	4.25	
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$	6.111	44.11	5.28	
$\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$	5.895	50.57	5.37	
Autres calculs				
SrTe	6.710 [17]	32.07 [17]	4.190 [17]	GGA-PBE
	6.735 [18]	31.80 [18]		GGA- PBE
	6.613 [19]	37.52 [19]	5.104 [19]	GGA-WC
	6.613 [20]	34.521 [20]	5.104 [20]	GGA-WC
	6.660 [16]	39.50 [16]	5.000 [16]	Expérimentale

III.3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des composés

SrZ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te ; $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75) :

Les structures électroniques tels que les structures de bandes et les densités électroniques en spins polarisés sont calculées en utilisant le potentiel de corrélation d'échange semi-local TB-mBJ à cause de ses performances pour le calcul des gaps [6, 7]. Les composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 sont obtenus à partir de la substitution des impuretés de titane (Ti) dans les super-cellules de 16 et 8 atomes des semiconducteurs aux larges bandes interdites SrS et SrTe. L'atome magnétique Ti est placé au site cationique Sr de telle manière que les spins magnétiques des états 3d-Ti soient injectés dans les composés SrS et

SrTe, ces impuretés magnétiques influent les structures électroniques et induisent le magnétisme dans les composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ ($Z = S$ et Te).

III.3.1 Structures de Bandes :

Les structures de bandes en spins polarisés aux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin sont représentées par les Figures III.5 et III.6 pour les composés SrS et SrTe, respectivement, et par les Figures (III.7.a, III.7.b, III.7.c et III.7.d) et (III.8.a, III.8.b, III.8.c et III.8.d) pour les composés ($Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$, $Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$ et $Sr_{0.25}Ti_{0.75}S$) et ($Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$, $Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$, $Sr_{0.5}Ti_{0.5}Te$ et $Sr_{0.25}Ti_{0.75}Te$), respectivement.

Les Figures III.5 et III.6 des composés SrS et SrTe montrent que des structures de bandes sont similaires de nature semiconducteurs pour deux directions de spins. Ces composés sont caractérisés par des bandes interdites de type indirecte (E^{TX}) qui se produisent entre les maximum des bandes de valences (MBV) et les minimums des bandes des conductions (MBC) situés aux points de hautes symétries Γ et X, respectivement.

Les structures des bandes des Figures III.7 et III.8 des composés dopés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ ($Z = S$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ montrent que les spins majoritaires sont métalliques à cause des niveaux 3d-Ti partiellement remplis qui se localisent dans le gap autour du niveau de Fermi (E_F), tandis que les spins minoritaires gardent le comportement semiconducteur des composés sources SrS et SrTe car les états 3d-Ti des spins minoritaires totalement vides sont situés au bas des bandes de conductions loin du niveau de Fermi. Par conséquent, les composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ ($Z = S$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ montrent un caractère demi-métallique ferromagnétique. Pour la grande concentration $x = 0.75$, les matériaux $Sr_{0.25}Ti_{0.75}Z$ ($Z = S$ et Te) révèlent une nature métallique pour des deux directions de spins.

Les bandes de spin minoritaires des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 sont caractérisées par deux facteurs importants; le gap demi-métallique ferromagnétique (G_{DMF}) et le gap demi-métallique (G_{DM}). 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*) [25, 26]. Le gap DMF détermine la bande interdite fondamentale, tandis que le gap DM définit la bande interdite de l'énergie minimale pour une excitation de spin (spin-flip) [27-29].

Les spins minoritaires des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 montrent des gaps demi-métalliques ferromagnétique de type direct au point de haute symétrie Γ . Pour les spins minoritaires de ces composés, le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ similaire aux composés binaires SrS et SrTe , tandis que le minimum de la bande de conduction se forme par les états anti-liants des bandes 3d vides de Ti, qui sont situés au point de haute symétrie Γ . Par conséquent, les composés SrS et SrTe passent de la bande interdite indirecte (ΓX) à la bande interdite (Γ) pour les matériaux dopés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$. Pour la grande concentration $x = 0.75$, les spins majoritaires sont métalliques, et à cause de l'élargissement des états 3d-Ti dans le gap le minimum de la bande de conduction coupe le niveau de Fermi, conduisant à une nature métallique des composés $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$ et $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$.

Les résultats des gaps indirects (E^{TX}) de SrS et SrTe ainsi que les gaps G_{HMF} et G_{HM} des composés dopés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S}$ et Te) avec d'autres calculs théoriques [18-20, 30] et expérimentaux [31, 32] sont donnés par les Tableaux III.3 et III.4. Les gaps indirects de 3.59 et 2.395 eV de SrS et SrTe

sont en bon accord avec les calculs théoriques [19, 20, 30] trouvés avec TB-mBJ, et ils sont meilleurs que les valeurs des Réfs. [18, 30] et [19, 20] obtenues respectivement par l'approximation du généralisée du gradient de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [21] et l'approximation GGA-WC [5] et car le potentiel TB-mBJ est approprié pour améliorer les gaps des structures de bandes par rapport à l'approximation de la densité locale et toutes autres formes de l'approximation du gradient généralisée [6, 19, 30, 33].

Tableau III.3 :

Les calculs du gap indirect de SrS et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	$E^{\Gamma X}$ (eV)	Méthode	Caractère
Nos résultats				TB-mBJ	
SrS			3.62		Semiconducteur
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$	2.844	1.245			HMF
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	2.978	1.038			HMF
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$	1.274	1.042			HMF
$Sr_{0.25}Ti_{0.75}S$	/	/			Métallique
Autres calculs					
SrS			2.536 [18], 2.300 [30]	GGA-PBE	Semiconducteur
			2.303 [19], 2.305 [20]	GGA-WC	
			3.798 [19], 3.686 [20]	TB-mBJ	
			3.798 [30]	TB-mBJ	
			4.320 [31]	Expérimentale	

Tableau III.4 :

Les calculs du gap indirect de SrTe et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	$E^{\Gamma X}$ (eV)	Méthode	Caractère
Nos résultats				TB-mBJ	
SrTe			2.395		Semiconducteur
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$	1.743	1.108			HMF
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	1.880	0.953			HMF
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}Te$	0.930	0.755			HMF
$Sr_{0.25}Ti_{0.75}Te$	/	/			Métallique
Autres calculs					
SrTe			1.807 [18], 1.570 [30]	GGA-PBE	Semiconducteur
			1.567 [19], 1.577 [20]	GGA-WC	
			2.665 [19], 2.665 [20]	TB-mBJ	
			2.714 [30]	TB-mBJ	
			3.770 [32]	Expérimentale	

Les gaps DMF et DM ont été observées dans les matériaux SrS et SrTe dopés par le vanadium et le chrome tels que $Sr_{1-x}V_xS$ et $Sr_{1-x}V_xTe$ ($x = 0.125$) [27] et $Sr_{1-x}Cr_xZ$ ($Z = S, Te$; $x = 0.125, 0.25$ et 0.5) [28]. Les DMF de nos matériaux dopés au titane sont supérieurs par rapport au dopage par le vanadium [27] et le chrome [28]. Les composés $Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$ et $Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$ montrent des larges gaps DM de 1.245 et 1.108 eV, respectivement. Par conséquent, les composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ et $Sr_{1-x}Ti_xTe$ dopés par des faibles concentrations de titane sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation de spin de 100 % et peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour les applications en spintronique.

