

# THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

*Structure de Recherche : Laboratoire de Physique des Hautes Énergies,  
Modélisation et Simulation (LPHE-MS).*

*Discipline : Physique.*

*Spécialité : Physique des Matériaux.*

Présentée et Soutenue le : 07/12/2024

Par :

**Mouloud LAGHRISSI**

***Calcul ab-initio : Étude des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques des semi-conducteurs  
magnétiques dilués à base de  $Mg_{(1-x)}(TM)_xTe$ .***

## Devant le JURY :

Lalla Btissam DRISSI	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Présidente
Mustapha ROUCHDI	MCH	Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohamed CHARRAJ	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Rapporteur/Examineur
Khadija HTOUTOU	MCH	CRMEF Fès Meknès	Rapporteur/Examineur
Fayçal GOUMRHAR	MCH	Ecole Supérieure d'éducation et de Formation d'El Jadida, Université Chouaib Doukkali	Examineur
Mohcine DRISSI EI BOUZAI	MC	Ecole Nationale d'Architecture ENA Tétouan	Co-Directeur de thèse
Rachid AHL LAAMARA	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat	Directeur de thèse

**Année Universitaire : 2024-2025**

**« Les concepts physiques sont des créations libres de l'esprit humain. »**

**Albert Einstein et Léopold Infeld<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>L'évolution des idées en physique, coll. « champs », Flammarion, Paris, 1983, p.3

# Dédicace

Je dédie mon travail à :

Ma mère qui a tout sacrifié pour mon bien.

L'âme de mon père et mes frères Driss et Aziz qui a été pour moi un symbole de bonne volonté de sérieux de sagesse et de confiance en soi même.

Mon épouse Hanane Chiguer pour son amour et son soutien.

Mes enfants Imtinane Hamza Nada et Soundouss pour leur patience et leurs sincères encouragements.

Mes frères Abdelouahed et Hamid et à toute ma famille.

Tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Remerciements

Les recherches exposées dans cette thèse ont été menées au sein du Laboratoire de Physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de Rabat. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **El hassane SAIDI**, Professeur à l'Université Mohamed V, Rabat, Faculté des Sciences, pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son unité de recherche en physique des hautes énergies. Je suis reconnaissant pour ses encouragements constants et son expertise scientifique, qui ont été des sources d'inspiration m'incitant à persévérer sur la voie de la recherche scientifique en physique.

Cette étude a été supervisée par Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements, pour son précieux guidage, son encouragement constant et ses conseils éclairés. Je suis reconnaissant pour ses encouragements constants et son expertise scientifique, qui ont été des sources d'inspiration m'incitant à persévérer sur la voie de la recherche scientifique en physique.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur, **Mouhcine DRISSI El BOUZAI**DI Maître de conférences à l'École Nationale d'Architecture Tétouan, pour son encadrement exceptionnel, son accompagnement attentif, ses encouragements constants, et la gentillesse dont il a fait preuve tout au long de la réalisation de ce travail. Leur disponibilité, leur expérience et leur engagement dans la transmission des connaissances scientifiques ont été des éléments essentiels qui ont contribué au succès de ce projet.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers Madame **Lalla Btissam DRISSI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Université Mohamed V Rabat, qui a généreusement accepté de présider le jury de ma thèse. Sa participation en tant que présidente constitue un véritable honneur pour moi, témoignant de son engagement envers la recherche scientifique.

Un immense merci à tous les membres du jury pour leur disponibilité le jour de ma soutenance, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé par leur présence, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse :

Mes remerciements s'étendent à Monsieur **Mustapha ROUCHDI**, Maître de Conférence Habilité à la Faculté des Sciences Université Mohamed V Rabat d'avoir accepté aussi d'être rapporteurs examinateurs de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude particulière envers Monsieur **Mohamed CHARRAJ**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Université Mohamed V Rabat, pour sa contribution en tant que rapporteur et examinateur dans mon jury de thèse.

Également, un grand merci à Madame **Khadija HTOUTOU**, Maître de Conférence Habilité au CRMEF de Fès Meknès, pour avoir accepté le rôle de rapporteur et examinateur dans ce travail.

Mes remerciements s'adressant aussi à Monsieur **Fayçal GOUMRHAR** Maitre de Conférence Habilité à l'Ecole Supérieure d'éducation et de Formation d'El Jadida, Université Chouaib Doukkali d'avoir accepté aussi d'être examinateur de ma thèse.

# Résumé

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser aux calculs de premier principe basé sur La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses approximations telles que la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) combinée avec la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) et l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Et ce afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et le comportement demi-métal ferromagnétisme pour le semi-conducteur magnétique tridimensionnels dilués tel que le tellure de magnésium  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$  dopé par les éléments de transition (MT) qui sont le vanadium V, le zirconium et le tantale Ta pour différentes concentrations  $x$ .

Le but de cette thèse est de participer à la recherche de nouveaux matériaux susceptible d'être utilisés à moindre coût et aux performances plus élevées pour de nouvelles applications dans le domaine de la spintronique. Dans le premier volet nous présentons un aperçu sur le magnétisme et les matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Le deuxième volet quant à lui sera consacré à l'exposition des concepts théoriques de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous allons entamer dans le troisième volet, une généralité sur la spintronique. Ensuite nous exposons dans le quatrième volet nos différentes contributions dans le domaine de la spintronique où nous avons étudié l'effet du dopage par des éléments de transitions de notre matériau sur son comportement half-métallique, sa stabilité ferromagnétique, sa polarisation, le mécanisme de l'interaction de couplage d'échange et la comparaison de l'évolution de sa température de Curie par rapport à la température ambiante. Ensuite nous terminerons notre travail par une conclusion et perspectives.

**Mots-Clefs :** Ferromagnétique ; Température de Curie  $T_c$  ; Méthode KKR-CPA-GGA ; DMS ; Spintronique.

## Abstract

In this thesis, we will focus on first-principal calculations based on Density Functional Theory (DFT) and its approximations such as Local Density (LDA) and Generalized Gradient Approximation (GGA) combined with the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method and the Coherent Potential Approximation (CPA). And this in order to study the structural, electronic, magnetic properties and the ferromagnetism half-metal behavior for dilute three-dimensional magnetic semiconductors such as magnesium telluride  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$  doped with transition elements (MT) which are vanadium V, zirconium and tantalum Ta for different concentration  $x$ .

The aim of this thesis is to participate in the search for new materials that can be used at lower cost and with higher performance for new applications in the field of spintronics. In the first part we present an overview on magnetism and dilute magnetic semiconductor materials (DMS). The second part will be devoted to the exposition of the theoretical concepts of the density functional (DFT). We are going to start in the third part, a generality on spintronics. Then we present in the fourth part our various contributions in the field of spintronics where we studied the effect of doping by transition elements of our material on its half-metallic behavior, its ferromagnetic stability, its polarization, the mechanism of the exchange coupling interaction and the comparison of the evolution of its Curie with the ambient temperature. Then we will end our work with a conclusion and perspective.

**Keywords:** Ferromagnetic; Curie Temperature  $T_c$ ; KKR-CPA-GGA method; DMS; Spintronic.

# Production Scientifique

## 1. Journaux Indexés

- [1] **M. Laghrissi**, T. El-Achari, F. Goumrhar, N. Mediane, L.B. Drissi, R.A. Laamara, "DFT Investigations on Structural Stability and Ferromagnetism in V- Doped MgTe for Spintronic Applications", *Integr. Ferroelectr.* 231(1), 78-88 (2023).
- [2] **M. Laghrissi**, M. Drissi El Bouzaidi F. Goumrhar, L. Essebbahi and R. Ahl Laamara "Effect of (Zr, Ta) doping on electronic and magnetic properties of zinc-blende MgTe DMS compound: ab-initio approach", *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2025, 39(1)
- [3] N. Mediane, F. Goumrhar, L.B. Drissi, **M. Laghrissi**, R.A. Laamara, "High Curie Temperatures and Ferromagnetism Formation in Cr-substituted Oxide Lithium Compound", *J. Supercond. Nov. Magn.* 1-9 (2022).
- [4] M. Bouayad, **M. Laghrissi**, M. Fliyou, H.Loumrhari and M. Chaouch "Anisotropy of the gap energy in high Tc Copper Oxides" *M.J. COND. MAT, VOL3, NUMBER 1*, 30-33 (2000).

## 2. Liste des Communications Orales et Posters

### 2.1 Communications Orales

- [5] **M.Laghrissi**, "First principles study of structural, electronic, magnetic, and Half-metallic Behaviour properties of V doped MgTe Compound", aux Journées Nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, le 24, 25 et 26 Novembre 2022 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc. (Edition Virtuelle : Session 15).
- [6] **M.Laghrissi**, "Etude de la DFT sur la stabilité structurelle et le ferromagnétisme dans le MgTe dopé par le Vanadium pour les applications spintroniques", Aux Journées Nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, le 21 et 22 Juillet 2023 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

### 2.2 Posters

- [7] **M.Laghrissi**, "Étude des premiers principes des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et du comportement demi-métallique du MgTe dopé par le V". Aux Journées Nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, le 15, 16 et 17 Juillet 2021 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [8] **M.Laghrissi**, "Ab-initio Study of the effect of doping and co-doping with (Zr, Ta) on Electronic and magnetic properties of zinc-blende MgTe". Aux journées doctorales FSR 2022 organisé du 18 au 22 juillet 2022 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [9] **M. Laghrissi**; T. El-Achari; F. Goumrhar; L. Essebbahi; L.B. Drissi ; R. Ahl Laamara « Advanced computer analysis of the doping effects (Zr, Ta) on the electronic and magnetic properties of the DMS compound MgTe with zinc-blende structure for green energy and sustainable environments,» International Workshop: "Artificial Intelligence et Advanced Materials for Green Energy et Sustainable Environment," Hassan II Academy of Sciences and Technology; Faculty of Sciences, Mohammed V University Rabat, June 11-12, 2024

## Liste des abréviations

AMR	Anisotropic Magnetoresistance
BMS	Bipolar Magnetic Semiconductors
CPA	Coherent Potential Approximation
DFT	Density functional Theory
DLM	Disordered Local Moment
DMO	Diluted Magnetic Oxide
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
DOS	Density Of States
$E_F$	Fermi Energy
EXC	Exchange-Correlation
FM	Ferromagnetic
GGA	Generalized Gradient Approximation
GMR	Giant Magnetoresistance
HF	Half Mettalic
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
MR	Magnetoresistance
MRAM	Magnetic Random Access Memory
MT	Muffin tin
MTJ	Magnetic Tunnel Junctions
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
STT	Spin-Transfer Torque
SVT	Spin-Valve Transistor
$T_c$	Curie Temperature
TDOS	Total Density Of States
TMR	Tunneling Magnetoresistance
WZ	Wurtzite
ZB	Zinc-Blend
RS	Rock-Salt

# Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
Production Scientifique.....	vi
Liste des abréviations.....	vii
Table des matières.....	viii
Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I : Magnétisme et matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques.....	4
I.2.1 Origine du magnétisme.....	4
I.2.2 Magnétisme dans la matière.....	5
I.3 Interactions magnétiques.....	10
I.3.1 Interaction dipôle-dipôle magnétique.....	10
I.3.2 Echange direct.....	10
I.3.4 Modèle de polarons magnétiques.....	15
I.4 Matériaux Half-métalliques.....	16
I.5 Semi-conducteurs magnétiques dilués "DMS".....	18
I.6 Oxydes magnétiques dilués "DMO".....	22
CHAPITRE II : Concepts théoriques : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....	23
II.1 Introduction.....	23
II.2 Equation de Schrödinger (1926).....	24
II.3 Approximations fondamentales.....	25
II.3.1 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	25
II.3.2 Les approximations Hartree et Hartree-Fock.....	26
II.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	26
II.4 Méthode DFT+U.....	32
II.5 Le cycle auto-cohérent.....	33
II.6 La méthode KKR - CPA.....	33

II.6.1 Le principe de la méthode .....	34
II.6.2 Fonction de Green.....	34
II.6.3 Diffusion d'un seul site .....	35
II.6.4 Théorie des diffusions multiple .....	38
II.6.5 Fonction de Green retardée à un électron .....	39
II.6.6 Alliages et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) .....	40
II.6.7 Potentiels muffins-tin.....	42
CHAPITRE III : Généralités sur la spintronique.....	44
III.1 Notion de spin .....	44
III.2 Définition de la spintronique .....	45
III.3 Exemple d'application de la spintronique.....	45
III.3.1 Magnétorésistance géante (GMR).....	45
III.3.2 Jonctions des tunnels magnétiques et magnétorésistance à effet tunnels (TMR).....	46
III.3.3 Couple de transfert de spin (STT) .....	47
III.4 Matériaux pour la spintronique.....	47
III.4.1 Alliages Heusler et demi-Heusler.....	47
III.4.2 Pérovskites.....	48
III.4.3 Doubles pérovskites.....	49
III.4.4 Films minces ordonnés pour la spintronique.....	50
III.5 Matériaux semi-conducteurs .....	52
III.5.1 Conducteurs et isolants .....	52
III.5.2 Modèle d'électron libre .....	54
III.5.3 Matériaux semi-conducteurs .....	58
III.5.4 Dopage des semi-conducteurs composés.....	64
III.6 Semi-métaux .....	65
CHAPITRE IV : Contributions aux propriétés structurales électriques et magnétiques de $Mg_{1-x}(TM)_xTe$ .....	67
1. Contribution I: .....	67
1.1 Résumé de la contribution I.....	67
1.2. Contenu de la contribution I .....	68
3. Contribution II.....	82
2.1. Résumé de la contribution II.....	84
2.2. Contenu de la contribution II.....	85
Conclusion générale .....	98
Bibliographie .....	100

## Introduction Générale

Parmi les voies prometteuses et porteurs d'un grand intérêt scientifique dans ces dernières années, pour l'élaboration de nouveaux matériaux dans le vaste domaine de la science des matériaux il y'a la « spintronique » [1,2], cette dernière est une discipline qui s'intéresse à manipuler le spin et la charge électrique de façon concomitante. Les applications de la spintronique se manifestent dans plusieurs domaines de la physique, elles touchent en particuliers: les capteurs magnétiques à base de « Vannes de spin » [3], les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM) non-volatile [4], la magnétorésistance géante (GMR) [5], les jonctions des tunnels magnétiques et magnétorésistance à effet tunnels (TMR) [3,6,7], le couple de transfert de spin (STT) [8,9], etc.

Il existe un grand nombre de variétés des matériaux utilisés dans ce domaine de spintronique, tel que : les Heuslers ( $\text{Co}_2\text{MnAl}$ ) et Half-Heusler ( $\text{NiMnSb}$ ) [10,11], pérovskites ( $\text{GdCrO}_3$ ) [12], les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS ( $\text{GaN}$ ,  $\text{SiC}$ ) [13] et les oxydes magnétiques dilués ( $\text{TiO}_2, \text{ZnO}$ ) [14,15].

Les DMS sont des semi-conducteurs traditionnels dopé par des terres rares, des fantômes d'ou bien des métaux de transition (MT), la chose qui fait émerger de nouveaux phénomènes qui sont dus à ces substitutions, et changent les propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électronique et magnétique des systèmes en question. Grâce à ces changements les DMS trouvent leurs vois dans l'industrie électronique qui leurs intègrent avec succès dans plusieurs appareils spintroniques. Ces DMS seront le sujet principal de cette thèse, ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs ab-initio prédisant la fameuse propriété de demi-métallicité [16-20]. Ces composés sont tous ferromagnétiques, et possèdent tous une faible valeur de la densité d'états (DOS) au niveau de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) pour les électrons de spin minoritaire (en comparaison aux valeurs de la (DOS) à  $E_F$  des électrons de spin majoritaire), ce qui leur procure une forte polarisation en spin au niveau de Fermi P( $E_F$ ). On montre aussi une haute température de Curie  $T_C$  supérieure à la température ambiante pour certains DMS [21-24]. Ces deux propriétés de demi-métallicité et la grand température de Curie peuvent permettre de fabriquer des appareils qui combines à la fois la logique et la possibilité de traiter les informations en exploitant la semi-conductivité d'une chaîne de spin d'un côté, et le stockage de l'information de l'autre côté, au lieu d'utiliser des appareils séparées. La propriété importante du ferromagnétisme dans les DMS provient de la compétition entre l'interaction d'échange double ferromagnétique et l'interaction super échange antiferromagnétique [25-28]. Les DMS peuvent exister sous quatre types III-V, II-VI, II-IV et IV-VI. Les types II-VI sont utilisés dans plusieurs domaines comme l'optoélectronique [29], la piézo-électronique [30], l'hétérojonction [31], la spintronique [32,33], la thermoélectrique [34,35] et les cellules solaires [36,37].

L'ambition de cette thèse est de contribuer au développement de dispositifs pour l'électronique de spin plus performant, dès lors et en se basant sur des calculs ab-initio, nous allons nous intéresser à l'étude du tellure de magnésium  $\text{Mg}_{1-x}(\text{TM})_x\text{Te}$  en introduisant l'effet du dopage par des éléments de transitions (TM) sur ses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et Half-métalliques pour différentes concentrations  $x$ . Le  $\text{MgTe}$  est un semi-

conducteur de type II-VI ayant une large bande interdite lui conférant un intérêt technologique important. Ce matériau montre son potentiel dans la production de dispositifs optoélectroniques, il est également utilisé pour les réseaux de communication en fibre optique à haute vitesse, dans les cellules photovoltaïques, les photodétecteurs et les études de résonance paramagnétique électronique (EPR). Des travaux théoriques et expérimentaux ont montré que ce matériau peut exister selon les quatre phases cristallines telles que la Zinc-blende (ZB), la Rock Salt (RS), la Wurtzite (WZ) et l'Arséniure de nickel (NiAs) [38-40].

La suite du présent manuscrit sera organisée comme suit :

- Le chapitre I expose le magnétisme dans des divers matériaux et notamment dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), qui est essentiel à la compréhension de l'électronique de spin. Le magnétisme est lié à la propriété des matériaux d'avoir un moment magnétique, qui peut être induit par la présence d'un champ magnétique. Le comportement magnétique des atomes qui sont responsables du magnétisme des matériaux, peut être mis en évidence par les interactions entre le moment magnétique de l'atome et le champ magnétique extérieur. Le classement magnétique des matériaux à l'état solide est également examiné. Les interactions magnétiques sont également discutées, notamment l'interaction du dipôle magnétique, l'échange direct et indirect, et le double échange. C'est à partir de ces interactions que l'on fait le classement des matériaux à l'état solide selon la nature du magnétisme collectif : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, l'antiferromagnétique, l'ordre hélicoïdal et le verre de spin. La compréhension de ces concepts s'avère très intéressant pour la fabrication de dispositifs de spintronique utilisant des matériaux magnétiques.
- Dans le chapitre II, nous présentons les concepts théoriques utilisés dans nos calculs, il s'agit des calculs ab-initio basés sur la méthode quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a pour objectif la résolution numérique de l'équation de Schrödinger en faisant appel aux différents théorèmes et approximations telles que la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ensuite une étude générale sur la méthode (KKR) et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) a été présentée.
- Le Chapitre III, aborde des généralités sur la spintronique et son essor dans les applications industrielles. Nous avons présenté les différents phénomènes liés à la spintronique, comme la Magnétorésistance géante (GMR) la magnétorésistance à effet tunnels (TMR). Nous avons également présenté les différents matériaux participant à l'amélioration des fonctionnalités de divers dispositifs utilisés dans le domaine de la spintronique. Enfin, nous avons par la suite procédé à l'étude des semi-conducteurs afin de comprendre leur concept fondamental.
- Le dernier chapitre quant à lui sera consacré à la présentation des résultats de nos calculs ab-initio, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui montrent que la substitution de  $Mg$  par des éléments de transitions tels que le Vanadium ( $V$ ), le Zirconium ( $Zr$ ) et le Tantale ( $Ta$ ), modifie fortement les différentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques de notre matériau. La température de Curie est aussi estimée par utilisation de l'approximation du champ moyen.
- Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et perspective.

# CHAPITRE I : Magnétisme et matériaux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

## I.1 Introduction

Le magnétisme est un phénomène naturel fascinant qui a été étudié et exploité depuis des siècles, il joue un rôle crucial dans de nombreuses applications technologiques modernes, de l'électronique à la médecine en passant par l'industrie. Depuis l'antiquité, des faits expérimentaux ont été observés comme le pouvoir attracteur de la magnétite « pierre d'aimant » constituée essentiellement d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Au Moyen Age, on a constaté qu'un aimant libre à la surface de la terre prenait une orientation privilégiée proche de celle d'un méridien, ce qui conduit à l'appellation Nord et Sud de ses extrémités. La boussole en est un cas largement exploitée en navigation par les chinois il y'a environ 1025 ans. Au début de dix-neuvième siècle, le magnétisme a connu un progrès rapide par la mise en évidence en 1820 par Hans Christian Oersted (1777-1851) de l'effet d'un fil parcourus par un courant électrique sur l'orientation d'un aimant dont le sens change avec celui de courant. Les savons André Marie Ampère (1775-1836), Pierre Simon De Laplace (1749-1827), Jean-Baptiste Biot (1774-1862) et Félix Savart (1791-1841) multiplient les observations et construisent les lois et modèles associé aux effets créés et aussi subis par corps magnétiques. En 1890, Joseph John Thomson (1856-1940) étudie les rayons cathodiques ou faisceaux d'électron émis par une cathode ; il montre l'action d'un champ magnétique sur les électrons. Ces observations conduisent à exprimer la force d'origine magnétique subie par une particule chargée en mouvement.