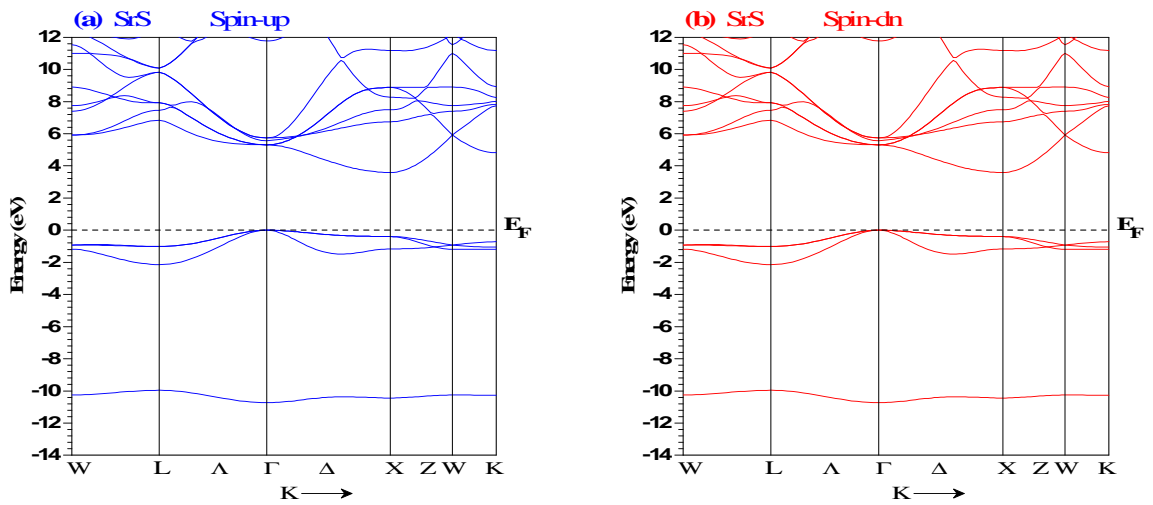


Figure III.5 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrS.

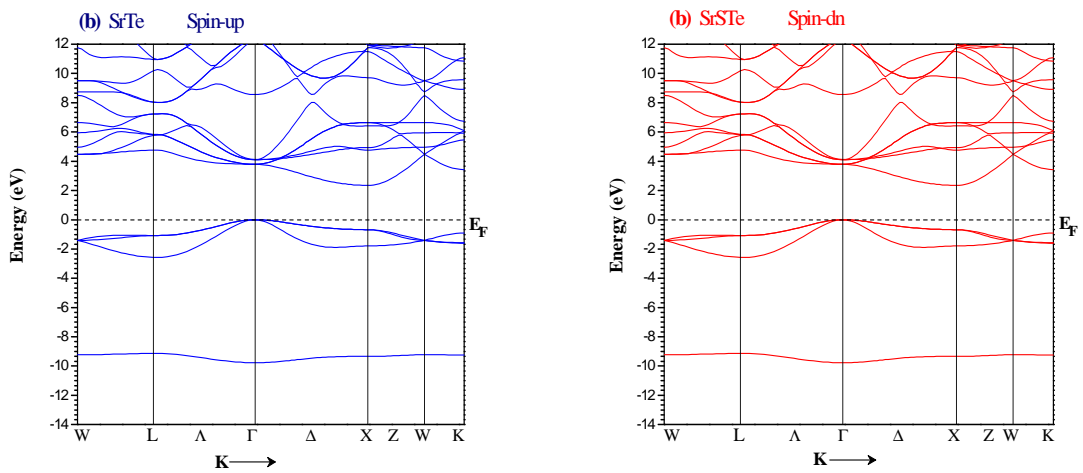


Figure III.6 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de SrTe.

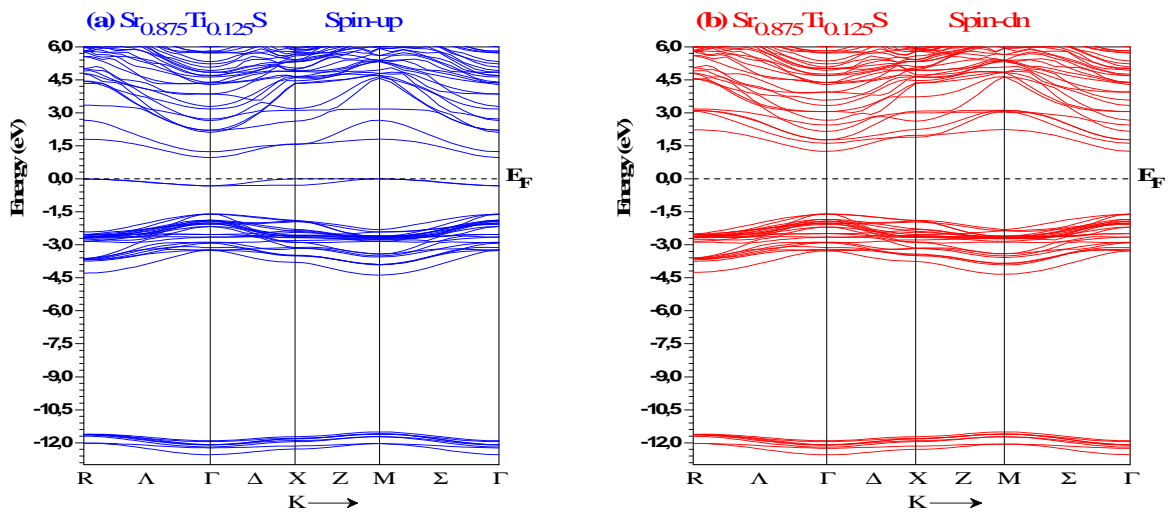


Figure III.7.a : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{S}$.

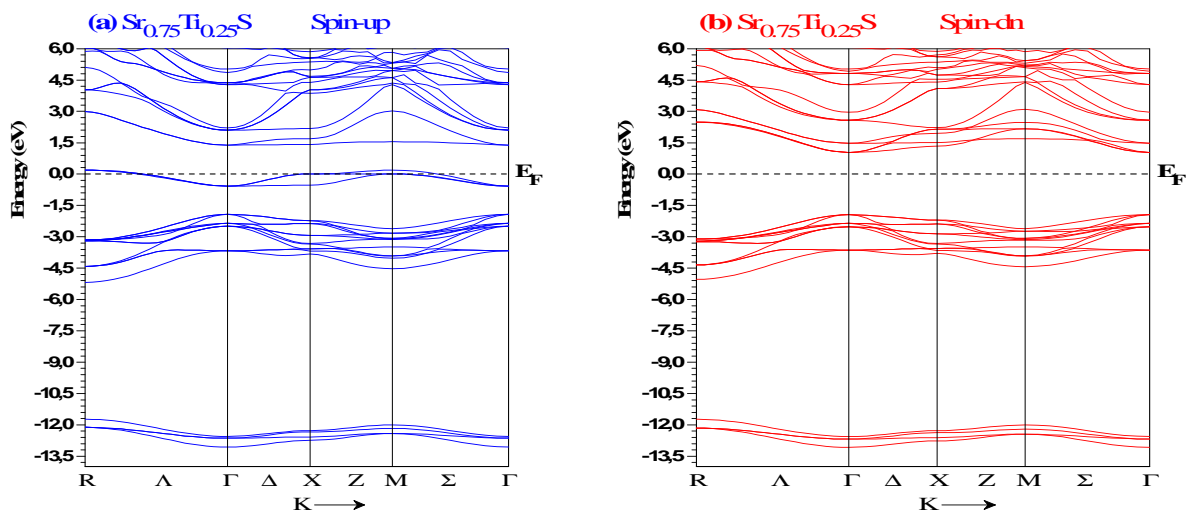


Figure III.7.b : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{S}$.

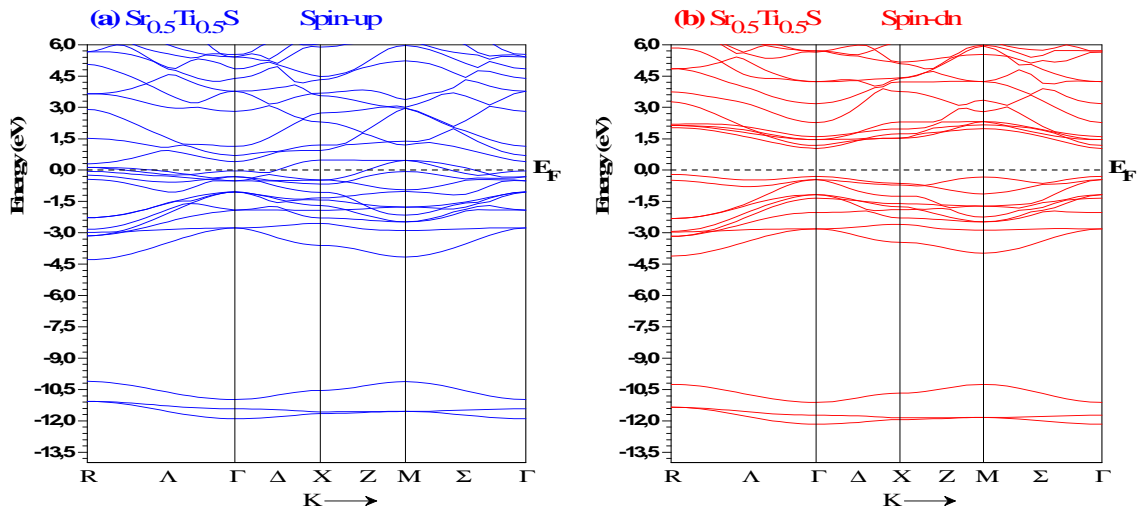


Figure III.7.c : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}$.

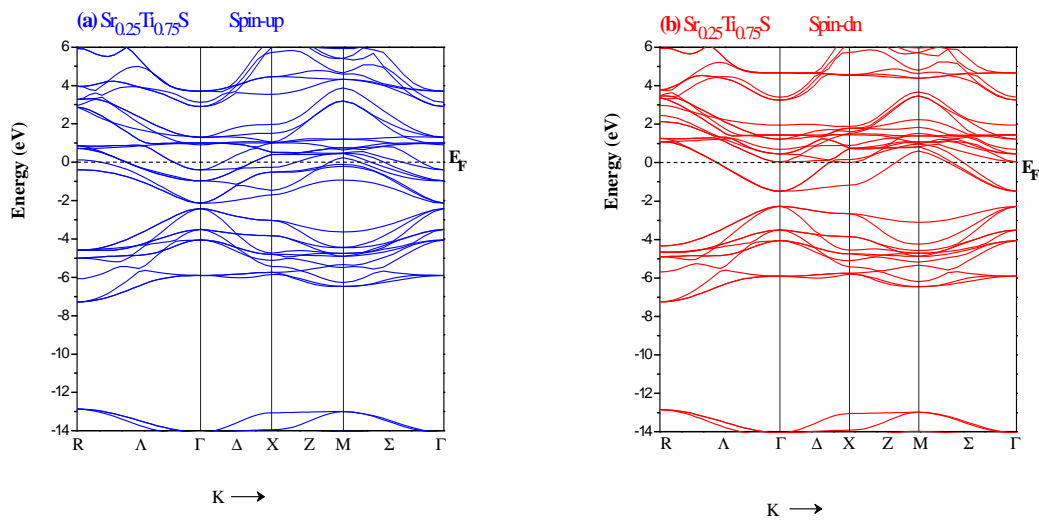


Figure III.7.d : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$.

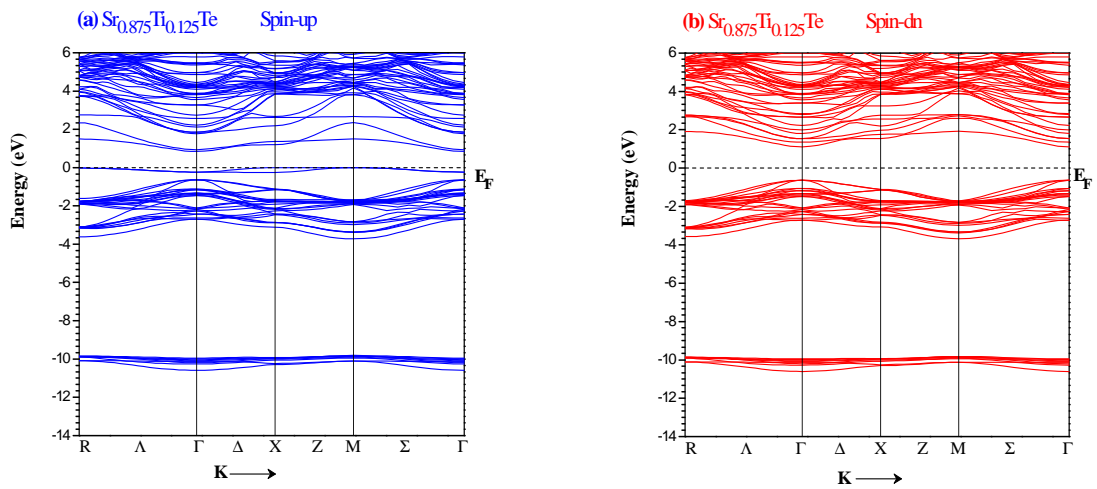


Figure III.8.a : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Te}$.

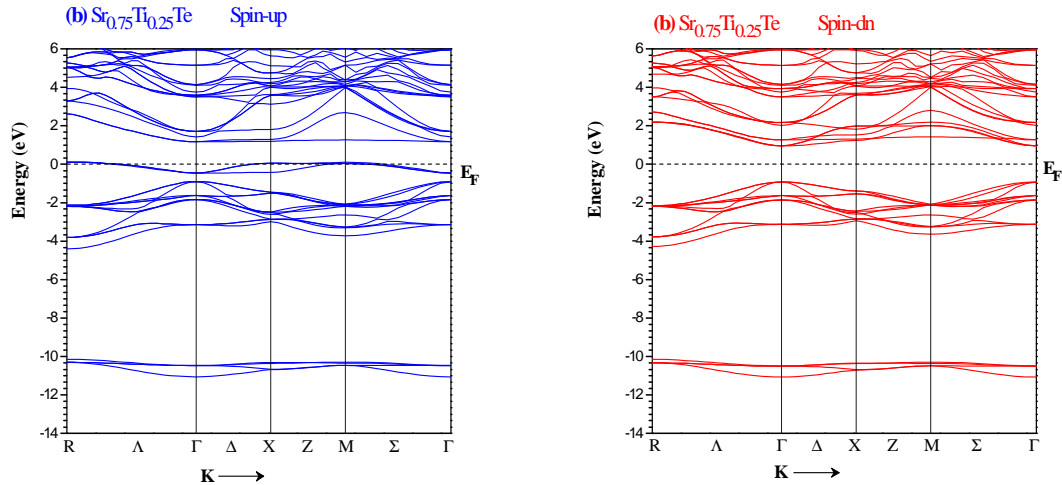


Figure III.8.b : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$.