Au départ, tout était abordé sous l'échelle macroscopique alors que maintenant on parle de microscopie. Ainsi avec l'introduction du thème spin à l'aide de la Mécanique Quantique, le champ de la recherche sur le rôle du magnétisme s'est vu bouleversé.

Ce chapitre vise à plonger dans les principes fondamentaux du magnétisme, à comprendre les origines microscopiques du magnétisme au sein des atomes et des électrons, et à examiner comment les matériaux peuvent présenter différentes propriétés magnétiques en fonction de leur structure cristalline et de leur composition. Nous étudierons également les différents types de matériaux magnétiques, des aimants permanents aux matériaux ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques. Nous présenterons aussi les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS qui représentent une intersection intrigante entre deux domaines fondamentaux de la science des matériaux : le magnétisme et la semi-conductivité. À première vue, ces deux caractéristiques semblent incompatibles, car les matériaux magnétiques sont généralement des isolants ou des métaux, tandis que les semi-conducteurs sont célèbres pour leur capacité à contrôler le flux de courant électrique. Mais, lorsque des atomes magnétiques sont soigneusement incorporés dans la matrice d'un semi-conducteur, un nouveau monde de matériaux, connu sous le nom DMS apparait, dont la recherche sur les semi-conducteurs magnétiques dilués a suscité un intérêt croissant, en raison de son potentiel révolutionnaire dans de nombreuses applications technologiques. Ces matériaux offrent la promesse de combiner les avantages de la technologie des semi-conducteurs,

telle que la miniaturisation des dispositifs électroniques, avec les propriétés magnétiques, telles que le stockage de l'information et la manipulation des spins, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles générations de dispositifs électroniques multifonctionnels dans le domaine de la spintronique traitée dans le chapitre III.

## I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques

La classification des matériaux repose sur leurs réactions et comportements en présence d'un champ magnétique externe à une température spécifique [41,42]. Certains d'entre eux maintiennent leur aimantation après l'application de ce champ, tandis que d'autres ne le font pas. Ainsi, on distingue deux catégories de matériaux magnétiques : ceux qui sont structurés (diamagnétiques, paramagnétiques et super-paramagnétiques, etc.) et ceux qui ne le sont pas (ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ferrimagnétiques, etc.). D'autres matériaux sont plus difficiles à caractériser, tels que le verre de spin ou la glace de spin, entre autres.

### I.2.1 Origine du magnétisme

Les atomes, en tant que composants fondamentaux des solides, influent de manière significative sur les propriétés essentielles du matériau au travers de leurs interactions dans le réseau cristallin. Les liaisons entre les électrons contribuent à la formation de la structure de bandes d'énergie, tandis que les interactions entre les ions influent sur les propriétés vibratoires du réseau cristallin.

Les propriétés d'usage des matériaux ont essentiellement deux origines :

- leur composition chimique (nature des espèces atomiques qui les constituent)
- leur microstructure (organisation des atomes constitutifs).

Les caractéristiques physico-chimiques et fonctionnelles des matériaux sont variées. Certaines dépendent principalement de la nature des atomes et des liaisons chimiques prédominantes dans le matériau, telles que la masse volumique, la stabilité mécanique et thermique, la température de fusion, la souplesse ou la rigidité élastique, la conductivité électrique et thermique, les propriétés magnétiques... etc. D'autres propriétés sont sensibles à la structure atomique, notamment la rigidité plastique, la dureté, la ductilité, la ténacité, etc.

Les propriétés magnétiques qui définissent le magnétisme d'un matériau sont cruciales, surtout lorsqu'elles se manifestent de manière prononcée dans certains matériaux désignés comme magnétiques. Les spins des électrons jouent un rôle prépondérant dans ce phénomène magnétique, et dans une moindre mesure, leurs moments magnétiques orbitaux. Cela s'explique par le fait que, en tant que charges électriques en mouvement, les électrons en rotation propre (spin) et en mouvement orbital autour des noyaux atomiques créent un champ magnétique autour d'eux.

En pratique, les matériaux désignés comme "aimants" peuvent être divisés en deux catégories distinctes : les aimants "durs" et les aimants "doux". Les aimants durs maintiennent leur aimantation de manière permanente, ayant la capacité d'attirer les aimants doux qui, à leur tour, perdent rapidement leur aimantation. Les aimants doux peuvent être facilement magnétisés et démagnétisés. La représentation du champ magnétique est souvent effectuée à l'aide de lignes de champ magnétique pour faciliter la visualisation de sa direction et de son intensité. Les lignes de champ

magnétique sont des lignes imaginaires qui montrent la direction dans laquelle une petite boussole magnétique se déplacerait si elle était placée dans le champ magnétique à un point donné. Comme exemple, les aimants durs créent autour d'eux un champ magnétique caractérisés par des lignes de champ que l'on peut visualiser à l'aide de la limaille de fer (figure. I.1).

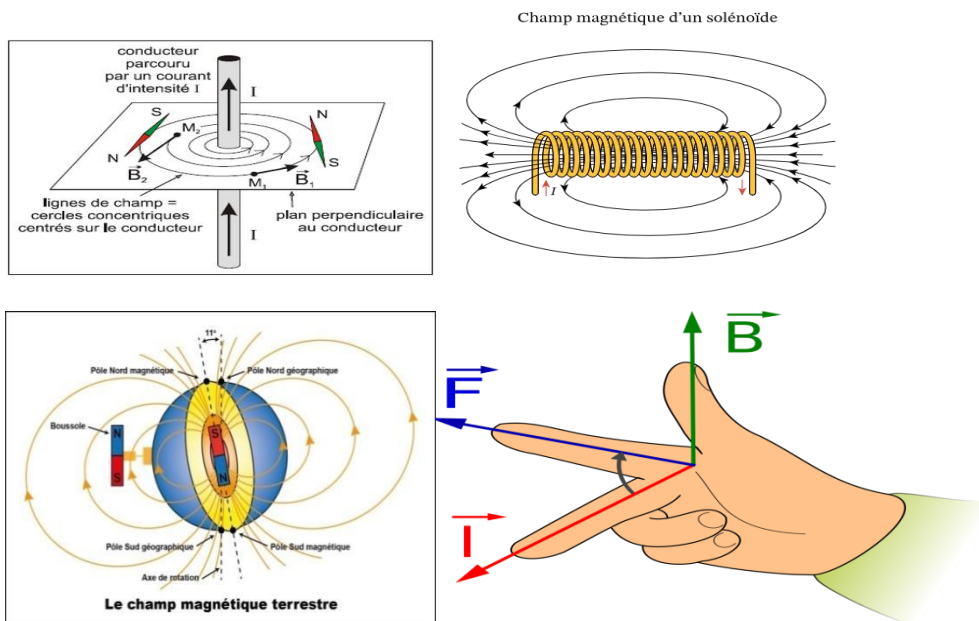
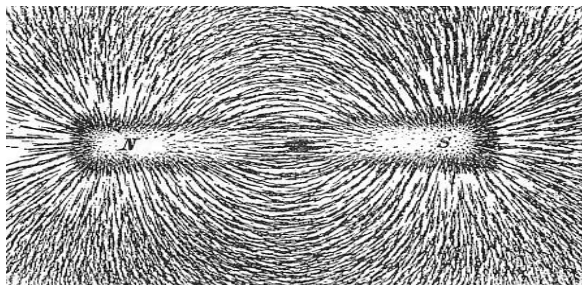


Figure I. 1 : Lignes de champ magnétique pour différentes distributions de courants, que l'on peut matérialisées par de la limaille de fer. Le moment magnétique de l'aiguille aimantée se traduit par sa tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique, la direction et le sens du champ magnétique sont donnés par la règle de la main droite.

Les matériaux magnétiques suscitent un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications technologiques, et ils jouent un rôle économique mondial comparable à celui des semi-conducteurs. Les laboratoires des pays industrialisés se consacrent actuellement à des recherches actives dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux magnétiques offrant des performances optimales.

### I.2.2 Magnétisme dans la matière

En générale, les électrons à l'intérieur d'un atome ont tendance à se disposer conformément au principe d'exclusion de Pauli et aux règles de Hund. Cela signifie que, en plus de l'exclusion mutuelle dans le même état quantique par paires et de la possibilité d'occuper des sous-couches du même niveau énergétique, l'état d'énergie le plus bas est privilégié. Cet état favorise l'occupation du plus

grand nombre de cases quantiques, où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés). Le magnétisme est attribuable aux électrons non appariés présents dans les couches localisées d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies.

Le moment magnétique atomique provient de :

- la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau  $\mu_L$ .
- la contribution du moment magnétique de spin  $\mu_S$ .

L'aimantation  $\vec{M}$  est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique  $\vec{H}$  qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H} \tag{I.1}$$

Avec,  $\chi$  est en générale un tenseur, mais si le matériau est isotrope, elle devient un scalaire.

Dans ce qui suit, nous allons aborder différents états magnétiques fondamentaux qui sont causés par ces interactions et qui donnent lieu à un magnétisme collectif. Un aperçu schématique est donné à la Figure I.2. Les matériaux ferromagnétiques ont des moments magnétiques alignés. Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques adjacents sont opposés. Dans un verre spin, les moments magnétiques sont aléatoirement orientés. Si les moments magnétiques sont alignés dans un plan avec une variation de direction d'un plan à l'autre, cela forme une hélice ou spirale.

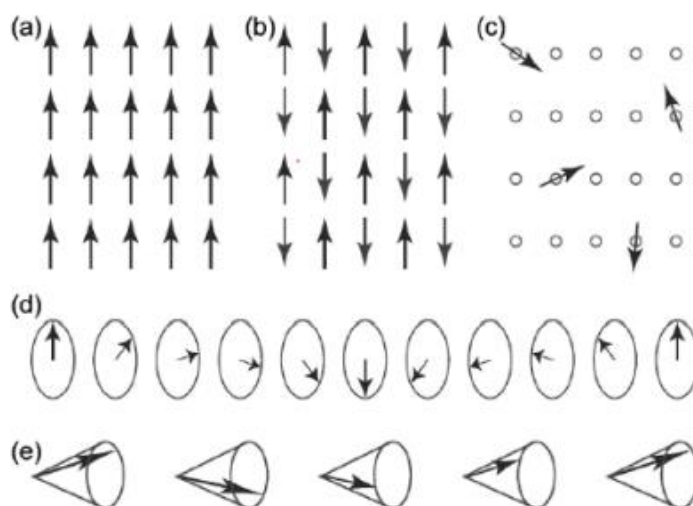


Figure I. 2 : Différentes dispositions des moments magnétiques pour les systèmes magnétiques ordonnés :(a) ferromagnétiques, (b) antiferromagnétiques, (c) verres de spin, (d) disposition hélicoïdale, (e) disposition en spirale [43].

### I.2.2.1 Matériau diamagnétique

On parle de diamagnétisme quand un matériau soumis à un champ magnétique externe, tous ces électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, alors l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion intervient à de degrés plus ou moins forts dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement écrasée par d'autres types de magnétisme. Aussi, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'existe pas de façon intrinsèque : elle naît de la présence de l'aimant, et elle disparaît quand l'aimant est retiré ; ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de  $10^{-5}$ ). Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leur orbitales : cette orbitale est comme une spire de courant, traversé par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons, produite, réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative : donc répulsive. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

### I.2.2.2 Matériau paramagnétique

Le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Un matériau paramagnétique possède une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques). Cette grandeur sans unité est en général assez faible (dans une gamme allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$ ). L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pématite.

Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

- Un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel.
- Un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

### I.2.2.3 Matériau ferromagnétique

Les matériaux ferromagnétiques présentent la caractéristique de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique. De plus, ils conservent une partie de cette aimantation même après la suppression du champ magnétique. Ces matériaux, composés principalement d'éléments métalliques tels que le fer (principalement), le nickel et le cobalt, ont la capacité d'acquérir une forte aimantation. À l'échelle microscopique, les matériaux ferromagnétiques se divisent en petits domaines, à l'intérieur desquels tous les atomes présentent une aimantation parallèle. Ces domaines ont tendance à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, conférant ainsi au matériau une aimantation intense. De plus, les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ magnétique

extérieur. Les substances ferromagnétiques sont exploitées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être fortement aimantées, mais elles conservent également cette aimantation grâce au phénomène d'hystérésis magnétique, donnant lieu à ce que l'on appelle l'aimantation rémanente.

- **Cycle d'hystérésis**

Dans les matériaux ferromagnétiques, les courbes d'aimantation en termes de champ magnétique appliqué sont non linéaires à cause du changement dans la structure de domaine magnétique. Ces matériaux présentent le cycle d'hystérésis dans lequel l'aimantation  $M$  et le champ magnétique extérieur ont des comportements déferents [45, 46].

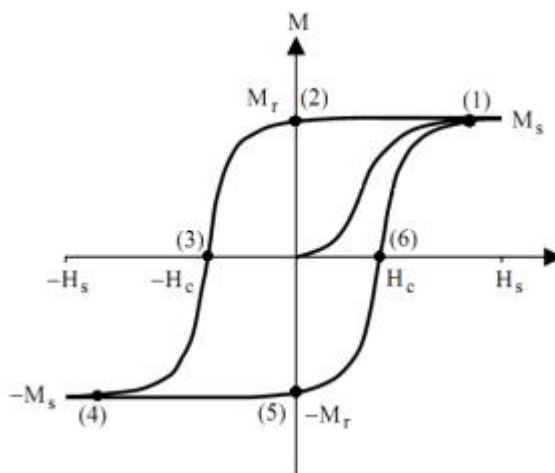


Figure I. 3 : Représentation d'un cycle d'hystérésis traduisant le retournement des parois séparant les domaines magnétiques.

#### I.2.2.4 Matériau antiferromagnétique

À la différence des matériaux ferromagnétiques, les matériaux antiferromagnétiques se caractérisent par une interaction d'échange entre les atomes voisins qui entraîne un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. En conséquence, l'aimantation totale du matériau est nulle. Bien que la susceptibilité magnétique de ces matériaux soit positive, elle est généralement moins élevée que celle des matériaux ferromagnétiques. Dans le tableau périodique, le seul élément possédant des propriétés antiferromagnétiques à température ambiante est le chrome. Généralement, les antiferromagnétiques sont des céramiques composées de métaux de transition ainsi que d'oxygène ou de soufre.

#### I.2.2.5 Matériau ferrimagnétique

Se situant quelque part entre le paramagnétisme (où tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (où les électrons s'orientent en paires opposées), on rencontre le ferrimagnétisme. Dans ce cas, les moments magnétiques des électrons s'opposent deux à deux, mais ceux orientés dans le sens du champ magnétique extérieur sont plus forts que ceux orientés dans le sens opposé. En conséquence, le moment magnétique total dans un sens est supérieur à celui dans l'autre sens, ce qui signifie que le moment magnétique total de l'échantillon n'est pas nul. Le ferrimagnétisme est observé dans des matériaux comportant deux types d'atomes agissant comme des aimants de forces différentes et orientés en sens contraire.

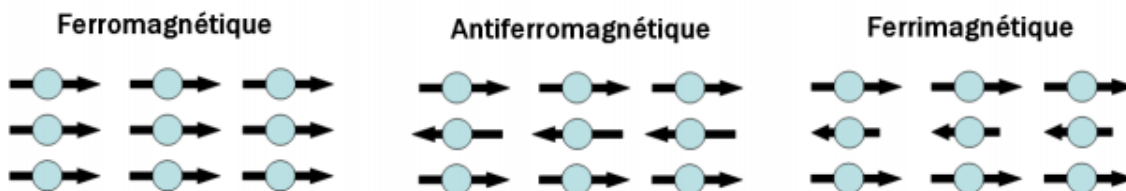


Figure I.4 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques.

### I.2.2.6 Phase verre de spin

Les verres de spin se présentent comme des alliages dilués de centres magnétiques au sein d'une matrice non magnétique. Dans cet état, les spins restent figés en dessous d'une température critique, adoptant une distribution statistique de leurs orientations. La formation de l'état de verre de spin n'est réalisée qu'à une plage spécifique de concentrations d'ions magnétiques [43]. Il est essentiel de maintenir un équilibre dans la concentration des ions magnétiques dans les verres de spin. Elle doit être suffisamment élevée pour permettre une interaction via le couplage RKKY (voir au-dessous), tout en restant assez faible pour éviter la création de clusters et un couplage direct des moments magnétiques [43]. Les verres de spin présentent un maximum dans la dépendance en température de la susceptibilité magnétique, tel que montré dans la Figure I.5. Dans cet exemple, des ions magnétiques de fer (Fe) ont été dissous dans de l'or (Au) avec une concentration croissante de  $C_{Fe}^m$  allant de 1% à 8% [43]. La température  $T_0$  à laquelle la susceptibilité présente un maximum augmente avec l'augmentation de la quantité d'ions Fe et dépend de la concentration :

$$T_0 = aC_{Fe}^m, \quad (I.2)$$

Avec  $m$  étant constant.

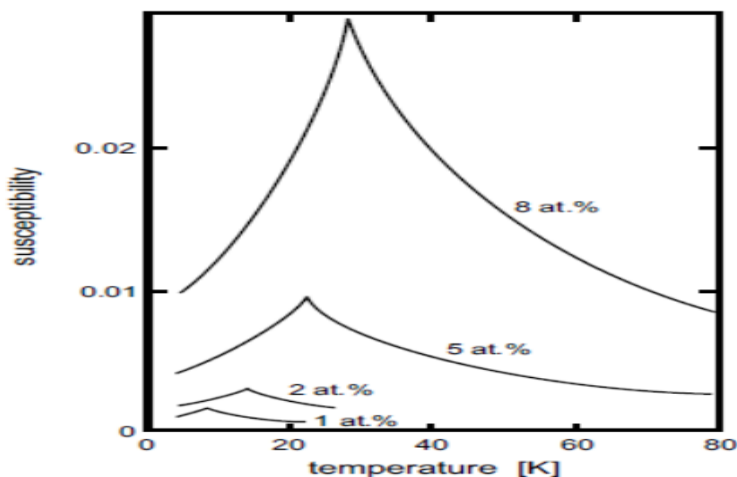


Figure I.5. Dépendance en température de la susceptibilité pour une quantité différente de Fe dans un alliage Fe-Au. Les mesures ont été effectuées dans un champ magnétique faible. [47]

## I.3 Interactions magnétiques

Dans la suite, nous examinerons les différents types d'interactions magnétiques qui sont responsables des propriétés basées sur la résonance mutuelle des moments magnétiques. Par conséquent, cela peut conduire à un ordre magnétique à longue portée [43]. Nous commencerons par examiner l'interaction entre deux dipôles magnétiques simples. Puis, nous aborderons l'interaction d'échange, qui est un pur effet de la mécanique quantique et est causée par l'interaction de Coulomb et le principe d'exclusion de Pauli. En fonction de la distance entre les moments magnétiques, nous distinguons l'échange direct et indirect [43].

L'interaction directe se produit lorsque les électrons d'atomes magnétiques voisins interagissent sans avoir besoin d'atomes intermédiaires. Cependant, pour les systèmes tels que les métaux des terres rares avec leurs électrons 4f localisés, l'échange direct n'est pas le mécanisme dominant pour les propriétés magnétiques. Pour ces systèmes, l'interaction d'échange indirect est responsable du magnétisme [43].

### I.3.1 Interaction dipôle-dipôle magnétique

L'énergie de deux dipôles magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  séparés par le vecteur  $r$  est donnée par:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \mu_1 \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot \mu_2) (\mu_2 \cdot r) \right) . \quad (I.3)$$

Qui dépend donc de leur distance et de leurs orientations relatives.

Pour une estimation de cette énergie, nous choisissons des valeurs typiques avec  $\mu_1 = \mu_2 = 1\mu_B$  et  $r = 2$ . De plus, nous supposons que  $\mu_1$  est parallèle à  $\mu_2$  qui est à son tour parallèle à  $r$ . Cette situation donne une énergie égale à :

$$E = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi r^3} = 2.1 * 10^{-24} J \quad (I.4)$$

La température correspondante ( $E = k_B T$ ) est bien inférieure à  $1K$ . Mais la température d'ordre atteint typiquement des valeurs de plusieurs  $100K$  pour beaucoup de matériaux ferromagnétiques. Par conséquent, l'interaction du dipôle magnétique est trop faible pour provoquer le ferromagnétisme.