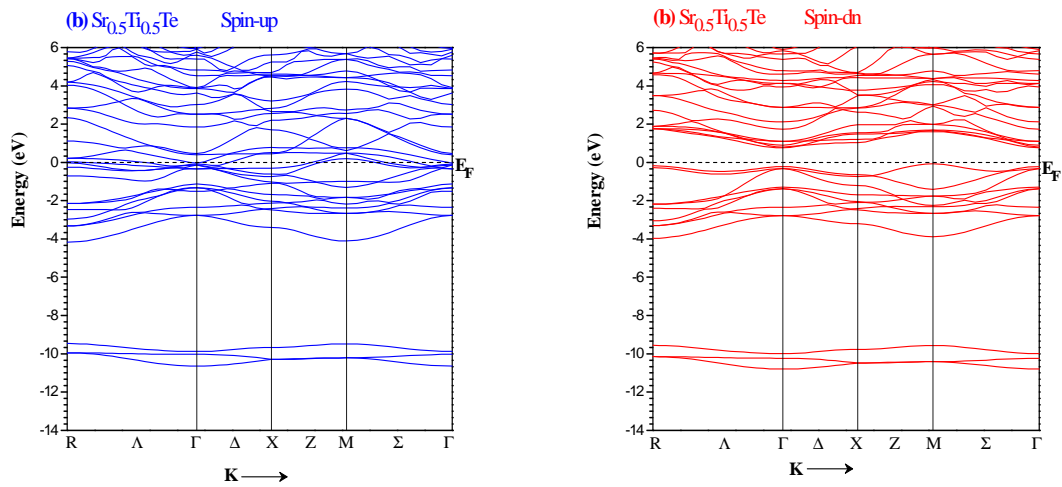


Figure III.8.c : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$.

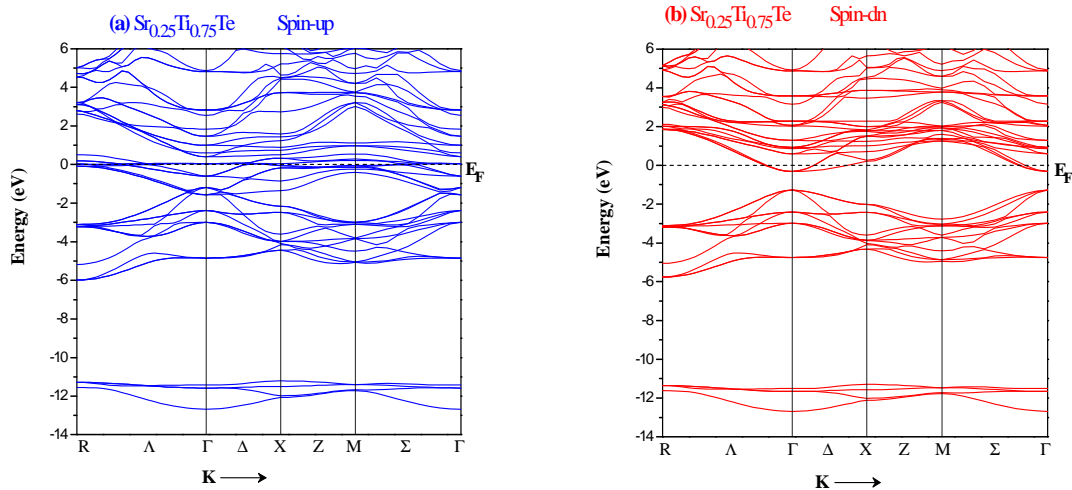


Figure III.8.d : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$.

métalliques pour les spins majoritaires à cause de l'hybridation entre les états 3d-Ti et p de Z (S, Te), tandis que les spins minoritaires sont semiconducteurs, conduisant à un comportement demi-métallique avec une polarisation en spin de 100%.

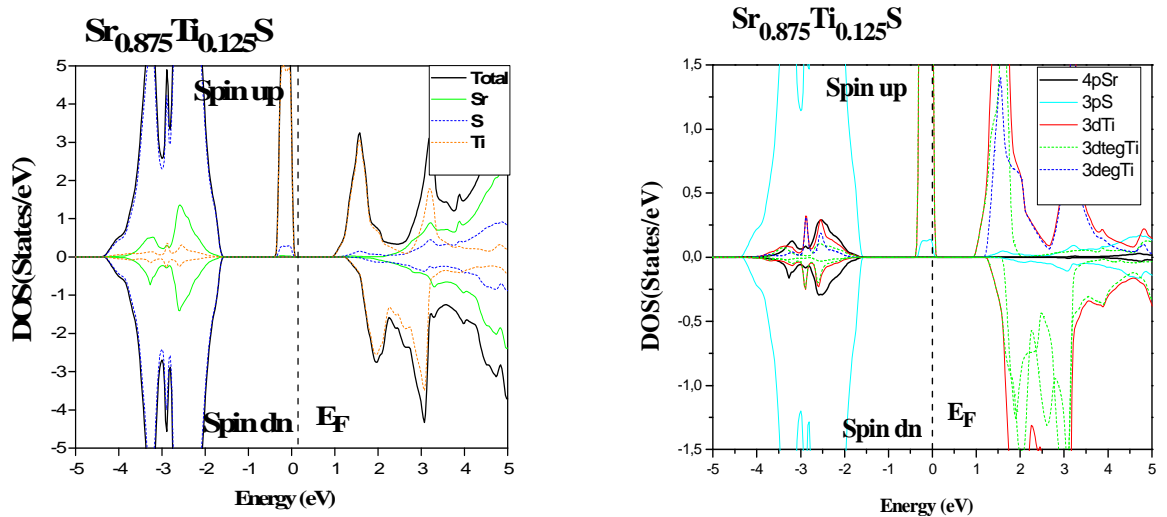


Figure III.9.a : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$.

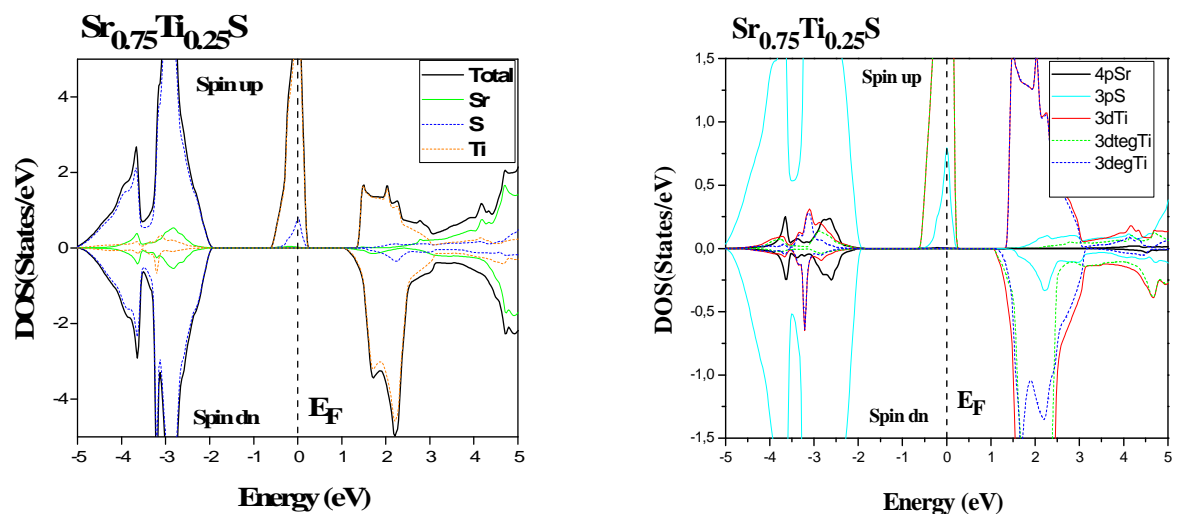


Figure III.9.b : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$.

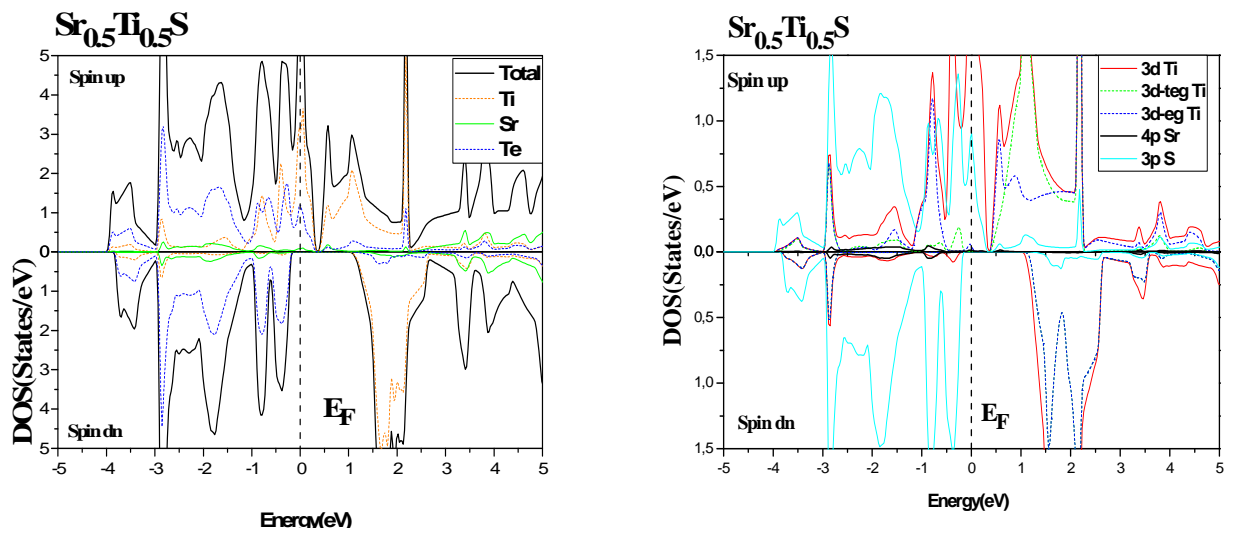


Figure III.9.c : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{S}$.

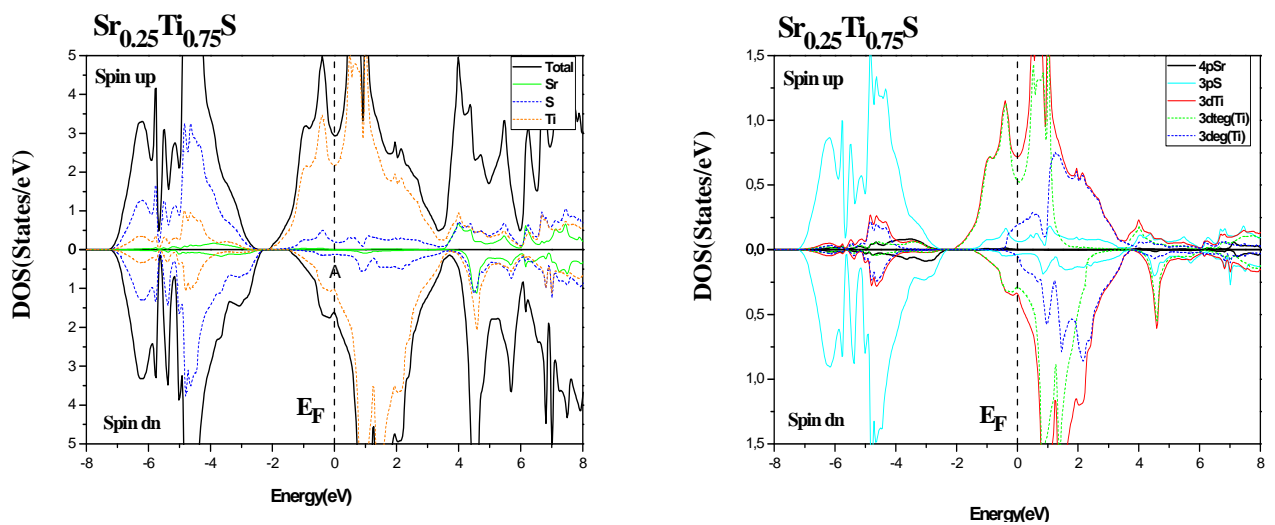


Figure III.9.d : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{S}$.

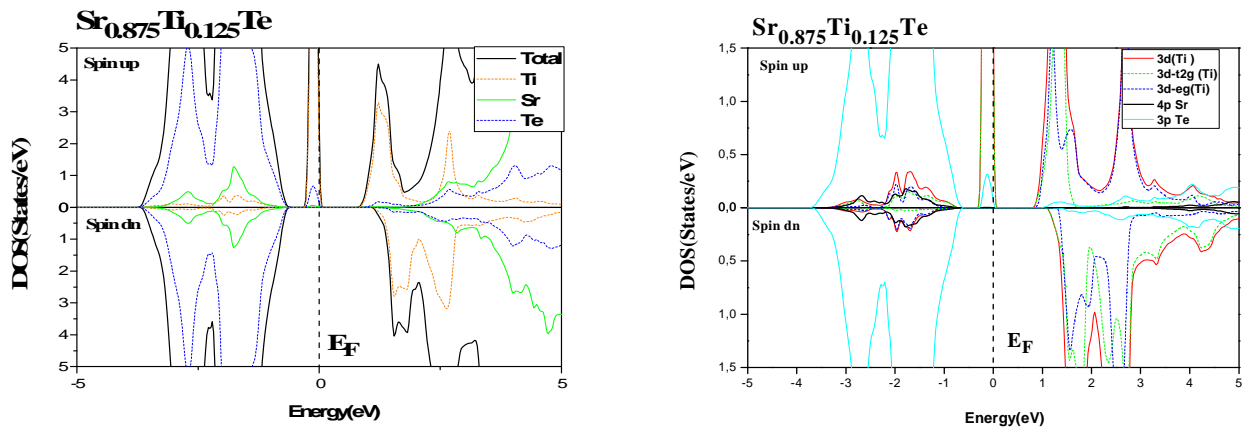


Figure III.10.a : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{Te}$.