### I.3.2 Echange direct

Considérons un modèle simple avec seulement deux électrons occupant les positions  $r_1$  et  $r_2$ . La fonction d'onde totale est obtenue en formant le produit des états individuels des électrons,  $\psi_a(r)$  et  $\psi_b(r)$ . Les électrons étant indiscernables, la fonction d'onde au carré doit être invariante pour l'échange des deux électrons. Du fait que les électrons sont des fermions, il est impératif de respecter le principe d'exclusion de Pauli, ce qui conduit à une fonction d'onde antisymétrique. Lorsqu'on prend en compte le spin des électrons, deux possibilités se présentent : une partie spatiale  $\psi$  symétrique associée à une partie de spin  $\chi$  antisymétrique, ou une partie spatiale antisymétrique avec une partie de spin symétrique [43]. La première configuration correspond à un état singulet

avec  $S_{total} = 0$ , tandis que la seconde représente un état triplet avec  $S_{total} = 1$ . Les fonctions d'onde totales correspondantes sont exprimées par :

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1))\chi_S \quad (I.5)$$

$$\Psi_t = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1))\chi_T \quad (I.6)$$

Les énergies des états singlet et triplet s'élèvent à :

$$E_S = \int \psi_S^* H \psi_S dV_1 dV_2 \quad (I.7)$$

$$E_T = \int \psi_T^* H \psi_T dV_1 dV_2 \quad (I.8)$$

En tenant compte des parties de spin normalisées des fonctions d'onde singulière et triplet, c'est-à-dire :

$$\vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 \quad (I.9)$$

Ainsi, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 &= \frac{1}{2} S_{total}(S_{total} + 1) - \frac{1}{2} S_1(S_1 + 1) - \frac{1}{2} S_2(S_2 + 1) \\ &= \frac{1}{2} S_{total}(S_{total} + 1) - \frac{3}{4} \text{ car } S_1 = S_2 = \frac{1}{2} \\ &= \left\{ \begin{array}{l} -\frac{3}{4} \text{ pour } S_{total} = 0 (\text{singulet}) \\ \frac{1}{4} \text{ pour } S_{total} = 1 (\text{triplet}) \end{array} \right. \end{aligned} \quad (I.10)$$

L'Hamiltonien effectif peut être exprimé comme suit :

$$H = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (I.11)$$

Le premier terme est constant et souvent inclus dans d'autres contributions énergétiques. Le second terme dépend du spin et est important pour les propriétés ferromagnétiques.

Définissons la constante d'échange ou l'intégrale d'échange  $J$  par :

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \Psi_a^*(r_1) \Psi_b^*(r_2) H \Psi_a(r_2) \Psi_b(r_1) dV_1 \quad (I.12)$$

Alors, le terme dépendant du spin dans l'Hamiltonien effectif peut être écrit comme :

$$H_{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (I.13)$$

Où  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  sont des opérateurs de spin sans dimension. L'intégrale d'échange  $J$  a alors des dimensions d'énergie, et il est souvent exprimé en Kelvin en la divisant par la constante de Boltzmann  $k_B$ .

Si l'intégrale d'échange  $J$  est positive, alors  $E_S > E_T$ , c'est-à-dire que l'état triplet avec  $S_{total} = 1$  est énergétiquement favorisé. Si l'intégrale d'échange  $J$  est négative, alors  $E_S < E_T$ , c'est-à-dire que l'état singulet avec  $S_{total} = 0$  est énergétiquement favorisé. C'est-à-dire que  $J > 0$  indique une

interaction ferromagnétique, qui tend à aligner les deux spins parallèlement tandis que  $J < 0$  indique une interaction antiferromagnétique, qui tend à aligner les deux spins antiparallèles.

Nous voyons que cette situation considérant seulement deux électrons est relativement simple. Mais, dans les systèmes magnétiques, les atomes présentent un grand nombre d'électrons. L'équation de Schrödinger de ces systèmes à plusieurs corps ne peut être résolue sans hypothèses. La partie la plus importante de telle interaction, comme l'interaction d'échange, s'applique principalement entre atomes voisins. Cette considération conduit dans le modèle de Heisenberg à un terme dans l'Hamiltonien :

$$H = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (I.14)$$

Avec  $J_{ij}$  étant la constante d'échange entre le spin  $i$  et le spin  $j$ . Le facteur 2 est inclus dans le double comptage dans la somme. Une bonne approximation est souvent donnée par :

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{pour les spins les plus proches voisins} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (I.15)$$

En général  $J$  est positif pour les électrons d'un même atome alors qu'il est souvent négatif si les deux électrons appartiennent à des atomes différents.

### I.3.3 Echange indirect

Les différentes classes d'échange indirect dépendent essentiellement du type de matériau magnétique :

- **L'interaction super-échange**

Ce type d'interaction d'échange indirect se produit dans les solides ioniques. L'interaction d'échange entre des ions magnétique non voisins est médiée par un ion non magnétique situé entre les deux. La distance entre les ions magnétique est trop grande pour qu'un échange direct puisse avoir lieu. Un exemple de solide ionique antiferromagnétique est le MnO (voir Figure I.6). Chaque ion  $Mn^{2+}$  présente 5 électrons dans sa coquille d, tous les spins étant parallèles en raison de la règle de Hund. Les ions  $O^{2-}$  possèdent des électrons dans les orbitales p qui sont entièrement occupées avec leurs spins alignés antiparallèle [43].

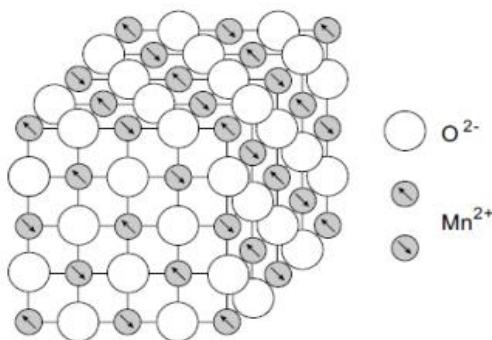


Figure I.6: Structures cristallines et magnétiques de MnO [43]

Il y a deux options pour l'orientation relative des spins dans les atomes de Mn voisins. Un alignement parallèle entraîne un arrangement ferromagnétique, tandis que l'alignement antiparallèle entraîne un arrangement antiferromagnétique. Cette configuration est énergétiquement

favorable, permettant une délocalisation des électrons impliqués grâce à une réduction de l'énergie cinétique (voir la Figure I.7). Dans le cas antiferromagnétique, les électrons avec leur état fondamental donné en (a) peuvent être échangés via les états excités montrés en (b) et (c) conduisant à une délocalisation. Pour un alignement ferromagnétique avec l'état fondamental correspondant présenté en (d), le principe d'exclusion de Pauli interdit les arrangements montrés en (e) et (f). Ainsi, aucune délocalisation ne se produit. Par conséquent, le couplage antiferromagnétique entre deux atomes de Mn est énergétiquement favorisé comme le montre la Figure I.7. Il est important que les électrons de l'atome d'oxygène soient situés dans la même orbitale, c'est-à-dire que l'atome doit relier les deux atomes de Mn [43].

• **Interaction d'échange RKKY**

La RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) est une interaction d'échange qui se manifeste au sein des métaux dotés de moments magnétiques localisés[48-49]. Ce processus d'échange s'effectue par le biais des électrons de valence, ce qui implique qu'il ne s'agit pas d'une interaction directe. La caractéristique clé de ce couplage réside dans l'intégrale d'échange  $J_{RKKY}(r)$ , laquelle dépend de la distance :

$$J_{RKKY}(r) \approx F(2K_F(r)) \quad (I.16)$$

Avec : 
$$F(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^4} \quad (I.17)$$

Le couplage d'échange à longue portée et anisotrope a fréquemment pour effet d'engendrer des configurations complexes des spins, caractérisées par un comportement oscillant. Ainsi, le caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique du couplage dépend étroitement de la distance séparant les moments magnétiques. (Voir Figure I.7).

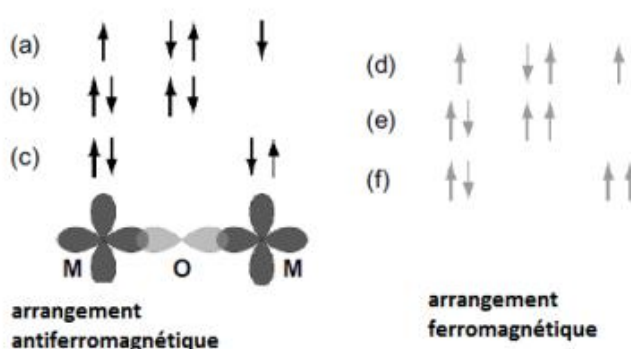


Figure I. 7 : Apparition d'une interaction de super-échange dans un oxyde magnétique. Les flèches représentent les spins des électrons impliqués dans l'interaction entre le métal (M) et l'atome d'oxygène (O)[43].

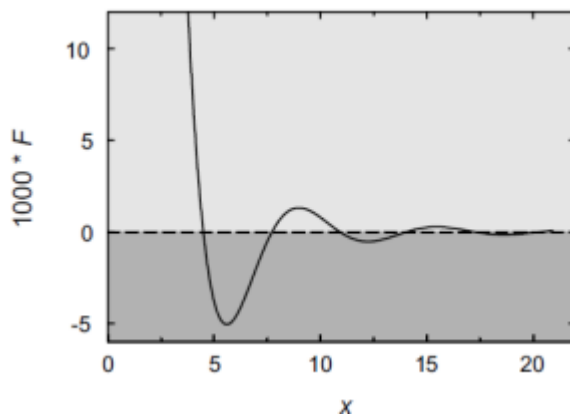


Figure I. 8 : Représentation graphique de la fonction  $F(x)$  en utilisant  $x = 2kFr$ . Les valeurs positives (zone gris clair) conduisent à un couplage ferromagnétique tandis que les valeurs négatives (zone gris foncé) entraînent un arrangement antiferromagnétique [43].

- **Double échange**

Cette interaction se produit entre des ions 3d qui ont à la fois des électrons d localisés et délocalisés. Dans certains oxydes, il est possible d'avoir une interaction d'échange ferromagnétique qui se produit parce que l'ion magnétique présente une valence mixte, c'est-à-dire qu'il peut exister dans plus d'un état d'oxydation. Des exemples de ceux-ci comprennent des composés contenant l'ion  $Mn$  qui peuvent exister à l'état d'oxydation 3 ou 4, c'est-à-dire sous forme de  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ . Par conséquent, contrairement au superéchange ferromagnétique, des configurations de valence mixte sont nécessaires pour que le double échange se produise.

Par exemple dans le matériau  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) qui adopte une structure de Pérovskite.  $Sr$  est divalent (il existe comme  $Sr^{2+}$ ) et  $La$  est trivalent (il existe comme  $La^{3+}$ ). Cela implique qu'une fraction  $x$  des ions  $Mn$  est  $Mn^{4+}(d^3)$  et  $1-x$  sont  $Mn^{3+}(d^4)$  présents sur les sites octaédriques. Les extrémités de la série, avec  $x = 0$  et  $x = 1$ , sont tous les deux des isolants antiferromagnétiques, comme on pourrait s'y attendre pour un matériau oxyde dans lequel le magnétisme est médié par un super-échange à travers l'oxygène (Figure I.9).

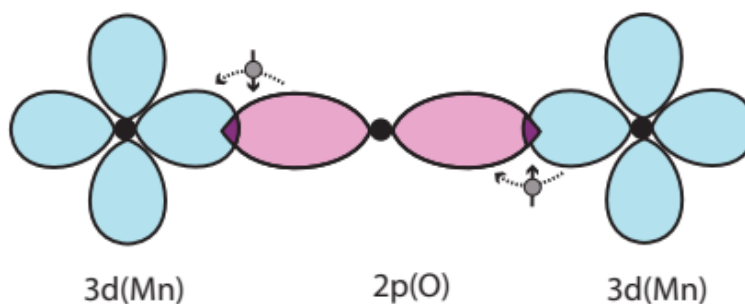


Figure I. 9 : Liaison de super-échange typique [42].

Les électrons de  $d^3$  pour les deux ions à coordination octaédrique sont localisés dans une bande  $t_{2g}^\uparrow$  étroite, mais le quatrième électron d se localise sur une bande  $e_g^\uparrow$  plus large, hybridée avec l'oxygène, où il peut sauter d'un  $d^3$  à un autre (Figure I.10). Les configurations  $di^3dj^4$  et  $di^4dj^3$  sur des sites  $i$  et  $j$  adjacents sont pratiquement dégénérées. Sur chaque site, il existe un fort couplage  $J_H \approx 2eV$  entre les électrons  $t_{2g}$  et  $e_{2g}$ .



Figure I. 10 : L'interaction double échange. L'électron saute en mémorisant son état de spin d'un noyau ionique localisé à l'autre[42].

Les électrons  $e_{2g}$  sur un ion  $Mn^{3+}$  peuvent sauter librement vers le site voisin si les spins sont parallèles (le saut se déroule sans flippe de spin de l'électron sautillant), et s'il y a un site vacant là-bas. Si le voisin est un  $Mn^{4+}$  qui n'a pas d'électrons dans le niveau  $e_{2g}$ , cela ne devrait pas poser de problèmes. La forte interaction d'échange entre l'électron  $e_{2g}$  et les trois électrons du niveau  $t_{2g}$  veut les maintenir tous alignés. Ainsi, il n'est pas énergétiquement favorable pour un électron  $e_{2g}$  de sauter vers un ion voisin dans lequel les spins  $t_{2g}$  sera antiparallèle à l'électron  $e_{2g}$  (Figure I.11(b)). Quand ils sont antiparallèles, il y a une grande barrière d'énergie due à la règle de Hund. Si les axes de quantification des sites adjacents sont désalignés d'un angle  $\theta$ , le vecteur propre d'un électron  $\uparrow$  dans le référentiel en rotation est  $(\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2})$ . L'intégrale de transfert  $t$  varie donc comme  $\cos \frac{\theta}{2}$ . Le double échange est ferromagnétique car le transfert est nul lorsque les ions sur les sites adjacents sont antiparallèles,  $\theta = \pi$ . De plus, l'alignement ferromagnétique permet alors aux électrons  $e_{2g}$  de sauter à travers le cristal et le matériau devient métallique. On peut dire que le double échange est essentiellement un superéchange ferromagnétique dans un système étendu.

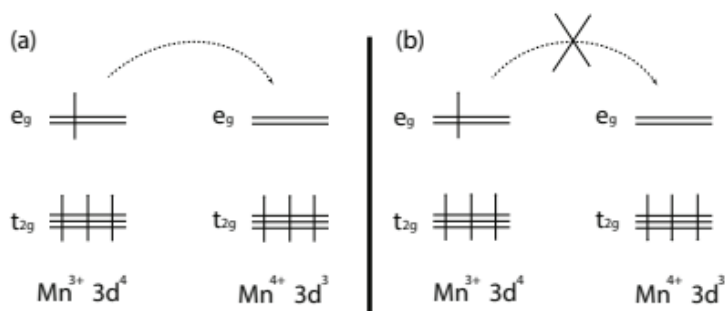


Figure I.11 : Le mécanisme de double échange donne un couplage ferromagnétique entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  participant au transfert d'électrons. L'interaction d'échange favorise le saut si (a) les ions voisins sont alignés ferromagnétique et non si (b) les ions voisins sont alignés antiferromagnétique.

### I.3.4 Modèle de polarons magnétiques

Le modèle de Dietl et al. [65] dans le cas des semi-conducteurs dilués requiert la présence de porteurs de charges de type  $p$  qui sont libres. Cependant, il n'est plus approprié lorsque les trous demeurent localisés autour des ions. L'interaction d'échange entre les porteurs localisés et les impuretés magnétiques conduit à la formation de polarons magnétiques. Dans les systèmes où la concentration de trous est très faible par rapport à la densité d'ions magnétiques, un polaron magnétique se forme, composé d'un trou localisé et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (voir Figure I.12). À ce stade, des interactions antiferromagnétiques se produisent entre le trou localisé et les ions  $Mn$ , tandis qu'une interaction ferromagnétique émerge entre les polarons. On peut définir un rayon effectif du polaron ( $R_p$ ) dépendant de la température, de

l'interaction d'échange entre le trou et l'ion  $Mn$ , ainsi que d'une longueur caractéristique de la fonction d'onde du trou. À mesure que la température diminue,  $R_p$  augmente, et pour des températures suffisamment basses, il y a un recouvrement des polarons (percolation). La domination de l'interaction ferromagnétique entre les polarons sur l'interaction antiferromagnétique entre les ions manganèse conduit à l'établissement d'une phase ferromagnétique.

En se fondant sur les caractéristiques des polarons magnétiques, Coey et al. [50] ont élaboré un modèle visant à expliquer le phénomène de ferromagnétisme dans  $Zn_{1-x}Co_xN$ . Dans leur publication, les auteurs démontrent que la présence d'une bande d'impuretés, résultant par exemple de lacunes d'oxygène ou de sites interstitiels de  $Zn$  à proximité de la bande de conduction et des niveaux  $3d$  de  $Co$ , favorise la formation de polarons de taille suffisante pour permettre leur percolation. Les ions  $Co$  (ou d'autres ions  $TM$ ) s'alignent sur le champ magnétique interne engendré par les polarons magnétiques.

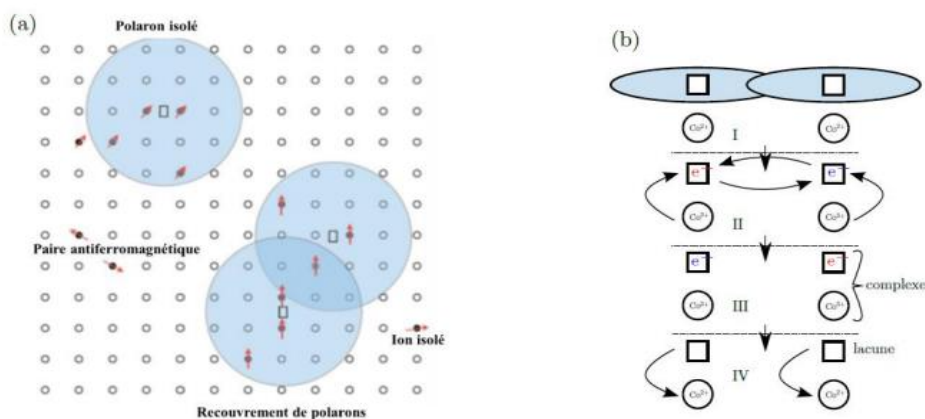


Figure I.12 : Couplages magnétiques proposés pour expliquer le ferromagnétisme des DMO : (a) Modèle basé sur les propriétés des polarons magnétiques développé par Coey et al [10] pour expliquer le ferromagnétisme dans ZnO dopé par Co ; (b) Modèle de super-échange proposé par Kikoin et Fleurov pour expliquer le ferromagnétisme de  $TiO_2$  dopé par Co [52].

## I.4 Matériaux Half-métalliques

Les Ferro-aimants (Half-métallique ferromagnétique HMF) ont été proposés pour la première fois par de Groot et Mueller [53] au début des années 1980.

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques  $N$  différente au niveau de Fermi ( $E_F$ ) autant pour les électrons de spin "up" que les électrons de spin "down" (Figure I.13). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin ( $P$ ) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (I.18)$$

Les matériaux demi- métalliques et qui sont des matériaux présentant un grand intérêt pour la spintronique, se comportent comme des métaux dans l'une des directions de spin des électrons ("up" ou "down") tandis que dans l'autre direction de spin, ils possèdent un gap (ils peuvent être considérés donc comme isolants ou semi-conducteurs) entraînant une polarisation totale en spins des électrons (100%) au niveau de Fermi (Figure I.13).

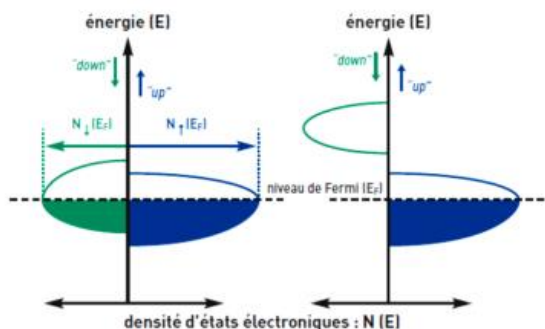


Figure I. 13 : densité d'états en fonction de l'énergie.

Pour développer des dispositifs spintroniques pratiques avec des HMF, en plus d'une température de Curie ferromagnétique élevée (Voir la Section III.4 du Chapitre III), la gap half-métallique doit également être suffisamment large pour empêcher la transition des spins opposés agitées thermiquement et préserver la half- métallicité à température ambiante [54]. De plus, pour les applications magnéto-électroniques, une grande énergie d'anisotropie magnétique est privilégiée [55]. Certains HMF typiques sont  $\text{CrO}_2$ [56, 57] et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [58, 59].

- **Classification des demi-métaux selon Coey (2002)**

Nous exposons ci-dessous la catégorisation des demi-métaux élaborée par Coey et Venkatesan [19]. Ces chercheurs identifient cinq groupes de demi-métaux et, pour chaque catégorie, définissent des conditions spécifiques associées à une conduction par les électrons de spin « up » et une autre liée à une conduction par les électrons de spin « down ».

- **Catégorie IA** : Dans ce scénario, l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène peut entraîner le déplacement des niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi. Alternativement, l'hybridation p-d peut faire baisser le niveau de Fermi dans la bande d, bien en dessous de la bande 4s. Les demi-métaux de type **IA** présentent uniquement des électrons "up" au niveau de Fermi, ce qui signifie que la conduction est assurée par ces électrons "up" (voir Figure I.14(a) où  $N(E)$  représente la densité d'états électroniques et  $E_F$  le niveau de Fermi).

- **Catégorie IB** : cette catégorie est la même que la catégorie **IA** mais ici la conduction ce fait par les électrons « down ». (Figure I.14(b))

- **Catégorie II** : Les électrons « down » au niveau de Fermi sont confinés à des emplacements spécifiques, tandis que les électrons « up » sont délocalisés, ou inversement. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction en raison d'une grande disparité de masses effectives entre les électrons « up » et « down » (voir Figure I.14(c))

- **Catégorie III** : Ce cas concerne les demi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants tandis que ceux de spin « down » sont localisés. (Figure I.14(d)).

- **Catégorie IV** : En parlant des semi-conducteurs magnétiques, où les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, on observe, par exemple, l'émergence de trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut prendre la forme d'un

demi-métal si l'une des trois conditions suivantes est remplie: les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, de sorte que le niveau de Fermi traverse un intervalle d'énergie pour l'une des deux directions de spin ; ou les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, de sorte que le niveau de Fermi traverse un intervalle d'énergie pour l'une des deux directions de spin ; enfin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi traverse un intervalle d'énergie pour l'une des deux directions de spin (voir Figure I.14(e)).

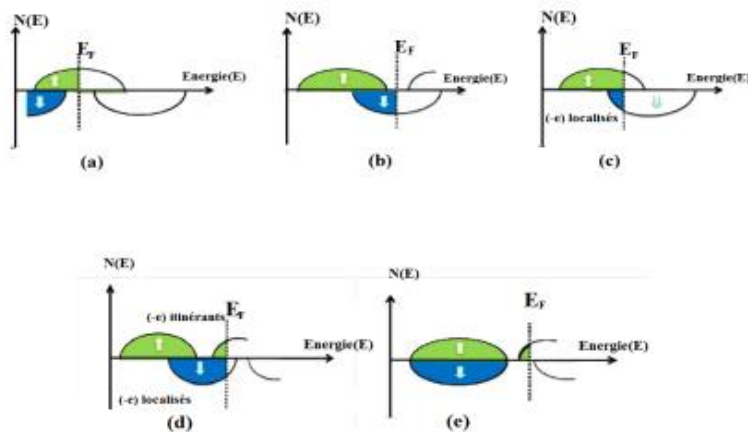


Figure I.14 : Les différents types de demi-métaux[60].

## I.5 Semi-conducteurs magnétiques dilués “DMS”

De nombreuses recherches et enquêtes, à la fois théoriques et expérimentales, dans le domaine de la matière condensée ont été menées pour répondre aux divers besoins industriels, notamment dans le développement de dispositifs spintroniques. Les dispositifs de stockage et de traitement de l'information sont omniprésents dans notre vie quotidienne, et leur amélioration repose souvent sur la miniaturisation des composants. Cette tendance ouvre de nouvelles opportunités pour la recherche de composés prometteurs destinés à ces futurs dispositifs spintroniques.

Ce qui rend ce domaine fascinant, c'est la découverte continue de nouveaux éléments aux propriétés de plus en plus intéressantes. Ces propriétés offrent à la communauté scientifique l'occasion d'interroger, d'enquêter et d'interpréter divers comportements. Bien que ce champ de recherche soit parsemé de défis, chaque difficulté rencontrée est également une opportunité de progrès.

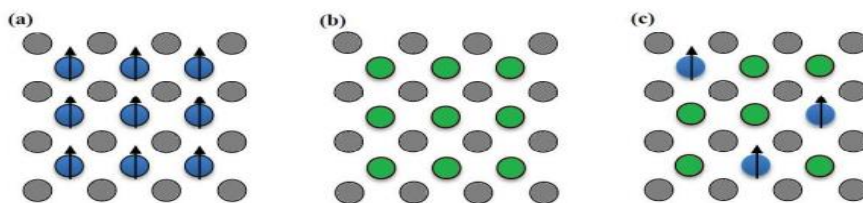
Une revendication particulièrement étonnante et potentiellement significative dans le domaine du magnétisme au XXI<sup>e</sup> siècle est que les semi-conducteurs et les isolants non magnétiques peuvent devenir ferromagnétiques à température ambiante et au-dessus lorsqu'ils sont dopés avec seulement quelques pour cent de cations de métaux de transition. La découverte des semi-conducteurs ferromagnétiques induits par les porteurs a été bien accueillie, révélant les propriétés des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques. Ces composés, connus sous le nom de semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconducteurs, DMS) et d'oxydes magnétiques dilués (Diluted Magnetic Oxide, DMO), ont fait l'objet d'études approfondies.

Ces matériaux sont obtenus en dopant par substitution un semi-conducteur non magnétique avec des éléments de métaux de transition (TM) ou de terres rares appropriés. En tant que principe

ou mode complémentaire, la charge et le spin des porteurs peuvent être contrôlés simultanément en utilisant un champ magnétique ou électrique à température ambiante, ce qui constitue un avantage majeur du développement technologique. Par ailleurs, les matériaux ferromagnétiques électroconducteurs, où les électrons de conduction ont une mobilité élevée et sont polarisés en spin, sont souhaitables pour la réalisation de futurs dispositifs électroniques en couches minces.

Étant donné que ces dispositifs devraient probablement fonctionner autour et au-dessus de la température ambiante, les nouveaux ferromagnétiques doivent avoir des températures de Curie supérieures à 500 K. Ainsi, la pierre angulaire de toutes ces recherches demeure le ferromagnétisme à température ambiante.

De l'échauffement jusqu'au dopage, l'effet de ces moyens pour perturber ou modifier les propriétés dont les semi-conducteurs sont caractérisés est énorme. Dans le but d'obtenir un composé de type  $n$  ou  $p$  un simple dopage par des impuretés au sein de leur matrice est sollicité. Comme a été cité auparavant, les DMS sont obtenus en appliquant le même principe avec un dopage d'impureté magnétiques dispersé de manière aléatoire, leurs configurations sont affichées dans la Figure (I.15) (élément c), qui sont un mélange entre les éléments (a) présentant un réseau périodique constitué de composés magnétique et les éléments (b) présentant un semi-conducteur "traditionnel" sans éléments magnétiques. Par ailleurs l'ordre magnétique peut facilement être détruit, provoquant le désordre dans le système, en augmentant la température de ce dernier. Une fois la température du composé atteint une valeur au-dessus de celle de la température de Curie, ses propriétés magnétiques sont automatiquement perdues. Au-delà de cette température les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique.



**Figure I. 15 : (a) Un Ferro-aimant magnétique qui contient des ions magnétiques (b) un semi-conducteur non magnétique qui ne contient pas d'ions magnétiques, et (c) un DMS où seule une petite fraction des sites semi-conducteurs hôtes est remplacée par des dopants de métal de transition[61].**

Les premières études sur les semi-conducteurs ferromagnétiques comme les chalcogénures à base d'Europium (EuS) ont été menées depuis la fin des années 1960 et début des années 1970 et ont ouvert un champ de recherche sur les interactions entre le ferromagnétisme et les propriétés des semi-conducteurs. Les recherches sur ce type de matériaux ou sur le chrome de structure spinelle comme  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ , furent abandonnées pour l'insatisfaction industrielle, puisque la température de Curie  $T_C$  de ces alliages est au-dessous de la température ambiante. La prévision de Dietl et al. [62,63], sur certains DMS et DMO, fut considérée comme un élément propulseur pour l'étude de ces matériaux. Cette prévision consistait à ce que lorsque deux composés hôtes ou candidats prometteurs, GaN et ZnO (voir figure I.16), sont dopés par le Mn, ils présenteraient un comportement ferromagnétique avec une température de Curie au-delà de la température ambiante.

Les propriétés magnétiques des DMS sont régies par les interactions d'échange entre les moments locaux introduits par les atomes magnétiques. Ces interactions peuvent être fortement

modifiées par la présence de porteurs libres, qui induisent un couplage ferromagnétique entre les moments locaux, d'où les propriétés magnétiques des DMS[62].

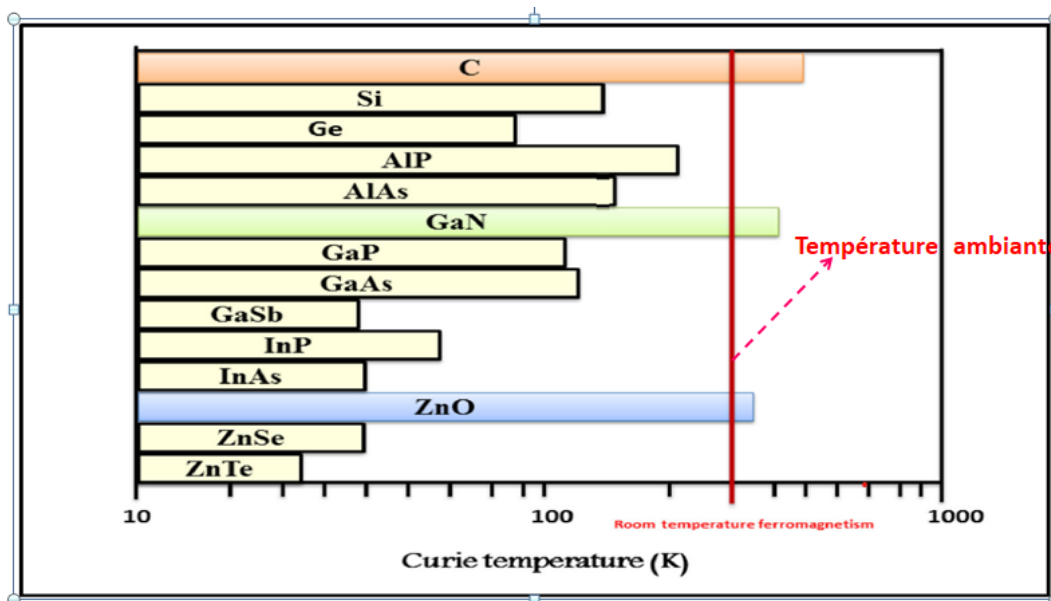


Figure I. 16 : Valeurs calculées de la température de Curie  $T_C$  pour différents semi-conducteurs de type III-V, IV et II-VI contenant 5% de Mn par cation (ou 2,5% par atome) en état de charge 2+ et  $3,5 \cdot 10^{20}$  trous par  $cm^3$ [65].

Il existe plusieurs catégories de DMS qui sont réparties selon leurs matrices semi-conductrice hôte, chacun d'eux à ses propres caractéristiques lui permettant à être utilisé dans certaines applications. Ces composés se présentent comme suit :

- **DMS à base des semi-conducteurs IV (classiques)**

Ce sont des semi-conducteurs appartenant à la famille des cristallogènes tels le carbure de silicium (SiC) qui a attiré beaucoup d'attention récemment et le germanium (Ge). Une fois ces composés hôtes ont été dopés par des éléments magnétiques, ils ont montré la présence des phases ferromagnétiques par exemple, le dopage du silicium par Mn [66,67], et du germanium dopé par Mn ou Cr [68].

- **DMS à base des semi-conducteurs IV - VI**

Ces types de DMS, comme le  $Ge_{(1-x)}Mn_xTe$ , sont constitués des cations de la colonne **IV** et anions de la colonne **VI** du tableau de Mendeleïev. Ils ont une très grande densité de porteurs de charge ce qui rend les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent plus facilement que l'antiferromagnétisme. Par ailleurs ces composés ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente. En outre, dès 1986 l'importance du rôle de la densité de porteurs était connue puisqu'ils permettaient de gérer l'apparition d'une phase ferromagnétique dans le composé  $Pb_{(1-x-y)}Sn_xPb_yTe$ [69]. Pour ceux qui ont un gap étroit, ils sont très intéressants dans les applications lasers, la détection infrarouge. À en juger par l'électronégativité de ses éléments on constate que la liaison chimique dans ces composés est purement covalente puisqu'elle est inférieure à  $1.7eV$ .

- **DMS à base des semi-conducteurs II – VI**

Les semi-conducteurs de type **II-VI**, tels que  $Mg_{1-x}(MT)_xTe$ , qui seront examinés dans le cadre de cette thèse (voir chapitre 4), se distinguent par leurs bandes interdites considérables. Cette caractéristique cruciale a suscité un vif intérêt pour le développement de dispositifs électroluminescents. En raison de leurs larges bandes interdites, ces semi-conducteurs ont la capacité d'émettre une lumière visible avec des rendements d'émission élevés, attribuables à leur gap direct. La mise en œuvre pratique de tels dispositifs nécessite une compréhension approfondie du matériau et un contrôle précis des impuretés. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont constitués de cations de la colonne **II** (Zn, Cd, Hg, Mg...) appartenant aux métaux de transition, ainsi que d'anions de la colonne **VI** (O, S, Se, Te...) faisant partie de la famille des chalcogènes du tableau périodique. Les semi-conducteurs **II-VI** adoptent des structures cristallines telles que le Zinc-Blende, le Rock Salt et la Wurtzite. Cette particularité découle de la nature mixte des liaisons présentes au sein de ces cristaux. Les trois structures impliquent un empilement de plans successifs composés d'anions et de cations disposés selon une maille hexagonale. La structure Wurtzite présente un empilement de type ABABAB..., tandis que la structure Zinc-Blende est caractérisée par un empilement de couches de type ABCABCA.... Cette différence d'empilement entraîne une variation des cations premiers voisins autour d'un anion donné (et vice-versa). Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type **II-VI** exhibent divers phénomènes intéressants tels que d'importants effets magnéto-optiques et sont les plus fréquemment étudiés parmi les autres DMS [70-76]. Ils présentent généralement des bandes interdites larges, ce qui les rend également populaires pour les applications à courte longueur d'onde en optoélectronique [77,78]. Leur bande interdite d'énergie est de nature directe. Les semi-conducteurs composés **II-VI** sont considérés comme d'excellents matériaux hôtes, car les atomes de métaux de transition (MT)  $3d$  sont hautement solubles dans ces semi-conducteurs, même dans des conditions d'équilibre thermique [79].

Les propriétés magnétiques de la plupart des DMS **II-VI** sont dominées par des interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés, conférant ainsi un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou de verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Cependant, une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) a été mise en évidence. Parmi les semi-conducteurs **II-VI** ferromagnétiques à température ambiante, citons principalement  $(Zn_{(1-x)}Ti_xO)$ [80],  $Zn_{(1-x)}Cr_xTe$ [81,82]. La nature ionique et covalente de la liaison entre les anions et les cations dans les semi-conducteurs **II-VI** est régie par l'électronégativité.

- **DMS à base des semi-conducteurs III – V**

La plupart des semi-conducteurs de type **III-V** ont une bande interdite directe et sont fréquemment utilisés dans le domaine de l'optoélectronique et des lasers semi-conducteurs. Historiquement, des études approfondies ont été menées sur des composés tels que l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP). Cependant, l'intérêt de la communauté scientifique a évolué depuis l'avènement du nitrure de gallium (GaN), comme le suggéraient les prévisions de Dietl et al.[63].

Dans ces composés, les cations proviennent de la colonne **III** et les anions de la colonne **V** du tableau de Mendeleïev. Le premier matériau étudié en couche mince a été l'arséniure d'indium (InAs) dopé par Mn. En 1989, le groupe de H. Ohno a signalé l'existence d'une phase homogène ferromagnétique  $In_{(1-x)}Mn_xAs$  [65,83]. Plus tard, la même équipe a démontré que le ferromagnétisme était induit par les trous. La plupart de ces composés adoptent la structure cristalline de la "Zinc

Blende". La liaison chimique dans les semi-conducteurs **III-V** résulte de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques, et leur électronégativité indique une nature covalente de la liaison.

## I.6 Oxydes magnétiques dilués "DMO"

Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base d'oxyde, également appelés oxydes magnétiques dilués (DMO), ont comme anion l'oxygène, favorisant ainsi le magnétisme, contribuant de manière significative à l'effet du dopage même à de très faibles concentrations. Ces matériaux jouent un rôle essentiel dans la détermination et l'identification du couplage d'échange responsable du magnétisme. Leur procédé d'obtention est similaire à celui des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), impliquant la substitution d'atomes d'un semi-conducteur pur par des impuretés magnétiques telles que les ions des métaux de transition ou des terres rares.

Les DMO sont reconnus pour leur transparence, leur large bande interdite, leur abondance, leur durabilité, leur faible coût et leur rendement élevé. De plus, ils préservent un aspect écologique en étant non nocifs. Les travaux pionniers de Dietl et al. [63] ont été à l'origine de l'intérêt marqué de nombreux chercheurs, notamment Matsumoto et al. [83,84], qui ont découvert le ferromagnétisme à température ambiante dans le cobalt dopant les couches minces d'anatase  $TiO_2$ , même à des concentrations inférieures à 8%.

Depuis cette découverte, les recherches dans ce domaine ont pris de l'ampleur, explorant plusieurs propriétés physiques des oxydes et de leurs hétérostructures, telles que la ferroélectricité, le magnétisme, le caractère multiferroïque, etc. Ces matériaux peuvent être facilement modulés en réponse à des facteurs extérieurs tels que l'application d'un champ magnétique, des contraintes, etc. Le ferromagnétisme est présent à des concentrations bien inférieures au seuil de percolation associé au couplage des cations les plus proches. Parmi les semi-conducteurs à base d'oxyde, on trouve notamment  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  ... etc.

# CHAPITRE II : Concepts théoriques : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

## II.1 Introduction

Depuis leur création, les méthodes de calcul et traitement des données ont été étudiées par de nombreux chercheurs et ont été adaptées à de nombreuses situations. Cependant, il reste encore beaucoup de choses à faire et à développer. On sait que la plupart de ces méthodes ont meilleure application dans le cas où il y a plus de prédicteurs que d'observations et qu'il y a une forte colinéarité entre ces prédicteurs, sachant qu'il est toujours plus intéressant de pouvoir étudier plus précisément la qualité d'une méthode lorsqu'elle a été construite. L'équation de Schrödinger étant complexe et ardue à résoudre pour des molécules polyatomiques et poly-électroniques, il a été judicieux pour les physiciens de procéder à un certain nombre d'approximations pratiques en vue de simplifier les calculs, et de là, à en déduire les différentes propriétés caractéristiques du matériau étudié, ce qui a fait faire d'énormes progrès dans la recherche des sciences des matériaux, aidée en cela par une informatique puissante et efficiente tant sur le plan logiciel par des programmes spécifiques et adaptés pour ce genre de recherche que sur le plan matériel avec des équipements performants.

Pour l'étude de ces propriétés, on préconise trois approches fondamentales :

**1- Les méthodes empiriques** : ce sont celles utilisant l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux.

**2- Les méthodes semi-empiriques** : nécessitent à la fois les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.

**3- Les méthodes ab-initio** : utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience.

L'approche privilégiée dans le contexte de cette étude est celle des méthodes ab-initio. Ainsi l'objectif des études ab-initio est triple : donner une explication théorique aux données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et prédire le comportement de nouveaux matériaux par une étude exhaustive et efficiente.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, **DFT** « Density Functional Theory », est l'une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab-initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Thomas et Fermi dans les années 1920 [84,85] ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn [86] ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le

système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. C'est une méthode qui a le double avantage de pouvoir traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

## II.2 Equation de Schrödinger (1926)

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger ce qui est fort complexe et extrêmement difficile du fait que les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement entre eux. Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du système est décrit par l'équation de Schrödinger [87] indépendante du temps (états stationnaires) :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Cette équation, permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres associés ; les différents termes de l'équation sont définis comme indiqué ci-dessous :

**H**: L'opérateur Hamiltonien qui représente les différentes contributions à l'énergie totale du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale, les grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

**$\psi$** : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et qui contient toute l'information du système.

**E**: Energie totale de l'état fondamental ; elle s'obtient en appliquant l'Hamiltonien **H** sur la fonction d'onde.

Pour un système cristallin isolé à  $n$  électrons et  $N$  noyaux, si on désigne par  $r_1, r_2, \dots, r_n$ , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par  $R_1, R_2, \dots, R_N$ , celles des noyaux, alors l'Hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle possibles, et il s'écrit comme suit [87] :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-2})$$

$T_{est}$  l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$$

$T_n$  Est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$$

$V_{ne}$  Est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

$V_{ee}$  Est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$V_{nn}$  Est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux :

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$i$  Et  $j$  indicent les électrons,  $A$  et  $B$  indicent les noyaux,  $M_A$  et  $M_B$  sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré,  $R_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $R_{AB}$  sont respectivement les distances noyau/electron, électron/électron et noyau/noyau.

Les formules utilisées tout au long de ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (u.a).

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

L'équation de Schrödinger (II.1) est très difficile à résoudre, d'où le recours à des approximations.

## II.3 Approximations fondamentales

### II.3.1 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger plusieurs approximations ont été introduites, la première est celle de Born et Oppenheimer [88] dite adiabatique. Elle suppose que les noyaux sont plus lourds que les électrons et par conséquent leur mouvement est plus lent ou négligeable par rapport à celui des électrons. Si on néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{nn}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à:

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

Avec :

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

L'équation obtenue (II-3) est plus simple que l'originale (II-2), mais la difficulté de déterminer les termes  $V_{ee}$  correspondants aux interactions électrostatiques entre les différents électrons persiste. Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne

suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [89].