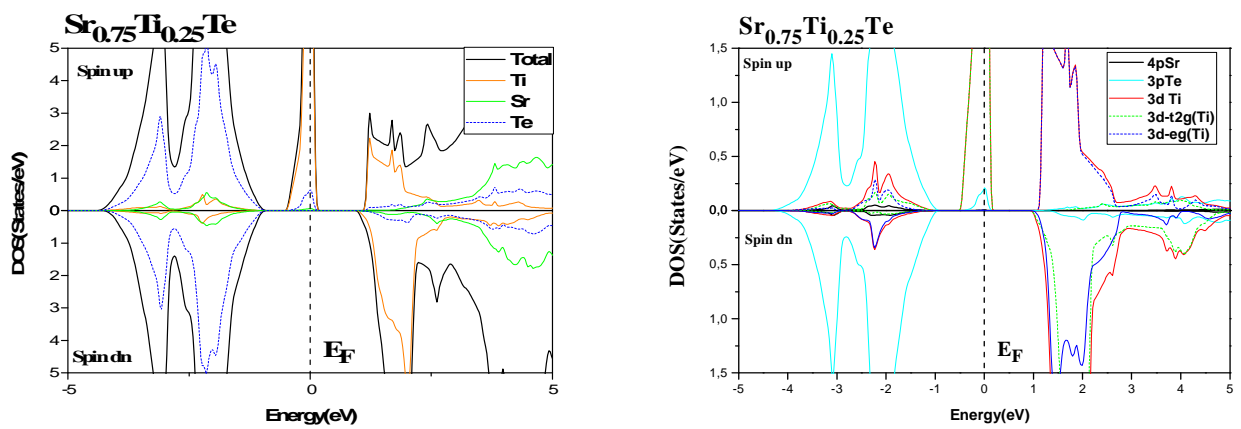


Figure III.10.b : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{Te}$.

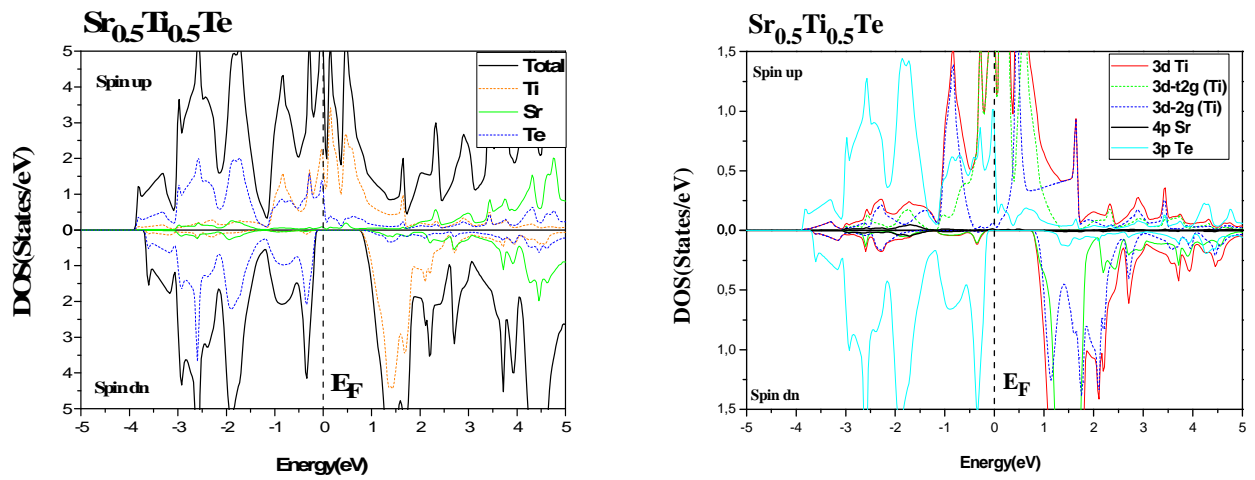


Figure III.10.c : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Te}$.

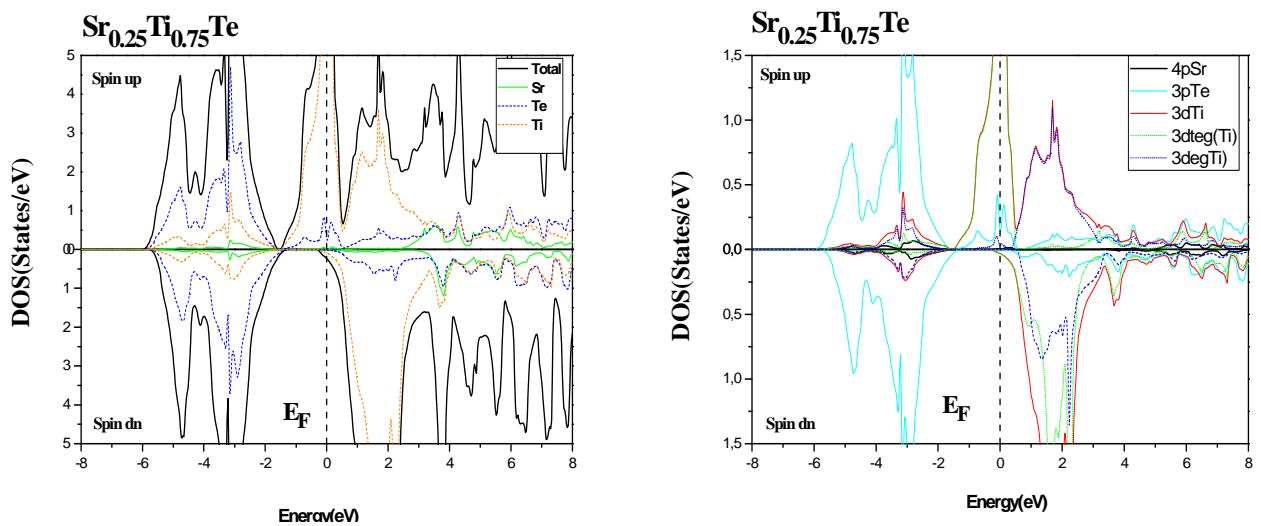


Figure III.10.d : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Sr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Te}$.

III.4 Propriétés magnétiques des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te) :

III.4.1 Moments magnétiques :

Dans les composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te), chaque atome de Ti substitué sur le site cationique Sr, contribue deux électrons aux atomes de (S et Te). Par conséquent, les états 3d de l'ion Ti deviennent partiellement occupés par deux électrons, qui génèrent un moment magnétique total de $2 \mu_B$ par atome de Ti (μ_B est le magnéton de Bohr). Cette valeur du moment magnétique total est principalement formée par le moment magnétique partiel de l'atome de Ti et à cause d'interaction d'échange p-d entre les états p de (S et Te) et 3d de Ti, des petits moments magnétiques locaux sont induits aux sites non magnétiques de Sr et S.