### II.3.2 Les approximations Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree [89] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à considérer que les électrons sont indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et aux noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à  $N$  corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à  $N$  électrons  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron  $\psi_i(r_i)$ . Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien  $H$  sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N). \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Pour corriger ce défaut, Fock [90] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer [91].

### II.3.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde. L'importance considérable de la DFT fut

évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe, la DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn 1964 [91] puis celui de Kohn et Sham en 1965 [93]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques).

### II.3.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [93] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche (DFT) s'applique à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

#### Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental  $E_0$  et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  en chaque point l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.6})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le problème qui se pose ici est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ou non.

Ceci conduit à la formulation du deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

#### Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie  $E(\rho)$  est minimale quand une densité électronique quelconque  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.7})$$

Où  $\rho_0$ : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.8})$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.9})$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème à régler, comment récrire un formalisme analytique exact de la fonctionnelle  $F(\rho)$  pour un système à  $N$  électrons interagissant entre eux.

### II.3.3.2 Résolution des équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [94] publié en 1965, constituent une étape importante vers l'applicabilité de la DFT. L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction à un autre système modèle sans interaction de  $N$  électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}$  de telle sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction, de ce fait les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent au système non interactif de la même façon que le système réel mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn et Sham, qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif  $V_{eff}$  dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn et Sham [94] sont couplées par la densité électronique qui est définie par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

$\varphi_i$ : Fonction d'onde d'un électron  $i$ .

Pour l'expansion d'orbitales en termes de bases de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité  $\rho$  à travers un cycle auto-cohérent. Kohn et Sham ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \text{ avec } i = 1, \dots, N \quad (\text{II.11})$$

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $E$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

Où  $T_0[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie par :

$$T_0[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \frac{-\nabla_i^2}{2} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II.15})$$

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de Coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique est définie par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dV dV' \quad (\text{II.16})$$

La différence entre l'énergie cinétique du système interactif et celle des électrons du système fictif sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

Ainsi, déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

### II.3.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation n'est pas employée sans l'utilisation des approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}$ . Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont l'approximation de la densité locale LDA et celle du gradient généralisé GGA. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès en la matière.

#### II.3.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont proposé en 1965[94], l'approximation de la densité locale (LDA) qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\vec{r})$ , définie en un point  $\vec{r}$ , elle dépend faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\vec{r}$ [95,96].

L'approche de la densité locale [97] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

Où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

Enfin, le terme  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la relation (II-18) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspond au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » est donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.20})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ , quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Vosko-Wilk-Nussair [98], Perdew-Zunger[99] à l'aide de calculs Monté-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monté-Carlo VQMC) effectués par Ceperley et Alder[100].

- **Introduction du spin dans l'approche LDA :**

Une généralisation de la LDA pour les systèmes magnétiques, et où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et donc la LDA doit être alors étendue, aboutissant à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation). L'introduction du spin consiste à considérer deux populations de spin : spin up de densité  $\rho_\uparrow(r)$  et spin down de densité  $\rho_\downarrow(r)$ . Le terme  $\varepsilon_{xc}$  est maintenant fonction des deux spins  $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]$ .

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.21})$$

Cette approximation est raisonnable pour un système ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes ; elle n'est pas fonctionnelle non plus pour les électrons fortement localisés (*d* et *f*). Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [101]. Des améliorations sont introduites par rapport à la LDA où le gaz d'électrons est considéré sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non local ; on prend en compte dans l'énergie  $E_{xc}$  le terme de premier ordre. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

### II.3.3.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et Wang (1991) [102] et Perdew et al (1996) [103]. Les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang[104] et Perdew et al[105].

#### a. Approximation PBE-GGA

L'approximation PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof)[106] dont l'expression de l'échange est donnée par l'expression :

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_x(s) dr \quad (\text{II.23})$$

Avec  $F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{bs^2}{k}}$  est une fonction du gradient réduit  $s$ . Et  $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho} = \sqrt[3]{3\pi^2}\theta$

Où  $k = 0.804$  et  $b = 0.21951$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad (\text{II.24})$$

$$\text{Où} \quad H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\psi} t^2 \left[ \frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Et} \quad A = \gamma^{-\beta} [\exp(-\beta_t C(T \cdot \Gamma A / \gamma) - 1)]^{-1}, t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{s\rho}}, k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869 \text{ Et } \beta = 0.066724550$$

Toutes les conditions auxquelles satisfont ces paramètres ont été données par Perdew et al [105].

### b. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Tran et Blaha[106] proposent une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [107] notée mBJ. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité pour le calcul des gaps énergétiques par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisées tel que la LDA et la GGA [101]. Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit sous la forme :

$$v_{K,\sigma}^{mBI}(r) = cv_{N,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.26})$$

Avec :  $\rho_\sigma(r) = \sum_i^N |\omega_i(r)|^P$  la densité électronique et  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Psi \omega_i^*(r) \cdot \nabla \omega_i(r)$  la densité de l'énergie cinétique.

$V_{R,\sigma}^{QRE}(r) = \frac{-1}{(b_4\sigma(r))} (1 - \theta^T(-x_4\sigma(r)) - \frac{1}{2} x_{\downarrow}\sigma(r) \varepsilon^T(-x_4\sigma(r)))$  Est le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR[108], qui avait été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb crée par l'échange du trou.

$\sigma$  Indique le spin.

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \left\{ \left| \frac{\nabla_{\gamma}(r^r)}{\alpha(r^r)} \right| d^3r^x \right\}^{\frac{1}{2}} \right)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012 et 1.023bohr<sup>1/2</sup> respectivement.

$V_{cell}$  Est le volume d'une cellule unitaire.

Généralement, le gap augmente avec le paramètre  $c$ . Plus de détails sur ce potentiel sont mentionnés dans la référence [108].

## II.4 Méthode DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes très fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales  $d$  ou  $f$  partiellement remplies. Du fait que les approches LSDA et GGA, ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes. Comme par exemple, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [109]. Les électrons  $3d$  étant dans la bande de valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui mène à une sous-estimation de la distance du proche voisin et du moment magnétique. Une méthode pour tenter de remédier à ce problème consiste à corriger la délocalisation des électrons par un potentiel "arbitraire"  $U$  qui exprime la force d'interaction coulombienne et détermine l'étendue de la localisation des électrons (formalisme LDA+U ou GGA+U) [110,111]. Ces méthodes, qu'on nomme la méthode DFT+U donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique.

DFT+U introduit une correction d'énergie à la fonctionnelle standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.27})$$

Le premier terme  $E^{DFT}$  représente la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA), le deuxième terme  $E_{Hub}$  est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, et  $E_{dc}$  est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E_{Hub}$ . De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature : Une des difficultés de la méthode LDA+U réside dans l'identification de  $E_{dc}$ . Plusieurs versions de la méthode LDA+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour la détermination de  $E_{dc}$  comme par exemple :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (\text{II.28})$$

Avec  $n_{llm\sigma}$  représente les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donné, est donné par :

$$N_{ll} = \sum_m n_{llm} \quad (\text{II.29})$$

Le paramètre  $U_{II}$  décrit le surcout énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site  $I$ . Tandis que le paramètre  $J_{II}$  correspond à une énergie d'échange.

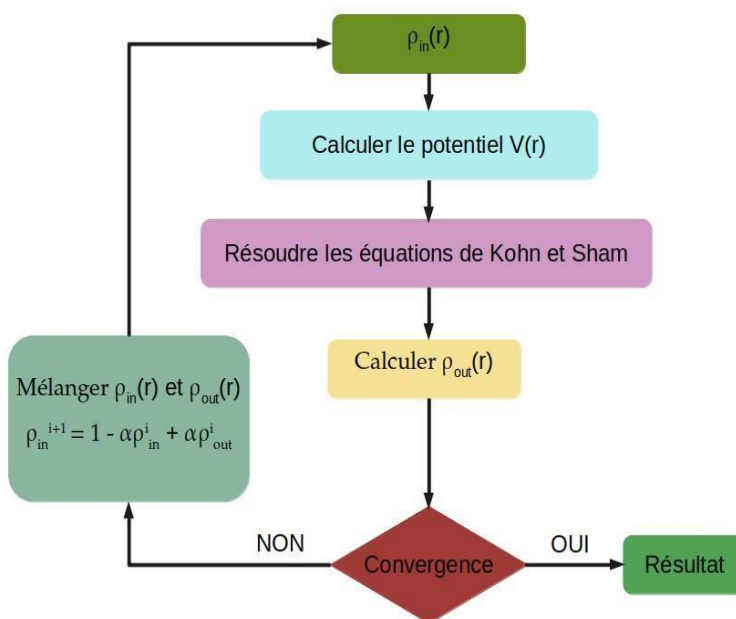
D'après Herring [112]  $U$  pourrait être défini, en prenant l'exemple de deux atomes possédant  $n$  électrons  $3d$ , comme le coût en énergie pour transférer un électron  $3d$  d'un de ces atomes à l'autre.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.30})$$

## II.5 Le cycle auto-cohérent

1. Initialiser le calcul par une densité d'essai. Précisément Une superposition des Densités atomiques.
2. Echantillonner la zone de Brillouin pour calculer point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence) ; aller à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

Cet algorithme peut être schématisé comme suit :



## II.6 La méthode KKR - CPA

Diverses approches fiables facilitent la résolution des équations de Kohn-Sham en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) sont adaptées, par exemple, à l'étude des bandes « d » des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) sont plus appropriées pour les bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires telles que les ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) s'appliquent à une variété plus étendue de matériaux.

- Les méthodes linéarisées développées par Andersen, telles que les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales linéarisées « Muffin-Tin » (LMTO), permettent de réduire significativement les temps de calcul.

Dans notre étude nous allons utiliser la méthode AKI KKR CPA ....

### II.6.1 Le principe de la méthode

La méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) a été proposée en 1947 par Korringa [113] pour le calcul des états électroniques stationnaires, puis étendue en 1954 par Kohn et Rostoker. Dans cette extension, ils ont appliqué la théorie de la diffusion multiple à la résolution du problème des valeurs propres pour les réseaux périodiques [114,115]. L'objectif était de calculer la fonction de Green du système muffin-tin, offrant ainsi une approche plus générale pour déterminer les structures électroniques des cristaux. La méthode KKR repose sur la reformulation de la théorie de la diffusion multiple à l'aide de la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans recourir aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres de l'Hamiltonien du système.

Dans cette approche, les propriétés de diffusion de chaque centre de diffusion (atome) sont décrites par une matrice de diffusion. La diffusion multiple impliquant tous les atomes du réseau est déterminée par le fait que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes des autres centres de diffusion. Après ces premières publications, la méthode KKR est devenue très utilisée par les physiciens en raison de son ensemble restreint d'équations et de sa convergence rapide, contrairement aux approches concurrentes de l'époque, telles que l'approche de l'onde plane augmentée (APW) proposée par Slater [116]. Les premiers calculs avec la méthode KKR ont été effectués par Ham et Segall, qui ont utilisé des constantes de structure tabulées [117].

### II.6.2 Fonction de Green

Introduites pour la première fois en 1828 par George Green en tant qu'outils permettant la résolution de problèmes d'électromagnétisme, les fonctions de Green (qui sont souvent des fonctions de distributions) sont régulièrement utilisées pour résoudre des équations différentielles ou des équations aux dérivées partielles. Cependant, les fonctions de Green vont particulièrement nous intéresser pour leurs propriétés intrinsèques et non pour leur rôle d'outils à la résolution d'équations. En effet, la fonction de Green d'un système électronique contient énormément d'information sur le système lui-même. Elle est définie, en physique quantique, de la façon suivante :

$$(E + i\gamma - H)G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II.31})$$

Où  $H$  est l'Hamiltonien du système et  $E$  l'énergie. Une fois calculée, une simple opération sur cette fonction de Green nous permet d'obtenir par exemple la densité d'états, le diagramme de bandes ou même le moment magnétique orbital d'un atome du solide. Ces fonctions sont généralement présentées mathématiquement avec l'expression tirées de la publication [118].

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')}{E_i - E + i\gamma} \quad (\text{II.32})$$

La quantité  $\gamma$  est un réel positif, elle s'est ajoutée pour assurer que  $G(E)$  soit une fonction analytique, et garantit la convergence de la transformée de Fourier de cette fonction. À la fin, elle est prise si petit pour être  $\gamma \rightarrow 0$ .

Où les  $\psi_i(\vec{r})$  sont les fonctions d'onde à 1 électron d'énergie  $E_i$  du système. Cette formulation ne sera cependant pas employée pour calculer la fonction de Green dans les codes de calcul utilisés durant cette thèse, car elle implique que nous connaissons déjà les fonctions d'onde et les énergies du solide que nous étudions.

### II.6.3 Diffusion d'un seul site

La première étape de toute procédure KKR consiste à résoudre le problème à un site. Après avoir choisi une division de la cellule élémentaire (Atomic sphere approximation, muffin-tin, Wigner-Seitz-construction) et un formalisme pour décrire l'Hamiltonien (scalaire ou relativiste), nous allons calculer les solutions de diffusion dépendantes de l'énergie  $\psi^n(\vec{r}, E)$  de chacun des sites  $n$  non-équivalents. Ces solutions décrivent la diffusion des électrons du cristal par les différents sites atomiques du système. Les calculs seront faits indépendamment pour chacun des sites atomiques et seul le puit de potentiel isolé  $V^n(\vec{r})$  du site en question sera considéré. Ce potentiel scalaire isolé étant celui de l'Hamiltonien préalablement choisi, il sera calculé à partir de la densité électronique du système  $\rho(\vec{r})$ , dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de densité et avec la fonctionnelle de notre choix : GGA, LDA. A cause de ce potentiel, les calculs KKR devront être effectués de manière auto-cohérent : nous partons d'une densité de départ  $\rho_{ini}(\vec{r})$  afin de calculer le potentiel initial  $V_{ini}^n(\vec{r})$ , et de lancer le cycle KKR. Cette densité sera calculée à la fin de chaque itération et utilisée pour calculer le potentiel isolé  $V^n(\vec{r})$  servant à amorcer l'itération suivante. Les cycles vont se succéder ainsi jusqu'à ce que la densité de départ soit égale à la densité d'arrivée.

Les fonctions d'onde  $\psi^n(\vec{r}, E)$  sont habituellement obtenue grâce à l'équation de Lippmann Schwinger [119], qui n'est autre que la forme intégrale de l'équation de Schrödinger :

$$\psi^n(\vec{r}, E) = \psi_0(\vec{r}, E) + \int_{\Omega_n} d^3\vec{r}' G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) \times V^n(\vec{r}') \psi^n(\vec{r}', E). \quad (\text{II.33})$$

Où  $\psi_0(\vec{r}, E)$  est la fonction d'onde d'un électron libre (ou non-perturbé, i.e. pour  $V^n(\vec{r})$ ) et  $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ , la fonction de Green correspondante :

$$\psi_0(\vec{r}, E) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{et} \quad G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{e^{-i\sqrt{E}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Ces calculs de fonctions d'onde sont développés sur une base d'harmoniques sphériques dans la région où le potentiel est non nul, jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital  $l_{max}$ , déterminée en amont par l'utilisateur.

Par souci de concision, nous ne détaillerons par la suite que les méthodes résultant de l'approximation des sphères atomiques (Atomic Sphere Approximation : ASA). Le code que nous utilisons pour nos calculs KKR est en effet basé sur cette simplification du problème, où le potentiel  $V^n(r)$ , nul en dehors du rayon critique  $r_{crit}$  définissant les limites de la sphère atomique, est considéré sphérique. Dans l'approximation ASA, le rayon des sphères atomiques est tel que le

volume occupé par ces sphères est égal au volume du cristal (il y a donc un léger recouvrement des sphères).

### II.6.3.1 Approximation des sphères atomiques

Dans le cadre de l'approximation des sphères atomiques, les solutions de l'équation (II.33) ont un moment angulaire  $L = (l, m)$  pur. On peut donc décomposer la fonction d'onde en produit d'une ;

Partie radiale  $R_l^n(r, E)$  et d'une harmonique sphérique  $Y_L(\vec{r})$  de la façon suivante :

$$\psi_l^n(\vec{r}, E) = R_l^n(r, E) \cdot Y_L(\vec{r}) \quad . \quad (\text{II.34})$$

La réécriture, en termes de fonctions sphériques, de la fonction de Green d'un électron libre  $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$  (expression valide en dehors de la sphère atomique, lorsque  $V^n(r) = 0$  pour  $r \geq r_{crit}$  aboutit à l'expression (II.32) pour la partie radiale de la fonction d'onde [120]. Cette expression dicte une condition de continuité aux limites de la sphère atomique :

$$R_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E}h_l^+(\sqrt{E}r)t_l^n(E) \quad . \quad (\text{II.35})$$

Où  $j_l$  est la fonction de Bessel sphérique et  $h_l^+$  celle de Hankel.

La continuité de la fonction d'onde radiale entre les deux régions de la maille (région avec et région sans potentiel) est donc imposée dans l'équation (II.33) par la matrice  $t$  à un site  $t_l^n(E)$ . Cette dernière joue un rôle primordial dans cette méthode, car elle représente le caractère diffuseur de l'expression du potentiel  $V^n(r)$  décrivant le site atomique  $n$ . Dans l'approximation **ASA**, on peut l'exprimer de la façon suivante [121,122] :

$$t_l^n = \frac{1}{i\sqrt{E}} \frac{[R_l^n, j_l]}{[R_l^n, h_l^+]} \quad (\text{II.36})$$

Où  $[f, g]$  est l'opérateur Wronskien ( $[f, g] = fg' - gf'$ ) calculé en  $r = r_{crit}$ .

L'inhomogénéité de l'équation différentielle (II.31) nous impose cependant d'introduire un jeu de solutions supplémentaires afin de pouvoir représenter la fonction de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$  du site atomique considéré. Un calcul analogue à celui ayant abouti à l'expression (II.33) va être effectué et va conduire à un jeu de solutions  $H_L^n(\vec{r}, E)$  dites irrégulières. Ce jeu de solutions remplit les conditions de continuité au bord de la sphère atomique non assurées par les  $R_l^n(r, E)$  et s'écrit  $H_L^n(\vec{r}, E) = H_l^n(r, E)Y_L(\vec{r})$ .

$$\text{Avec : } H_l^n(r, E) = h_l^+(\sqrt{E}r) \quad (\text{II.37})$$

Si  $r \geq r_{crit}$  la fonction de Green à un site  $G_{SS}^n(\vec{r}, \vec{r}', E)$  (SS : Single Site) peut à présent s'exprimer avec le jeu de fonctions normalisées  $\{R_l^n, H_l^n\}$  de la façon suivante :

$$G_{SS}^n(\vec{r}, \vec{r}', E) = -i\sqrt{E} \sum_L R_L^n(\vec{r}_<, E) H_L^n(\vec{r}_>, E), \quad (\text{II.38})$$

Avec :  $\vec{r}_< = (|\vec{r}|, |r'|)$  et  $\vec{r}_> = \max(|\vec{r}|, |\vec{r}'|)$ .

Dans la pratique, nous allons cependant utiliser un jeu alternatif de fonctions  $\{Z_l^n, J_l^n\}$ , totalement équivalent au précédent, mais ayant le mérite d'avoir un comportement régulier à l'origine. Ce jeu de fonctions est déterminé par les conditions aux limites sur la sphère atomique, imposées par les fonctions suivantes lorsque  $r \geq r_{crit}$  :

$$Z_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r)t_l^n(E)^{-1} - i\sqrt{E}h_l^+(r) \quad (\text{II.39})$$

$$\text{Et } J_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r) \quad (\text{II.40})$$

Le passage d'un jeu de fonctions à l'autre s'effectue simplement via les relations suivantes :

$$Z_l^n = R_l^n \quad \text{et } J_l^n = R_l^n + i\sqrt{E}H_l^n t_l^n \quad (\text{II.41})$$

### II.6.3.2 Potentiel atomique non-sphérique

Nous allons, dans ce paragraphe, considérer des potentiels non-sphériques (ou full-potentiels) centrés sur les noyaux atomiques. Le potentiel d'un des sites va pouvoir s'exprimer par un développement sur les harmoniques sphériques :

$$V^n(\vec{r}) = \sum_L^{l_{\max}} V_L^n(r) Y_L(\vec{r}) \quad (\text{II.42})$$

Où  $L = (l, m) \neq (0,0)$ , le cas particulier  $L = (0,0)$  étant celui de l'approximation des sphères atomiques (*ASA*). Ce type de potentiels va induire un couplage des moments angulaires, annihilant la possibilité d'exprimer la fonction d'onde du site comme le simple produit d'une partie radiale et d'une harmonique sphérique. Dorénavant, la fonction d'onde à un site s'écrira de la forme suivante :

$$\psi_L^n(\vec{r}, E) = \sum_{L'}^{l_{\max}} R_{L'L}^n(r, E) Y_{L'}(\vec{r}) \quad (\text{II.43})$$

La fonction d'onde radiale partielle  $R_{L'L}^n(r, E)$  peut être calculée par la résolution d'un système d'équations différentielles couplées, ou par l'utilisation d'un développement en série de Born. Cette dernière méthode est particulièrement efficace, puisqu'elle part du système décrit avec un potentiel sphérique et rajoute les contributions non-sphériques de manière itérative.

Une fois que la fonction d'onde radiale a été calculée, la matrice  $t$  (c'est à dire la matrice  $t_{LL'}^n(E)$ ) peut être déterminée grâce aux conditions de continuité au bord de la région atomique. Le jeu de fonctions  $\{Z_l^n, J_l^n\}$  est ensuite calculé de manière analogue au cas de l'approximation *ASA*.

Le problème à un site n'impose pas de restriction sur la complexité du potentiel et de l'Hamiltonien choisi. Nous pouvons donc, par exemple, le résoudre de manière relativiste, ou avec un potentiel non-local issu de l'approximation LDA +U si un problème l'impose. Toute l'information relative aux sphères atomiques est contenue aussi bien dans les fonctions d'onde régulières et irrégulières que dans la matrice  $t$  à un site : ces dernières reflètent donc la complexité de l'Hamiltonien et du potentiel choisi. Les solutions à un site obtenues via ces méthodes sophistiquées peuvent servir de base à des méthodes variationnelles de détermination de l'énergie du système (*LAPW*, Augmented Spherical Wave : *ASW*, linearised muffin tin orbital : *LMTO*); en pratique, cette option est cependant rarement employée. Dans la plupart des cas, les calculs à un site sont effectués pour un potentiel sphérique simple et les effets complexes sont ajoutés durant une étape vibrationnelle.

## II.6.4 Théorie des diffusions multiple

La résolution du problème à un site nous amène à la seconde étape d'un processus KKRGF : le problème des diffusions multiples. Ce problème peut être élégamment résolu grâce à l'utilisation de l'opérateur de chemin de diffusion  $\tau^{nn'}$ , introduit par Györfy et Stott [123]. Ce dernier transforme une onde électronique arrivant sur le site  $n'$  en une onde électronique sortant du site  $n$ , en prenant en compte de manière auto-cohérente tous les événements de diffusion possibles.

Nous étudierons dans un premier temps les systèmes de taille finie afin de nous familiariser avec les outils employés par le formalisme de la théorie des diffusions multiples. Enfin, dans un second temps, nous analyserons les systèmes périodiques infinis qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

### II.6.4.1 Systèmes finis et formulation dans l'espace réel

Le problème à un site peut être abordé via l'équation de Lippmann-Schwinger (II.33) comme dans la section II.6.3 mais également en termes de fonction de Green à un site  $G^n(\vec{r}, \vec{r}', E)$ , grâce à l'équation de Dyson associée à cette fonction. L'équation de Dyson à un site, pour le site  $n$ , s'écrit [120,124,125] :

$$G^n(E) = G'_0(E) + G'_0(E)V^n G^n(E) \quad (\text{II.44})$$

Nous pouvons étendre le raisonnement au système total, constitué de l'ensemble des sites atomiques. De manière analogue, lorsque nous travaillons avec un tableau de diffusion, la fonction de Green de l'objet d'étude peut s'écrire :

$$G'(E) = G'_0(E) + G'_0(E)V'G'(E) = G'_0(E) + G'_0(E)T'(E)G'_0(E) \quad (\text{II.45})$$

Nous pouvons décomposer tous les phénomènes de diffusion en une succession de diffusions à un site séparées par des propagations libres. Les phénomènes de diffusion à un site sont caractérisés par les opérateurs de matrice  $t$  à un site  $t^n(E)$  et ceux de propagation libre par l'opérateur de la fonction de Green non perturbée  $G'_0(E)$ . L'opérateur de matrice  $t$  global  $T'(E)$  peut aussi être décomposé en utilisant l'opérateur de chemin de diffusion  $\tau^{nn'}$  introduit par Györfy et Stott [123], comme suit :

$$\hat{T}(E) = \sum_{nn'} \hat{t}^{nn'}(E) \quad (\text{II.46})$$

Où  $\tau^{nn'}(E)$  transforme une onde électronique arrivant sur le site  $n'$  en une onde électronique sortant du site  $n$ , en prenant en compte de manière auto-cohérente tous les événements de diffusion possible. En reprenant la décomposition en termes de moments angulaires de la sous-section II.6.3, nous imposons à l'opérateur matriciel  $\tau^{nn'}(E)$  l'équation du mouvement suivante :

$$\underline{\tau}^{nn'}(E) = \underline{t}^n(E)\delta_{nn'} + \underline{t}^n(E)\sum_{k \neq n} \underline{G}_0^{nk}(E)\underline{t}^{kn'}(E) \quad (\text{II.47})$$

Les lettres ont été soulignées pour indiquer que ce sont des matrices écrites en termes de nombres quantiques orbital et magnétique :  $(\underline{\tau}^{nn'})_{LL'} = \tau_{LL'}^{nn'}$ . Pour un système fini, l'équation précédente peut se résoudre simplement par une inversion de matrice [126] :

$$\underline{\underline{\tau}}(E) = \left[ \underline{\underline{t}}(E)^{-1} + \underline{\underline{G}}_0(E) \right]^{-1}. \quad (\text{II.48})$$

Où les éléments des matrices  $\underline{\underline{\tau}}$ ,  $\underline{\underline{t}}$  et  $\underline{\underline{G}}_0$  sont donnés par :  $[\underline{\underline{\tau}}]_{nn'} = \underline{\underline{\tau}}^{nn'}$ ,  $[\underline{\underline{G}}_n]_{nn'} = \underline{\underline{G}}_0^{nn'}$  et  $[\underline{\underline{t}}]_{nn'} = \underline{\underline{t}}^n \delta_{nn'}$ .

Nous nommerons par la suite  $\underline{\underline{M}}(E) = \left[ \underline{\underline{t}}(E)^{-1} + \underline{\underline{G}}_0(E) \right]$  la matrice KKR dans l'espace réel. La dimension des diverses matrices (et donc le temps de calculs) est bien entendu liée à la valeur maximale du nombre quantique orbital,  $l_{max}$ , choisie lors de la résolution du problème à un site et au nombre de sites atomiques présents dans le système. L'opérateur de chemin de diffusion est calculé jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital  $l$ , définie par l'utilisateur. Le calcul de  $\underline{\underline{G}}_0$  peut être facilement réalisé à partir d'expressions analytiques, tant que l'Hamiltonien n'est pas traité dans un formalisme purement relativiste. Dans ce dernier cas, le calcul de  $\underline{\underline{G}}_0$  peut être effectué via une transformation de Clebsch-Gordan [127], à partir de son analogue scalaire.

#### II.6.4.2 Systèmes périodiques et espace réciproque

Pour les systèmes périodiques tridimensionnels qui nous intéressent, une transformation de Fourier de l'équation (II.47) va nous permettre de résoudre exactement le problème des diffusions multiples [120, 125], conduisant à l'expression suivante de l'opérateur de chemin de diffusion :

$$\underline{\underline{\tau}}^{nn'}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} d^3k \left[ \underline{\underline{t}}(E)^{-1} + \underline{\underline{G}}_0(\vec{k}, E) \right]^{-1} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \quad (\text{II.49})$$

$\underline{\underline{G}}_0(\vec{k}, E)$  Est la transformée de Fourier de la matrice des constantes de structure, exprimée dans l'espace réel par  $\underline{\underline{G}}_0(E)$ . Encore une fois, l'opérateur de chemin de diffusion est calculé jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital  $l$ , définie par l'utilisateur. Comme pour les systèmes finis, si l'on a choisi de traiter l'Hamiltonien dans un cadre totalement relativiste,  $\underline{\underline{G}}_0(\vec{k}, E)$  peut être calculé à partir de l'Hamiltonien non-relativiste grâce à une transformation de Clebsch-Gordan.

#### II.6.5 Fonction de Green retardée à un électron

Une fois les deux étapes précédentes accomplies, la fonction de Green retardée à un électron peut s'écrire :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = & \sum_{LL'} Z_L^n(\vec{r}, E) \tau_{LL'}^{nn'}(E) Z_L^{n'\times}(\vec{r}', E) \\ & - \sum_L [Z_L^n(\vec{r}, E) J_L^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r}' - \vec{r}) + \\ & J_L^n(\vec{r}, E) Z_L^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r} - \vec{r}')] \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

Où  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  se trouvent respectivement dans les sphères atomiques  $n$  et  $n'$ . Le signe "  $\times$  " désigne quant à lui une solution left-hand side. Dans le cadre de calculs purement relativistes, la fonction de Green est une fonction matricielle  $4 \times 4$ . Lors de calculs tenant compte explicitement du spin mais de manière non-relativiste, la fonction de Green déterminée est une fonction

matricielle  $2 \times 2$ . Une fois la fonction de Green du système calculée, nous pouvons obtenir la densité électronique grâce à l'expression :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{-1}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (\text{II.51})$$

Cette densité nous servira à calculer une nouvelle valeur des potentiels isolés  $V^n(\vec{r})$  des  $n$  sites, afin de lancer l'itération suivante du cycle KKR.

Une fois le cycle auto-cohérent terminé et la fonction de Green définitive calculée, de nombreuses propriétés du système sont accessibles simplement à partir de cette dernière. La densité d'états s'écrit par exemple :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{spin}} &= -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE \int_V d^3\vec{r} \beta \sigma_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \\ \mu_{\text{orb}} &= -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE \int_V d^3\vec{r} \beta l_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Si l'on souhaite avoir plus de détails sur la structure électronique, nous pouvons calculer la densité d'états résolue en vecteur d'onde de Bloch  $\vec{k}$ : il s'agit de la fonction spectrale de Bloch (où Bloch spectral function : BSF)  $A_B(\vec{k}, E)$  [129]. Pour un solide parfaitement ordonné, la BSF est équivalente à la structure de bandes. Elle est donnée par :

$$A_B(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi N} \text{Trace} \sum_{n,n'}^N e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \int_{\Omega} d^3r G(\vec{r} + \vec{R}_n, \vec{r} + \vec{R}_{n'}, E) \quad (\text{II.53})$$

Un calcul de type KKR donne accès à toutes les données physiques qu'une autre méthode de calcul de structure électronique pourrait nous fournir. Il est d'ailleurs tout à fait possible de calculer la fonction de Green d'un système à partir des fonctions propres  $\phi_{j\vec{k}}(\vec{r})$  et des valeurs propres  $E_{j\vec{k}}$  obtenues de manière plus conventionnelle, en raisonnant avec des états de Bloch et une base LAPW par exemple. Cependant, l'utilisation des fonctions de Green à la base de nos calculs présente de nombreux avantages. Outre les avantages techniques et numériques [130], l'utilisation de ces fonctions a surtout le mérite de nous permettre de travailler avec l'équation de Dyson. Une des applications majeures de cette équation, dans le cadre de la présente thèse, est le traitement du désordre chimique dans un solide périodique. Le formalisme sur lequel s'appuie la méthode KKR nous autorise en effet à gérer le désordre de manière élégante, sans avoir recours à la technique des supercellules, pour lesquelles le désordre ne serait pas parfaitement décrit. La sous-section suivante est donc naturellement consacrée à la prise en compte du désordre chimique dans les solides périodiques, grâce à l'approximation du potentiel cohérent.

## II.6.6 Alliages et l'approximation du potentiel cohérent (CPA)

Naturellement, les matériaux ne se présentent pas sous une forme totalement pure et ordonnée. Les alliages, parmi d'autres, constituent d'importantes catégories de matériaux, allant des alliages métalliques où les propriétés mécaniques et magnétiques peuvent être manipulées, aux semi-conducteurs où les propriétés électroniques délicates sont ajustées en fonction de la composition. De même, dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), les impuretés se dispersent de manière aléatoire dans le cristal. Ainsi, la prise en compte du désordre devient une nécessité évidente lorsque nous entreprenons des calculs théoriques sur un matériau. Les alliages représentent d'importants groupes de matériaux, englobant une gamme variée allant des métaux aux semi-

conducteurs. Les propriétés mécaniques et magnétiques des métaux, ainsi que les propriétés électroniques des semi-conducteurs, peuvent être régulées en fonction de leur composition. Deux approches théoriques sont couramment utilisées : les calculs directs sur des supercellules sélectionnées et les méthodes qui effectuent une moyenne sur le désordre. La première approche permet une étude directe des effets de l'ordre à courte portée et peut être particulièrement puissante en utilisant des méthodes telles que les clusters et les supercellules [131]. Nous nous pencherons ici sur l'approximation du potentiel cohérent (CPA), une approche intuitive mais précise lorsqu'elle est associée aux méthodes de la fonction de Green. Ces méthodes sont largement appliquées aux alliages métalliques cristallins. La formulation qui sous-tend les travaux actuels est due à Soven [132] et Velicky, et al. [133], ainsi qu'aux travaux antérieurs de Lax [134] et Beeby [135]. L'approche CPA a pour objectif général de concevoir un potentiel effectif qui, en étant placé sur chaque site du réseau de l'alliage, reproduise les propriétés électroniques de l'alliage réel. A l'opposé d'une "approximation de cristal virtuel" où l'alliage est remplacé par un potentiel cristallin moyen, le potentiel cohérent est dérivé de la moyenne des propriétés de diffusion des différents atomes intégrés dans un potentiel effectif, comme illustré à la Figure (II.1). Le fait d'exiger que la moyenne pondérée du site soit la même que le potentiel effectif donne lieu à un potentiel CPA complexe, dépendant de l'énergie. Celui-ci est facilement traité en termes de fonctions de Green dans lesquelles une énergie complexe est naturellement introduite. Une première formulation de la méthode KKR-CPA, avec application aux alliages Cu-Ni, est celle de Stocks, Temmerman et Gyorffy [136].

Les équations KKR-CPA offrent la possibilité de déterminer des grandeurs totales telles que l'énergie, la pression et la magnétisation dans des alliages substitués aléatoires [137]. Par exemple, une récente analyse des calculs de l'énergie totale et des moments magnétiques dans les alliages désordonnés  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$  [138] met en évidence une transition brutale du premier ordre, passant d'une phase non magnétique de type Cu à une phase magnétique avec un changement de volume. Une approche alternative pour étudier les alliages consiste à utiliser une fonction de réponse, où les variations sont traitées dans le cadre de la théorie des perturbations.

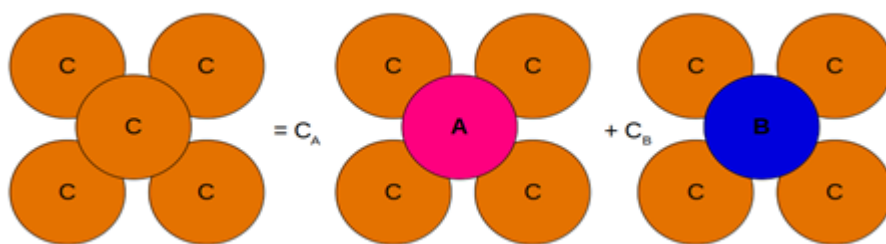


Figure II.1: Illustration schématique du calcul de la moyenne sur les sites de l'CPA. Les sphères ombrées représentent un environnement moyen effectif et l'équation indique que la moyenne doit être égale à la moyenne pondérée des sites A et B avec des concentrations  $C_A$  et  $C_B$ , chacun dans le même environnement moyen. Cela conduit au potentiel complexe de l'CPA le plus facilement représenté par une fonction de Green [139].

L'exploration des phénomènes liés au désordre au sein d'un cristal pose d'énormes défis lorsqu'on utilise les méthodes "conventionnelles" de calcul de la structure électronique. En effet, qu'il s'agisse de désordres chimiques, de spin, ou thermiques, l'introduction de ces perturbations dans un modèle physique altère les symétries cristallines, compliquant ainsi l'application des méthodes habituelles de calcul de la structure électronique. Une approche qui vient remédier à cela

est l'approximation du cristal virtuel, également connue sous le nom de Virtual Crystal Approximation [140]. Cette méthode rétablit les symétries d'un alliage binaire  $A_{x_A}B_{x_B}$  désordonné en remplaçant chaque atome du système par un atome fictif, dont le numéro atomique est la moyenne des numéros atomiques des atomes A et B de l'alliage :  $Z' = x_A Z_A + x_B Z_B$ . Cette stratégie donne des résultats considérés comme satisfaisants, notamment lorsque les deux espèces chimiques sont contiguës dans le tableau périodique.

### II.6.7 Potentiels muffins-tin

En l'absence de toute imperfection cristalline, le potentiel  $V(\mathbf{r})$  reste constant lorsqu'on le déplace par translation le long d'un vecteur de réseau quelconque  $\mathbf{R}_n$ :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.54})$$

Dans le contexte d'un cristal contenant des défauts ponctuels dus à des impuretés, la situation diffère. Dans ce scénario, le potentiel perçu par les électrons en se déplaçant à travers le solide n'est pas géométriquement contraignant et est désigné sous le nom de potentiel complet (Figure II.2). Initialement, le potentiel complet est approximativement déterminé par la superposition des potentiels des atomes neutres  $V_a(\mathbf{r})$  situés sur un site  $\mathbf{R}_n$ :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (\text{II.55})$$

Dans le cadre des systèmes cristallins, l'approximation dite muffins-tin (MT) peut être employée. Dans cette approche, l'espace est subdivisé en sphères non superposées appelées sphères muffin-tin (MT-sphères), chaque atome étant entouré d'une sphère muffin-tin de rayon  $R_{MT}$ . La région située entre ces sphères est dénommée région interstitielle, ou simplement MT-floor (voir Figure II.2). Le potentiel MT est choisi de manière à être symétrique à l'intérieur de chaque MT-sphère. Chaque site (atome/MT-sphère) peut être envisagé comme un diffuseur sphérique, et les électrons se propagent entre les sites à l'aide du propagateur libre ou de la fonction de Green. À l'intérieur du MT-floor de la cellule unitaire, le potentiel devient constant (plat) (voir Figure II.3), et l'équation de Schrödinger est résolue avec une énergie fixe  $\epsilon$  pour chaque moment angulaire  $l$ . En revanche, dans la région interstitielle, l'équation de Helmholtz pour une onde sphérique est appliquée.

Le potentiel constant qui règne entre les sphères muffin-tin est fréquemment appelé le muffin-tin zéro ( $V_{MTZ}$ ). Ainsi, le potentiel muffin-tin est dérivé du potentiel original en éliminant toutes les contributions non-sphériques à l'intérieur des MT-sphères, ainsi que les écarts par rapport aux valeurs constantes dans le MT-floor.

Une conséquence immédiate du concept MT est la diffusion multiple entre les MT-sphères où la propagation d'un électron de conduction peut être décrite par une onde plane dans la région interstitielle à l'extérieur des sphères MT.

Cet électron subit des diffusions répétées à travers les potentiels-MT individuels, comme illustré de manière schématique dans la Figure II.4. La structure électronique du système est influencée par l'ensemble des processus de diffusion multiples possibles. Cette approche MT, où la diffusion multiple, outil extrêmement efficace, a été avec succès appliquée à divers contextes tels que

les solides idéaux, les solides défectueux, les problèmes de surface, les liquides, les solides amorphes, les amas et les molécules [141]. Ainsi, dans cette méthode KKR, nous nous limitons à considérer uniquement les potentiels muffin-tin.

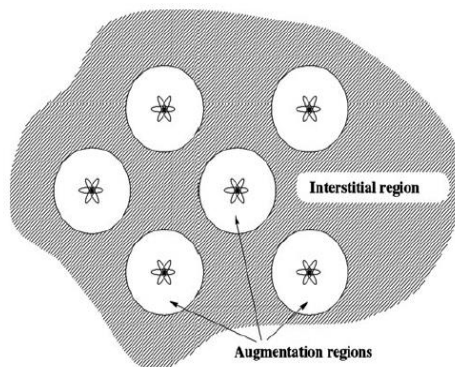


Figure II. 2 : Représentation graphique de la subdivision de l'espace dans un cristal en régions "muffin-tin" et interstitielle [141].

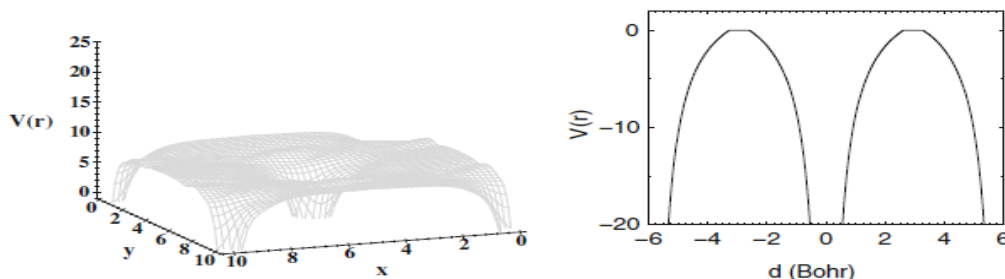


Figure II. 3 : Full-potential (à gauche) et approximation muffin-tin de ce potentiel (droite)[141].

Dans la Figure II.3, nous montrons le potentiel effectif complet que ressentent les électrons en se déplaçant à travers un solide, tel que donné par la DFT et l'équation de Kohn-Sham. Le potentiel n'a aucune contrainte géométrique et est donc appelé le potentiel complet. Dans la Figure II.3, nous montrons également une approximation de ce potentiel complet, où une moyenne sphérique a été faite à l'intérieur des sphères muffin-tin et entre les sphères muffin-tin (région interstitielle) une moyenne constante est utilisée.