Le champ cristallin des ions (S et Te) divise les états d-Ti en des états t_{2g} et e_g , qui créent des états liants et anti-liants. Pour les états de spins minoritaires, l'interaction p-d est responsable de la séparation des états des états liants et anti-liants due à la forte hybridation p-d entre les états (S et Te) et 3d de Ti. Ce mécanisme est responsable de l'attribution des densités électroniques différentes aux atomes Sr, S et Ti des composé $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te), d'où l'apparition du ferromagnétisme dans ces systèmes [35].

Les moments magnétiques partiels et totaux des atomes Ti, Sr, S et Te, et dans les sites interstitiels des matériaux $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te ; $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75) sont donnés dans les Tableaux III.5 et III.6. La comparaison de nos résultats des moments magnétiques totaux de $2 \mu_B$ par atome de Ti des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te) aux ceux de $\text{Sr}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te) [27] et $\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{S}$ et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 [28], montrent que les moments magnétiques totaux de 2, 3 et $4 \mu_B$ résultent des états 3d partiellement occupés des atomes de titane Ti, vanadium V et chrome Cr, respectivement. Les états 3d sont partiellement

remplis par trois électrons pour V et quatre électrons pour Cr car les ions V et Cr ont respectivement un et deux électrons supplémentaires que Ti. Par conséquent, les électrons non appariés des états 3d tels que deux pour Ti, trois pour V et quatre pour Cr créent des moments magnétiques totaux de 2, 3 et 4 μ_B par atome dopé pour les composés demi-métalliques $Sr_{1-x}Ti_xZ$, $Sr_{1-x}V_xZ$ et $Sr_{1-x}Cr_xZ$ ($Z = S$ et Te), respectivement.

Tableau III.5 :

Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et aux sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	Total (μ_B)	Ti (μ_B)	Sr (μ_B)	S (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$	2	1.656	0.003	0.008	0.334
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	2	1.597	0.008	-0.027	0.422
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$	4	2.851	0.030	-0.558	1.701
$Sr_{0.25}Ti_{0.75}S$	4.597	2.721	0.015	0.116	1.745

Tableau III.6 :

Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et aux sites interstitiels des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	Total (μ_B)	Ti (μ_B)	Sr (μ_B)	S (μ_B)	Interstitiel (μ_B)
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$	2	1.638	0.004	0.006	0,351
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	2	1.595	0.005	-0.018	0,422
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}Te$	4	3.034	0.034	-0.628	1.562
$Sr_{0.25}Ti_{0.75}Te$	5.923	4.589	0.011	-0.031	1.368

Les moments magnétiques positifs des atomes de Ti, Sr, S et Te décrivent l'interaction ferromagnétique entre les spins magnétiques de ces atomes, tandis que les moments négatifs des atomes (Sr, S et Te) reflètent des interactions antiferromagnétiques entre les spins des atomes de Ti et (Sr, S et Te). En conclusion, les résultats des moments magnétiques totaux positifs confirment le comportement ferromagnétique des composés dopés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$.

III.4.2 Constantes d'échanges :

Nous avons utilisé les structures de bandes en spins polarisées pour déterminer deux constantes importants tels que la grandeur $N_0\alpha$ qui représente l'interaction d'échange s-d entre les états (s) de la bande de conduction et les états d de l'atomes Ti et $N_0\beta$ qui décrit l'interaction d'échange p-d entre les états (p) de la bande de valence et les états d de Ti. Ces paramètres sont déterminés par les expressions suivantes en utilisant la théorie des champs moyens [36, 37]:

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

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

où $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ est la séparation (le splitting de spin) entre les bords des bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires et les $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ est la séparation entre les bords des bandes de valence des spins minoritaires et majoritaires au point de haute symétrie Γ des composés $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$. Les valeurs $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 sont les concentrations de l'atome de titane (Ti) et le $\langle s \rangle = 1 \mu_B$, qui est le demi-moment magnétique total par atome de Ti [36]. Les calculs des constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont donnés dans les Tableaux III.7 et III.8. Les

constantes négatives suggèrent que le couplage est antiferromagnétique entre les niveaux 3d de Ti et les bandes de valence (conduction), tandis les paramètres positifs révèlent que le couplage d'échange est ferromagnétique entre les états 3d de Ti et les bandes de conduction (valence).

Tableau III.7 :

Les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés $Sr_{1-x}Ti_xS$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 .

Composé	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}S$	0.279	-1.285	2.234	-10.280
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}S$	0.349	-1.364	1.396	-5.456
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}S$	0.637	-0.330	1.275	-0.660

Tableau III.8 :

Les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 .

Composé	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_{0\alpha}$	$N_{0\beta}$
$Sr_{0.875}Ti_{0.125}Te$	0.264	-0.397	2.113	-3.176
$Sr_{0.75}Ti_{0.25}Te$	0.208	-0.465	0.834	-1.861
$Sr_{0.5}Ti_{0.5}Te$	0.361	-0.162	0.723	-0.325

Bibliographie

- [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] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [7] Koller, D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [8] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [9] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [10] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [11] A.L. Ruoff, T.A. Grzybowski, in Solid State Physics Under Pressure, edited by S. Minomura (Terra Scientific, Tokyo, 1985)
- [12] M. Dadsetani, A. Pourghazi, Phys. Rev. B 73, 195102 (2006)
- [13] Y. Cheng, L.Y. Lu, O.H. Jia, X.R. Chen, Chin. Phys. B 17, 1355 (2008)
- [14] L.Y. Lu, J.J. Tan, O.H. Jia, X.R. Chen, Physica B 399, 66 (2007)
- [15] K. Syassen, Pressure-Induced Structural Transition in SrS, physica status solidi (a) 91, 11-15 (1985)
- [16] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32, 4066 (1985)
- [17] M. Souadkia, B. Bennecer, F. Kalarasse, A. Mellouki, Comput. Mater. Sci. 50, 1701 (2011)
- [18] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi, F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 20, 445213 (2008)
- [19] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Mater. Chem. Phys. 199, 295-312 (2017)
- [20] B. Debnath, U. Sarkar, M. Debbarma, R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Physica B 530, 53-68 (2018)
- [21] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [22] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, F. Dahmane, Y. Mogulkoc, A. Tadjer, Superlattice. Microstruct. 88, 139-149 (2015)
- [23] M. Sajjad, S. Manzoor, H. Zhang, N. Noor, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, J. Magn. Mater. 379, 63-73 (2015)

-
- [24] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, M. Boutaleb, A. Tadjer, F. Dahmane, J. Supercond. Novel Magn. 28, 3163-3172 (2015).
- [25] K.L. Yao, G.Y. Gao, Z.L. Liu, L. Zhu, Solid State Commun. 133, 301 (2005)
- [26] G.Y. Gao, K.L. Yao, E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, Z.L. Liu, J.L. Jiang, Phys. Rev. B 75, 174442 (2007)
- [27] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: RSC Adv. 112, 92328 (2015)
- [28] 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)
- [29] Cherfi, Y., Mokaddem, A., Bensaid, D., Doumi, B., Sayede, A., Dahmane, F.: J. Supercond. Nov. Magn. 29, 1813–1817 (2016)
- [30] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Solid State Sciences, 71, 92-110 (2017)
- [31] Y. Kaneko, T. Koda, Journal of Crystal Growth, 86, 72-78 (1988)
- [32] G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. 113, 1019–1022 (1959)
- [33] Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: J. Alloy. Compd. 694, 1348-1364 (2017)
- [34] Soulen, R.J. Jr, Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Science 282, 85-88 (1998)
- [35] H.S. Saini, M. Singh, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, J. Alloy. Compd., 536, 214-218 (2012)
- [36] Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: Phys. Rev. B 63, 165206 (2001)
- [37] Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: J. Phys. Condens. Matter 16, L457 (2004)

Conclusion

Conclusion :

Dans ce travail nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures de strontium SrZ (Z = S et Te) substitués par l'élément de transition de titane (Ti) tels que les composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ (Z = S et Te) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . L'étude de ces matériaux a été effectuée en utilisant les concepts de premier principe basés sur la DFT et la méthode FP-LAPW. Les paramètres structuraux ont été calculés par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC). Pour les propriétés électroniques et magnétiques, nous avons utilisé le potentiel d'échange et corrélation TB-mBJ afin de caractériser le comportement demi-métallique ferromagnétique et déterminer les gaps parfaits des structures électroniques.

Les résultats des paramètres structuraux et gaps indirects des semiconducteurs SrS et SrTe trouvés respectivement par GGA-WC et TB-mBJ, montrent la bonne concordance avec des autres calculs théoriques récents trouvés par les mêmes potentiels. Les paramètres des réseaux des composés $Sr_{1-x}Ti_xZ$ (Z = S et Te) sont inférieurs par rapport aux composés binaires à cause de la différence entre les rayons ioniques des atomes de strontium Sr et de titane Ti. Nous avons trouvé que les matériaux $Sr_{1-x}Ti_xS$ et $Sr_{1-x}Ti_xTe$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 , révèlent un comportement demi-métallique ferromagnétique avec des larges gaps demi-métalliques pour $x = 0.125$ et une polarisation en spin de 100 %. Pour la grande concentration $x = 0.75$, ces composés sont de nature métallique à cause de l'élargissement des états 3d de Ti dans le gap autour du niveau de Fermi.

Par conséquent, les matériaux $Sr_{1-x}Ti_xS$ et $Sr_{1-x}Ti_xTe$ dopés par des faibles concentrations de titane peuvent être considérés comme des candidats potentiels pour de futures applications en spintronique.

" دراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لكالكونوجينيدات السترونتيوم المطعمه بالعناصر 3d "

الملخص:

الهدف من أطروحة الدكتوراه هو توصيف الخصائص الهيكلية، الإلكترونية و المغناطيسية لكالكونوجينيدات السترونتيوم SrTe و SrS المطعمه بالعناصر 3d و المتمثلة في المركبات Sr_{1-x}Ti_xS و Sr_{1-x}Ti_xTe عند التركيزات $x = 0.125, 0.25, 0.5$ و 0.75. تم إجراء البحث باستخدام مفاهيم المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية. القيم الهيكلية و فجوات SrTe و SrS التي تم الحصول عليها على التوالي بواسطة الكمونات GGA-WC و TB-mBJ تتوافق بشكل جيد مع النتائج النظرية الأخرى المحسوبة بواسطة إمكانات التبادل نفسها. قيم ثوابت شبكات المركبات المطعمه أصغر بالمقارنة مع SrTe و SrS بسبب الإختلاف بين الأقطار الأيونية لـ Sr و Ti. الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية المحسوبة بكمون التبادل TB-mBJ تُظهر أن المركبات Sr_{1-x}Ti_xS و Sr_{1-x}Ti_xTe معدنية من أجل التركيز $x = 0.75$ ، أما بالنسبة للتركيزات الأخرى فهي نصف-معدنية فيرومغناطيسية مع استقطاب سبيني 100%. من أجل التركيز $x = 0.125$ تكشف هذه المواد عن فجوات نصف-معدنية كبيرة مع عزوم مغناطيسية كاملة. بالتالي تعتبر المواد Sr_{1-x}Ti_xS و Sr_{1-x}Ti_xTe المطعمه بالتيتانيوم بتركيزات منخفضة من المرشحين المحتملين لتطبيقات السبين الإلكترونية لأشباه الموصلات عن طريق الحقن السبيني.

كلمات مفتاحية: البنيات الإلكترونية، النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية، SrTe و SrS المطعمه بالتيتانيوم.

" Investigation des propriétés électroniques et magnétiques des chalcogénures de strontium dopés par les éléments 3d "

Résumé :

L'objectif de cette thèse est de caractériser les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des chalcogénures de strontium SrS et SrTe substitués par des éléments magnétiques de type 3d tels que les composés Sr_{1-x}Ti_xS et Sr_{1-x}Ti_xTe aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75. L'investigation a été effectuée par l'utilisation des concepts du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les valeurs des paramètres structuraux et les gaps de SrS et SrTe trouvés respectivement par GGA-WC et TB-mBJ sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques calculés par les mêmes potentiels d'échanges. Les paramètres des réseaux des composés dopés sont inférieurs par rapport à ceux de SrS et SrTe à cause de la différence de taille entre les rayons ioniques de Sr et Ti. Les propriétés électroniques et magnétiques calculées par le potentiel TB-mBJ montrent que des composés Sr_{1-x}Ti_xS et Sr_{1-x}Ti_xTe sont métallique pour la grande concentration $x = 0.75$, tandis que pour les autres concentrations ils sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100%. Pour la concentration $x = 0.125$, ces matériaux révèlent des larges gaps demi-métalliques avec des moments magnétiques entiers. Par conséquent, les matériaux Sr_{1-x}Ti_xS et Sr_{1-x}Ti_xTe dopés par des faibles concentrations de titane sont considérés comme des candidats potentiels pour les applications en spintronique des semiconducteurs injectés par spins.

Mots clés : Structures électroniques; Demi-métallique ferromagnétique; SrS et SrTe substitués au titane Ti.

" Investigation of electronic and magnetic properties of strontium chalcogenides doped with 3d elements "

Abstract :

The aim of this thesis is to characterize the structural, electronic and magnetic properties of SrS and SrTe strontium chalcogenides substituted by 3d-type magnetic elements such as the Sr_{1-x}Ti_xS and Sr_{1-x}Ti_xTe compounds at the concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75. The investigation was carried out by using the first principle concepts of density functional theory. The values of the structural parameters and gaps of SrS and SrTe found respectively by GGA-WC and TB-mBJ are in good agreement with other theoretical results calculated by the same exchange potentials. The lattice parameters of doping compounds are lower than that of SrS and SrTe due to the size difference between the ionic radii of Sr and Ti. The electronic and magnetic properties calculated by the TB-mBJ potential show that Sr_{1-x}Ti_xS and Sr_{1-x}Ti_xTe compounds are metallic for high concentration $x = 0.75$, whereas for the other concentrations they are half-metallic ferromagnetic with a spin polarization of 100%. For the concentration $x = 0.125$, these materials reveal large half-metal gaps with integer magnetic moments. Therefore, Sr_{1-x}Ti_xS and Sr_{1-x}Ti_xTe materials doped with low titanium concentrations are considered potential candidates for spin-injected semiconductor spintronics applications.

Key words: Electronic structures; Half-metallic ferromagnetism; Ti-substituted SrS and SrTe.