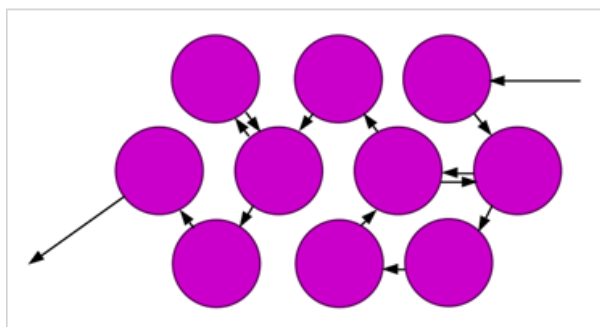


Figure II. 4 : Diffusion répétée d'un électron dans un système de potentiels individuels de type "muffin-tin" (représentation schématisée). Un processus de diffusion multiple est présenté. Pour déterminer la structure électronique du système, il est nécessaire de synthétiser de manière globale les divers processus de diffusion envisageables [141].

## CHAPITRE III : Généralités sur la spintronique

### III.1 Notion de spin

Un électron en mouvement dans un matériau possède à la fois une charge électrique et un spin lié à son moment angulaire intrinsèque, qui influe sur son comportement en présence des champs magnétiques et dans la formation des liaisons chimiques. Le spin de l'électron est une propriété fondamentale purement quantique comparé à sa rotation autour de lui-même et qui n'a pas d'équivalent classique. Le spin de l'électron porte deux états quantiques possibles, notés généralement « haut » et « bas » ou «  $+1/2$  » et «  $-1/2$  » respectivement.

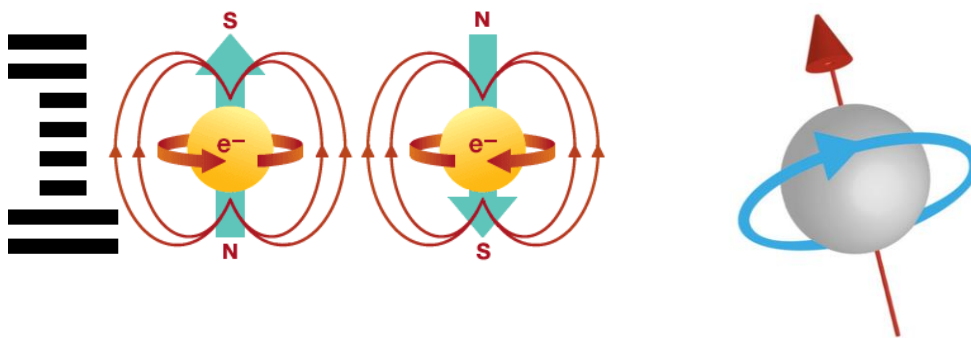


Figure III.1 : Représentation du spin électronique : Moment angulaire associé à la rotation propre d'un électron autour de son axe.

En 1922, Otto Stern et Walther Gerlach[142] ont mené une expérience où un faisceau de particules argentées a été envoyé à travers un champ magnétique non uniforme (Le faisceau d'atomes d'argent produit par l'effusion du métal dans un four chauffé à  $1000^{\circ}\text{C}$ , qui était collimaté par deux fentes étroites de  $0.03\text{mm}$  de largeur. Il a traversé un aimant de  $3.5\text{cm}$  de longueur qui produit une densité de flux magnétique de  $0.1\text{Tesla}$  et un gradient de champ de  $10\frac{\text{Tesla}}{\text{cm}}$ [142]. Ils ont observé que le faisceau se divisait en deux bandes distinctes, différemment aux prédictions classiques (figure III.2). Cette expérience a révélé que les particules en question possédaient un moment angulaire quantifié qui sera interprété en 1925 par les physiciens George Uhlenbeck et Samuel Goudsmit comme étant le spin. En suite en 1928, Wolfgang Pauli a formulé le principe d'exclusion, qui stipule deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, ils diffèrent au moins par leurs nombres quantiques de spin. Au fil des décennies suivantes, la théorie du spin a été affinée et incorporée dans les fondements de la mécanique quantique et le développement de la théorie des particules élémentaires et de la physique des particules notamment dans l'électronique de spin.

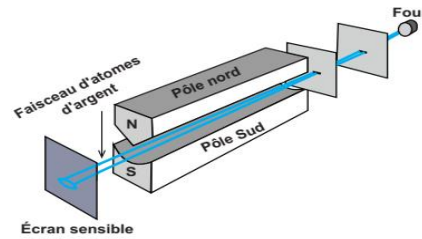


Figure III.2 : Disposition expérimentale de l'appareil Stern-Gerlach.[142]

## III.2 Définition de la spintronique

La spintronique, également connue sous le nom d'électronique de spin ou magnétoélectronique, est une branche de la science et de la technologie qui exploite la propriété quantique des électrons appelée "spin" en plus de leur charge électrique de manière concomitante. Cette branche vise à contrôler et à manipuler le spin des électrons afin de créer des dispositifs électroniques et magnétiques plus efficaces et performants, rapides et économes en énergie.

Aujourd'hui, La spintronique ou l'électronique utilisant des phénomènes liés au spin a attiré l'attention des chercheurs dans le domaine de la physique des matériaux en raison de son applicabilité potentielle à de nouveaux dispositifs fonctionnels combinant le transport de charge et les propriétés de spin.

## III.3 Exemple d'application de la spintronique

### III.3.1 Magnétorésistance géante (GMR)

La GMR a été découvert en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg[143,144] (cela leur vaudra le prix Nobel de physique en 2007), a ouvert un champ de possibilités pour de nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons et qui se sont ensuite révélées très intéressantes et complètement novatrices. La GMR repose sur l'effet d'une interférence constructive ou destructive entre les électrons à spins parallèles et antiparallèles lorsqu'ils traversent une structure de couches minces de matériaux ferromagnétiques et non magnétiques. Lorsque les spins des électrons sont alignés, la résistance électrique est plus faible (conduction facilitée), tandis que lorsque les spins sont antiparallèles, la résistance est plus élevée (conduction entravée). L'application la plus célèbre de la GMR est dans les têtes de lecture des disques durs. Avant la GMR, les disques durs utilisaient des têtes de lecture basées sur l'effet tunnel, qui atteignaient leurs limites en termes de capacité de stockage. Les têtes de lecture GMR ont permis d'augmenter considérablement la densité de stockage des disques durs en permettant une lecture plus précise des données stockées sur les

disques magnétiques. Cela a contribué à l'expansion de la capacité de stockage des disques durs tout en réduisant leur taille.

La GMR est aussi utilisée dans les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), qui sont des dispositifs de stockage non volatils. Les MRAM combinent la vitesse de lecture/écriture des mémoires RAM avec la rétention des données des disques durs, et la GMR est essentielle pour leur fonctionnement. Les MRAM sont utilisés dans diverses applications, notamment l'électronique embarquée, l'informatique et l'aérospatiale. En plus du stockage de données, la GMR est également utilisée dans les capteurs magnétiques de haute précision, tels que les capteurs de champ magnétique, les capteurs de courant, et même dans les têtes de lecture de bande magnétique.

### **III.3.2 Jonctions des tunnels magnétiques et magnétorésistance à effet tunnels (TMR)**

Les premières observations de TMR ont été signalées en 1975 par Jullière [146] et en 1982 par Maekawa et Gäfvert [147]. Ces œuvres pionnières n'ont pas suivi immédiatement, probablement en raison de la difficulté de les reproduire [148, 149, 150].

En 1995, des TMR importants (20%) et reproductibles ont été rapportés par les groupes de Moodera [151] et Miyasaki [152] sur les MTJ en utilisant une barrière tunnel constituée d'une couche d'aluminium oxydée ultra-mince.

Les jonctions à effet tunnel magnétique (Tunnel Magnétorésistance, TMR) sont des composants électroniques utilisés dans la spintronique pour détecter et manipuler les propriétés magnétiques des matériaux. Elles se composent généralement de deux couches de matériau ferromagnétique séparées par une fine couche d'isolant ou de matériau non magnétique. L'essentiel de leur fonctionnement est basé sur l'effet tunnel quantique, qui est un phénomène quantique permettant à des électrons de passer à travers une barrière d'énergie interdite avec une probabilité non nulle. Qui peut être expliqué de la manière suivante : Une jonction à effet tunnel est une structure composée de deux électrodes métalliques (ou matériaux conducteurs) séparées par une barrière isolante très mince. Les électrons peuvent traverser la barrière en utilisant le phénomène d'effet tunnel quantique. En vertu des lois de la mécanique quantique, il existe une probabilité non nulle que les électrons puissent "tunneliers" à travers la barrière, même si leur énergie cinétique est inférieure à celle nécessaire pour surmonter la barrière d'énergie classique. Le courant qui traverse

une jonction à effet tunnel est très sensible à la hauteur et à la largeur de la barrière, ainsi qu'à la nature des électrodes.

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété des jonctions à effet tunnel magnétiques où au moins une des électrodes est magnétique. L'orientation relative des moments magnétiques des électrodes a un impact significatif sur le courant tunnel. Lorsque les moments magnétiques des électrodes sont parallèles (alignés dans la même direction), le courant tunnel est plus élevé, et lorsque les moments magnétiques sont antiparallèles (opposés), le courant tunnel est plus faible. Cette différence de courant en fonction de l'orientation magnétique est à la base de la magnétorésistance. En ajustant l'orientation magnétique relative des électrodes à l'aide d'un champ magnétique externe, il est possible de lire et d'écrire des données magnétiques de manière très précise. La TMR trouve des applications dans le stockage de données, les capteurs magnétiques de haute précision, et d'autres dispositifs électroniques avancés où la manipulation du spin des électrons est cruciale. La TMR est aussi utilisée dans les têtes de lecture des disques durs.

### III.3.3 Couple de transfert de spin (STT)

Le Couple de Transfert de Spin (**STT : Spin-Transfer Torque**) est une technique spécifique en spintronique qui traite les électrons comme de petits aimants, avec un pôle nord et un pôle sud. C'est un moyen de changer l'orientation de ces aimants électroniques, en utilisant le spin d'un électron pour influencer celui d'un autre. Cela peut se produire dans des dispositifs appelés "piles de polarisation" dans lesquels les électrons passent à travers plusieurs couches magnétiques. Le concept a été introduit pour la première fois théoriquement par Slonczewski [153] et Berger [154]. Cette découverte ouvre la porte à des applications intéressantes comme le stockage et le traitement de l'information de manière plus efficace que dans les dispositifs électroniques classiques. Cela peut conduire à des mémoires plus rapides et à des dispositifs de stockage de données plus compacts.

## III.4 Matériaux pour la spintronique

Les matériaux utilisés en spintronique doivent avoir des propriétés magnétiques et être capables de manipuler le spin des électrons. Voici quelques types de matériaux couramment utilisés en spintronique :

### III.4.1 Alliages Heusler et demi-Heusler

Un alliage Heusler est un composé ternaire de la forme  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un métal de transition ou un élément de groupe principal. Les demi-Heusler sont

des composés de la forme XYZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément de groupe principal. Ces matériaux présentent souvent des propriétés magnétiques fortes et des propriétés de transport électronique intéressantes, ce qui les rend adaptés à la spintronique.

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903[155]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [156]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$ [157]. Cette propriété de demi-métallicité qui signifie que ces matériaux présentent des bandes interdites très petites ou nulles pour une des directions de spin, favorisant ainsi le transport des électrons avec un certain spin. Cela est essentiel pour la création de dispositifs prometteurs tels que les transistors de spin et les jonctions tunnel magnétiques utilisés dans les mémoires magnétiques.

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure III.3 : Classification périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  [158].

### III.4.2 Pérovskites

Les pérovskites sont des composés cristallins de formule  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations métalliques et X est un anion, qui ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs applications potentielles dans divers domaines, y compris la spintronique. Jusqu'à présent, diverses Pérovskites ont été synthétisées et utilisées dans différents domaines. Où, par exemple, les oxydes de pérovskite  $\text{ABO}_3$  jouent un rôle central dans les applications spintroniques, et la fabrication des Ferroaimants half-métalliques. Parmi ces oxydes de pérovskite, on trouve les manganites, qui

suscitent l'intérêt et la curiosité de la communauté scientifique. Cela est dû à la grande variété de leurs propriétés physiques. Parmi leurs propriétés, celles qui intéressent la communauté spintronique sont la magnétorésistance et la grande polarisation de spin [159]. Dans leur forme générique, les manganites ont la formule chimique  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  avec A une terre rare trivalente telle que  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ... et A' un cation alcalin divalent comme  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ... , et le x représente le dopage de A', selon la valeur de x la moyenne du manganèse est comprise entre  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  de sorte qu'on trouve  $Mn^{3+x}$ [159].

### III.4.3 Doubles pérovskites

Les doubles pérovskites sont des composés à la structure cristalline particulière qui suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés magnétiques uniques et de leurs applications potentielles dans la manipulation du spin électronique. Ils résultent de la combinaison de deux pérovskites distinctes. Elles suivent la formule générale  $A_2BB'O_6$ , où A est un cation, B et B' sont deux cations métalliques différents, et O est un anion. Cette disposition particulière des atomes crée des propriétés physiques et magnétiques spéciales qui peuvent être exploitées dans le domaine de la spintronique.

Les doubles pérovskites présentent souvent des propriétés magnétiques intrigantes en raison de l'interaction complexe entre les ions métalliques B et B'. Des études ont montré que certaines combinaisons spécifiques de cations métalliques dans les doubles pérovskites peuvent conduire à des propriétés magnétiques inhabituelles, telles que l'antiferromagnétisme, le ferromagnétisme et la half-métallicité.

Les doubles pérovskites ont joué un rôle important dans le développement du concept de half-métaux. Le premier succès a été achevé par Tokura et al. avec le  $Sr_2FeMoO_6$ , qui présente une magnétorésistance intrinsèque de type TMR à température ambiante[160]. Les calculs des premiers principes ont révélé que  $Sr_2FeMoO_6$  est un HMF, où les spins portés par les ions  $Fe^{3+}$  qui présentent un couplage ferrimagnétique avec spins portés par les ions  $Mo^{5+}$ , résultant un moment magnétique de spin total de  $4\mu_B$ . En outre dans les  $Sr_2FeMoO_6$  la densité d'états pour le canal des spins-down traverse le niveau de Fermi, alors que le canal spin-up ouvre une bande interdite au niveau de Fermi, conduisant à un comportement half-métallique[160]. Après  $Sr_2FeMoO_6$ , un composé similaire le " $Sr_2FeReO_6$ " a été conçu par le même groupe[161]. Les calculs prédisaient  $Sr_2FeReO_6$  comme un half-métal avec les spins des ions  $Fe^{3+}$  et  $Re^{5+}$  couplés ferrimagnétiquement entre eux, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales des propriétés électroniques et magnétiques[161].

Les doubles pérovskites ont montré des promesses pour diverses applications en spintronique. En raison de leurs propriétés magnétiques ajustables, ils peuvent être utilisés dans la fabrication de dispositifs tels que les jonctions tunnel magnétiques, où le contrôle du spin est essentiel. De plus, leur capacité à afficher différentes phases magnétiques ouvre la voie à des dispositifs plus flexibles et adaptatifs. Mais, bien que les doubles pérovskites présentent un grand potentiel, des défis subsistent, notamment la synthèse contrôlée de ces composés complexes et la compréhension approfondie des mécanismes de leurs propriétés magnétiques.

#### III.4.4 Films minces ordonnés pour la spintronique

Les films minces, comme leur nom l'indique, sont des couches extrêmement minces de matériaux déposées sur un substrat. Dans le domaine de la spintronique, ces films minces sont utilisés pour contrôler et exploiter le spin des électrons, une propriété quantique qui peut être envisagée comme une rotation intrinsèque de la particule.

Les matériaux dotés d'une forte anisotropie magnétique perpendiculaire suscitent un vif intérêt et sont pertinents dans de nombreuses applications. Ils sont particulièrement utiles pour améliorer les performances énergétiques des aimants permanents à base de films minces, ainsi que pour la création de dispositifs spintroniques miniaturisés et écoénergétiques. Contrairement aux matériaux présentant une anisotropie de surface pour les aimants permanents, ces applications bénéficieraient davantage de films minces où l'anisotropie magnéto-cristalline uni-axiale ( $K_u$ ) est prédominante. À cette fin, les films minces magnétiques avec une structure L10 chimiquement ordonnée, illustrant l'alternance des plans atomiques A et B le long de la direction  $c$ , sont considérés comme particulièrement prometteurs en raison de leurs valeurs élevées de  $K_u$  et de leurs propriétés magnétiques finement ajustables. Au fil de l'histoire, les matériaux magnétiques ont trouvé une large application dans de nombreuses technologies, englobant des domaines tels que la navigation, les machines et les entraînements électriques, le stockage de données, ainsi que la médecine et l'électronique grand public.

Deux grands domaines de recherche contribuent à la réalisation de dispositifs pour ces applications. Il s'agit des aimants permanents et des technologies spintroniques (Figure III.4). Les aimants permanents sont des composants essentiels des transducteurs acoustiques, des moteurs, des générateurs, des dispositifs magnéto-mécaniques, et des systèmes d'imagerie et de champ magnétique[162,163]. Les films minces de matériaux magnétiques ordonnés L10 sont considérés comme prometteurs pour améliorer le produit énergétique des aimants permanents à base de terres

rare livres, qui représente une mesure de la quantité maximale d'énergie magnétique stockée dans un aimant.

La spintronique ouvre la voie à de nouveaux dispositifs[164-165], tels que des mémoires à accès aléatoire, des détecteurs de micro-ondes et des diodes spintroniques, dont certains sont déjà disponibles sur le marché[24,25]. Les défis persistants dans le domaine de la spintronique incluent la réduction de la consommation d'énergie, l'amélioration de la densité d'enregistrement des dispositifs de mémoire, ainsi que l'augmentation de la puissance de sortie des émetteurs et des détecteurs de rayonnement.

Les films minces ferromagnétiques CoFeB, des composants courants dans les empilements de couches spintroniques de pointe, y compris les jonctions tunnel magnétiques, font face à des défis liés à l'origine physique de la PMA dans les couches (origine interfaciale), aux valeurs relativement élevées de l'aimantation de saturation et à la constante d'amortissement de Gilbert[168,169].

Pour surmonter ces limitations matérielles émergentes, l'une des approches prometteuses consiste à utiliser des films minces présentant un fort PMA résultant d'une anisotropie magnéto-cristalline uni-axiale, tout en offrant d'autres Propriétés Magnétiques Ajustables telles que l'aimantation à saturation et l'amortissement. Ces exigences peuvent être satisfaites en exploitant des films minces en alliage L10 chimiquement ordonné.

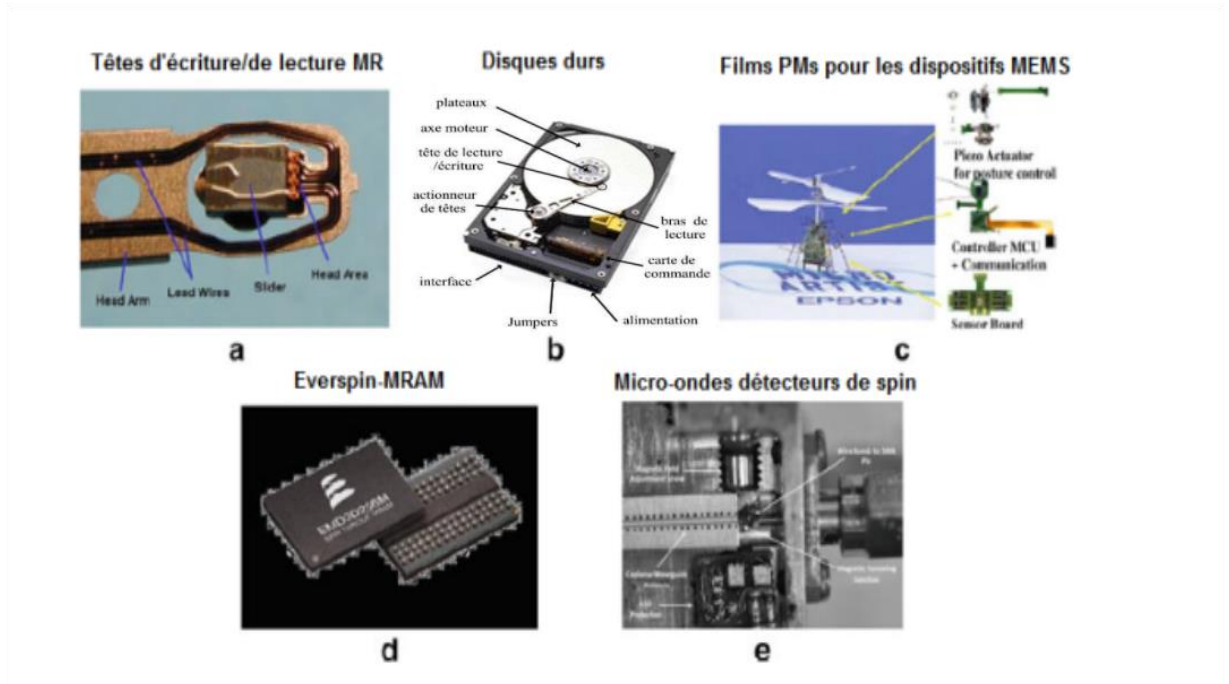


Figure III.4 : Illustrations d'applications emblématiques des matériaux magnétiques durs : (a) Têtes de lecture/écriture MR. (b) Disques durs. (c) Films minces pour dispositifs MEMS. (d) Dispositifs MRAM. (e) Détecteurs de spin à micro-ondes.[170]

Un exemple classique de matériau utilisé dans ces films minces est le ferromagnétique. Ces matériaux ont une propriété particulière appelée magnétorésistance géante, qui comme indiqué au-dessus, permet de mesurer les changements de résistance en fonction de l'orientation magnétique. Cela peut être exploité pour créer des dispositifs comme les têtes de lecture des disques durs.

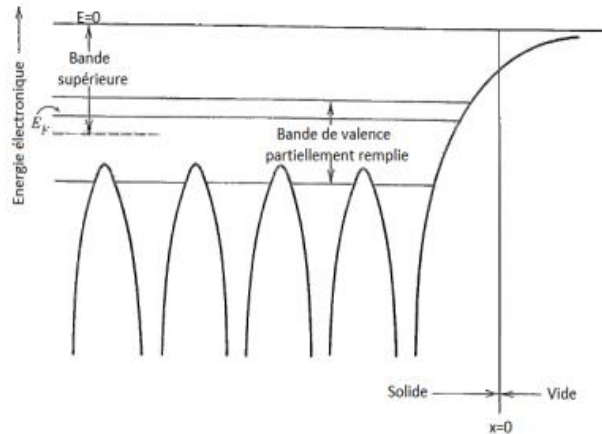
## III.5 Matériaux semi-conducteurs

### III.5.1 Conducteurs et isolants

On sait que l'électricité ne peut être générée à partir d'une bande complètement occupée ou vide dépourvue d'électrons. La conductivité électronique dans un cristal est tributaire du déplacement des électrons au sein des bandes partiellement occupées, ce qui établit la distinction entre les métaux et les isolants. Dans les métaux, la bande de valence supérieure est partiellement occupée. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les électrons de cette bande peuvent accroître leur énergie en se déplaçant vers des niveaux supérieurs, ce qui explique la conductivité élevée des métaux [171]. Le remplissage partiel de la bande supérieure peut se produire de deux manières. Soit le nombre d'électrons de valence n'est pas suffisant pour occuper entièrement la bande, soit une

bande de valence complètement occupée peut chevaucher en énergie la bande vide autorisée suivante. Le deuxième cas est plus courant observé dans la pratique[172].

La figure.III.5 montre le diagramme des bandes d'énergie d'un métal avec des bandes qui se chevauchent. La figure représente également l'énergie des électrons le long d'un réseau d'atomes qui se termine à  $x = 0$ . À droite de ce point, l'énergie potentielle augmente asymptotiquement jusqu'à  $E = 0$ . À  $E = 0$ , l'électron se trouve dans le vide, juste à l'extérieur du métal, et n'a aucune énergie cinétique. Ce niveau est donc appelé le niveau du vide.



**Figure III.5 : Diagramme des bandes d'énergie d'un métal montrant le chevauchement des bandes et l'augmentation du potentiel à la surface[173].**

La répartition des états d'énergie dans une bande est soumise à la statistique de Fermi-Dirac et est définie par le niveau de Fermi  $E_F$ . L'énergie nécessaire pour déplacer un électron de  $E$  à un niveau de vide est représentée par la fonction de travail du métal. Ainsi, la fonction de travail ( $q\phi_m$ ) peut être exprimée comme  $q\phi_m = (E(0) - E_F)$ .

Un isolant contient un nombre d'électrons de valence exactement suffisant pour occuper intégralement la bande de valence. Au-dessus de cette bande de valence se situe une bande de conduction vide, séparée de la bande de valence par une zone interdite d'énergie de plusieurs électrons-volts. À une température de 0 K, la bande de valence est entièrement occupée, tandis que la bande de conduction est complètement vide. Par conséquent, il n'y a pas de flux électronique et la conductivité est nulle. À des températures plus élevées, quelques électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, entraînant l'observation d'une conductivité finie mais négligeable. Entre les métaux et les isolants se trouve une classe importante des matériaux appelés semi-conducteurs[174].

### III.5.2 Modèle d'électron libre

Le modèle d'électron libre (également appelé le gaz d'électrons libres) est une approche simplifiée utilisée en physique pour comprendre le comportement des électrons dans certains matériaux, en particulier dans les métaux. Il suppose que les électrons à l'intérieur d'un matériau conducteur, comme un métal, peuvent être traités comme s'ils étaient complètement libres de toute influence atomique spécifique. Contrairement aux électrons liés à des atomes spécifiques, les électrons libres sont considérés comme mobiles à travers le matériau sans être significativement entravés par la présence d'atomes individuels dans le sens où ils n'interagissent pas avec les ions ou entre eux. La tâche est de résoudre l'équation de Schrödinger avec  $V(\mathbf{r}) = 0$ , en supposant certaines conditions aux limites. Les conditions aux limites les plus pratiques pour résoudre le problème de ce qu'il faut faire aux extrémités de la boîte ont été introduites en 1912 par M. Born et T. Von Kármán[175]. Pour une chaîne avec  $N$  atomes, ces conditions indiquent que :

$$U_{n+N}(t) = U_n(t) \quad (\text{III.1})$$

On peut concevoir cela comme une séquence d'atomes finie, où la fin est reliée au début. Par conséquent, ces conditions sont également appelées conditions aux limites périodiques. En trois dimensions, cette représentation simple n'est pas applicable. Cependant, on peut imaginer un cristal de taille limitée avec des cristaux identiques attachés sur ses côtés. De cette manière, on retrouve un réseau cristallin infini, mais constitué de cristaux finis. Cela nous permet de décrire les propriétés d'un de ces cristaux limités tout en éliminant simultanément les effets des surfaces cristallines.

Pour simplifier, supposons que nous ayons une boîte cubique avec une longueur de côté macroscopique  $L$  et un volume  $V = L^3$ . Ensuite, les conditions aux limites périodiques sont :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L) \quad (\text{III.2})$$

Les solutions de l'équation stationnaire de Schrödinger sont des ondes planes, normalisées de telle sorte que la probabilité intégrée de trouver un électron dans la boîte soit de :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{III.3})$$

Où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde. Ceci est très similaire aux électrons véritablement libres, mais il existe des restrictions sur les valeurs autorisées de  $\mathbf{k}$  imposées par les conditions aux limites périodiques :

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left( \frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L} \right) \quad (\text{III.4})$$

Où  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers. Les niveaux d'énergie sont:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{III.5})$$

Celles-ci sont représentées en fonction de  $n_x$  ou  $k_x$  dans la Figure III.6 pour  $n_y = n_z = 0$ . Sur cette figure, il semble que la séparation de niveau augmente pour des énergies plus élevées ou des valeurs plus élevées de  $n_x$ , mais cela est trompeur et dû au fait que nous avons maintenu  $n_y$  et  $n_z$  constants à zéro. En fait, la séparation entre les niveaux d'énergie est de l'ordre :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (\text{III.6})$$

(Pour toutes les énergies), qui est très faible car  $L$  est une distance macroscopique. Par conséquent, ce modèle donne déjà lieu à un quasi-continuum (ou à une bande) de niveaux d'énergie, comme décrit qualitativement dans la section précédente.

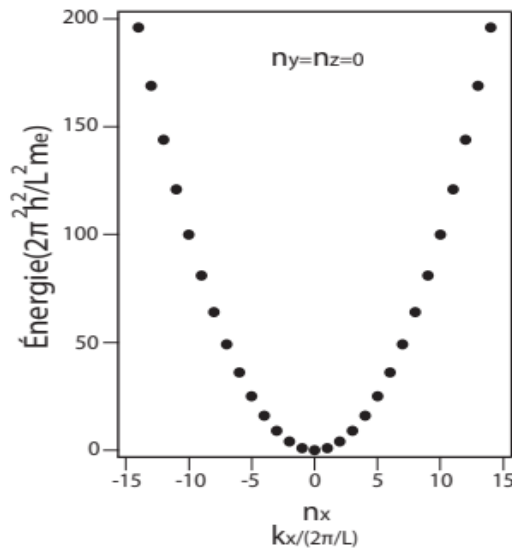


Figure III.6 : Les états électroniques dans le cadre du modèle d'électron libre. L'augmentation de l'écart énergétique entre les points à des énergies plus élevées est une anomalie due au fait que  $n_y = n_z = 0$  [176].

Les niveaux d'énergie obtenus sont des niveaux mono-électroniques. Nous pouvons intégrer les électrons en suivant le principe de Pauli. Initialement, nous plaçons deux électrons dans l'état d'énergie le plus bas avec  $k = (0,0,0)$  et  $E(k) = 0$ . Ensuite, nous procédons à l'occupation des niveaux à des valeurs de  $k$  plus élevées, par exemple,  $k = \left(0,0,\frac{2\pi}{L}\right)$ , jusqu'à ce que tous les électrons soient distribués.

Nous cherchons à déterminer l'énergie occupée la plus élevée lors du peuplement des états. Lorsque le nombre d'électrons à distribuer est considérable, on peut utiliser la même construction géométrique que celle utilisée pour les états vibrationnels (voir Figure III.7). Supposons que nous ayons  $N$  électrons dans notre volume fermé, de sorte que la densité des électrons de conduction soit  $n = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$ . Ces électrons peuvent être positionnés sur les  $N^2$  états ayant l'énergie la plus basse, car chaque état peut accueillir jusqu'à deux électrons. Nous devons remplir tous les états situés dans une sphère de rayon  $n_{max}$  ou, de manière alternative, une sphère de rayon  $k_{max}$  tel que :

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3}\pi n_{max}^3 \quad . \quad (III.7)$$

Ce qui conduit à :  $n_{max} = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (III.8)$

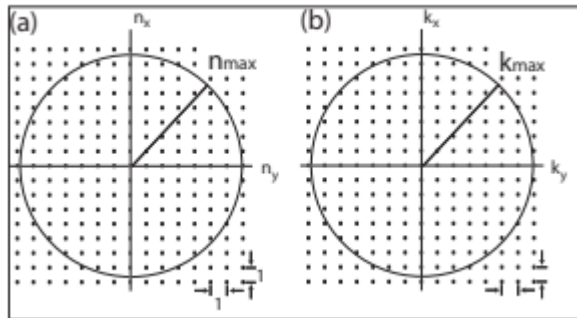


Figure III.7 : (a) Points d'entiers  $(n_x, n_y, n_z)$  qui représentent les états vibrationnels autorisés et (b) les vecteurs d'onde  $(k_x, k_y, k_z)$  correspondant à  $(n_x, n_y, n_z)$ . La Figure illustre une coupe bidimensionnelle pour  $n_z = 0$  ou  $k_z = 0$  et le cercle représente une coupe à travers une sphère pour une certaine valeur la plus élevée de  $n_{max}$  ou  $k_{max}$ , de sorte qu'un total de  $N$  états est inclus.[176]

L'énergie des états d'électrons occupés les plus élevés est donnée par :

$$E_{max} = \frac{k_{max}^2}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{L} n_{max} \right)^2 \quad (III.9)$$

Cette énergie s'appelle l'énergie de Fermi  $E_F$ . Pour la plupart des métaux, il s'agit de quelques électrons-volts. De même,  $k_{max}$  est appelé le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$ . Une expression utile qui découle de (III.9) est la relation entre l'énergie de Fermi  $E_F$  et la densité des électrons de conduction  $n$  :

$$E_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (III.10)$$

L'énergie de Fermi est l'énergie cinétique la plus grande des électrons du solide. Il peut aussi se référer à la différence d'énergie entre les états de particules occupants le niveau d'énergie le plus élevé et celui plus bas dans un système. La vitesse de Fermi  $v_F$  correspondante peut être calculée à partir de  $v_F = \frac{2E_F}{m_e}$ . Le résultat est de l'ordre de  $10^6 \text{ms}^{-1}$ . C'est une valeur très élevée, surtout si l'on garde à l'esprit que tout a été jusqu'à présent calculé pour une température de  $0\text{K}$ .

Nous sommes en mesure de calculer la densité d'états  $g(E)$  dans le cadre du modèle d'électrons libres, ce qui représente le nombre d'états disponibles dans un intervalle d'énergie  $E$  à  $E + dE$ . Cette information est cruciale pour une description précise des systèmes à température finie et pour divers autres contextes. Conformément aux équations (III.9) et (III.10), l'énergie occupée la plus élevée pour  $N$  électrons peut être exprimée comme suit :

$$E(N) = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III.11})$$

Le nombre total d'états  $g(E)$  pour une énergie  $E$  est donnée par :

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \sqrt{8E} \quad (\text{III.12})$$

La représentation graphique de cette densité d'états pour le modèle d'électrons libres est visible à la Figure III.8(a). Jusqu'à présent, notre considération s'est limitée à la température nulle. À toute température finie, les électrons subiront une excitation thermique depuis leur état fondamental. Pour les fermions, la probabilité d'occupation des états est déterminée par la distribution de Fermi-Dirac, notée  $f(E, T)$ :

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} + 1} \quad (\text{III.13})$$

Avec  $\mu$  est le potentiel chimique.

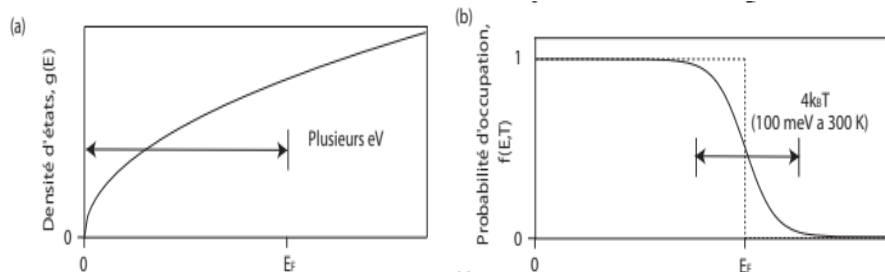


Figure III.8 : (a) Densité d'états pour un gaz d'électrons libres  $g(E)$ . (b) Fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f(E, T)$  à  $T = 0$  (trait pointillé) et à température finie [176].

Pour les métaux, on peut fixer  $\mu = E_F$  et ne pas faire de distinction entre l'énergie de Fermi et le potentiel chimique. À température nulle, c'est exactement vrai, et à température finie, c'est une très bonne approximation. La distribution de Fermi-Dirac est illustrée à la Figure. III.8 (b).

À une température de zéro kelvin, cette distribution est représentée par la ligne en pointillés, prenant la valeur 1 pour les énergies inférieures à  $\mu$  et 0 pour les énergies supérieures à  $\mu$ . Cela signifie que tous les états situés en dessous du potentiel chimique sont occupés, tandis que tous les autres sont vacants, ce qui concorde avec notre discussion précédente sur la manière dont les états sont remplis. À une température finie, la distribution de Fermi-Dirac crée une "zone floue" autour de  $\mu$ , où la probabilité d'occupation n'est plus 1 ou 0, mais plutôt une valeur entre les deux. La zone floue est symétrique autour de  $\mu$  (ou  $E_F$ ), et elle a une largeur d'environ  $4k_B T$ . À température ambiante,  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ , de sorte que la zone floue a une largeur d'environ  $100 \text{ meV}$ .

Enfin, la densité des états d'électrons occupés à une énergie et une température donnée peut être trouvée en multipliant la densité d'états  $g(E)$  par la distribution de Fermi-Dirac  $f(E, T)$ . Cette définition nous donne un moyen de calculer le potentiel chimique à n'importe quelle température car le nombre total d'électrons  $N$  doit être donné par :

$$N = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE \quad (\text{III.14})$$

### III.5.3 Matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs jouent un rôle fondamental dans le domaine de l'électronique moderne. Ces matériaux se situent entre les conducteurs, qui permettent facilement le passage du courant électrique, et les isolants, qui le bloquent. Ce positionnement intermédiaire confère aux semi-conducteurs des propriétés uniques et les rend essentiels à la fabrication de composants électroniques tels que les transistors et les diodes.

La théorie des bandes des solides offre une définition des semi-conducteurs. Les métaux, du fait de leur liaison atomique, présentent des électrons libres, tandis que les isolants utilisent tous leurs électrons de valence pour former des liaisons, créant ainsi une bande de valence séparée de la bande de conduction par une lacune énergétique. Dans le cas des isolants, seuls des porteurs mobiles peuvent être produits en fournissant de l'énergie externe. Les semi-conducteurs, bien que partageant une structure de bande d'énergie similaire à celle des isolants, se distinguent par une bande interdite plus restreinte (généralement inférieure à  $2,5 \text{ eV}$ ). Cela permet à un nombre significatif d'électrons d'être excités thermiquement de la bande de valence à la bande de conduction, même à température ambiante [173,177].

Les semi-conducteurs forment le socle de notre ère numérique, ils sont à la base de la technologie moderne, alimentant nos ordinateurs, smartphones et une gamme étendue d'appareils

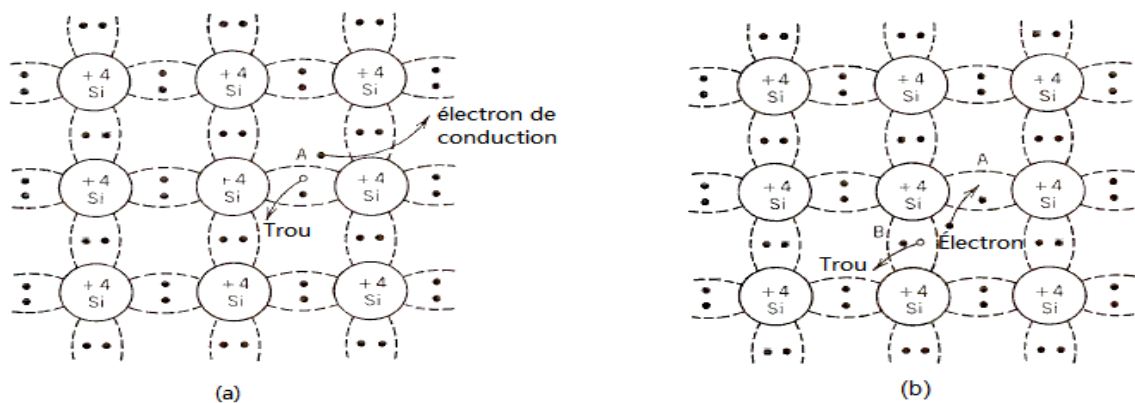
électroniques. Leur capacité à agir comme des interrupteurs contrôlables a révolutionné l'industrie, permettant le traitement de l'information de manière rapide et efficace.

### III.5.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques sont des matériaux semi-conducteurs purs, non dopés, ce qui signifie qu'ils ne contiennent pas d'impuretés intentionnelles pour modifier leurs propriétés. Le silicium (Si) et le germanium (Ge) sont des exemples courants de semi-conducteurs intrinsèques.

Une caractéristique clé des semi-conducteurs intrinsèques est leur structure de bande d'énergie. La bande d'énergie d'un semi-conducteur est divisée en deux parties principales : la bande de valence, où les électrons sont fortement liés aux atomes, et la bande de conduction, où les électrons peuvent se déplacer plus librement. Entre ces deux bandes se trouve une bande interdite, qui représente l'énergie nécessaire pour déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Considérons un cristal pur de Si, qui se cristallise dans un réseau en diamant, chaque atome étant lié à ses quatre voisins les plus proches par des liaisons covalentes. Ces voisins sont tous équidistants de l'atome central et se trouvent aux quatre coins d'un tétraèdre ne contenant aucune impureté et aucun défaut de réseau. Une représentation bidimensionnelle d'un tel cristal est illustrée à la Figure III.9. Ici, les cercles représentent le noyau atomique avec quatre charges positives, et les points représentent les électrons de valence. À  $0^\circ K$ , tous les électrons sont étroitement liés dans les liaisons, et le cristal est un isolant parfait. À des températures plus élevées, les atomes du réseau vibrent autour de leur position d'équilibre[173].



**Figure III.9 : Représentation schématique bidimensionnelle d'un cristal de silicium montrant les noyaux d'atomes et les électrons de valence. (a) Génération thermique d'une paire électron-trou et (b) mouvement d'un trou de l'emplacement A à B[178].**

Les vibrations ont parfois la capacité de transmettre suffisamment d'énergie, libérant ainsi certains électrons liés de leurs liaisons pour qu'ils puissent se déplacer de manière autonome dans la structure cristalline. La Figure III.9 illustre la formation d'un électron libre suite à la rupture d'une liaison covalente en position A. La rupture de la liaison crée un site vacant avec une charge positive nette, laissée sur le noyau atomique. Ce site vacant, agissant comme une particule de charge positive, a une masse équivalente à celle d'un électron et est appelé un trou. Tout comme un électron libre, un trou a la capacité de se déplacer sans contrainte à travers le cristal.

Les mouvements vibratoires des atomes sont parfois capables de transmettre une quantité suffisante d'énergie pour libérer certains électrons de leurs liaisons. Cela se traduit par la création d'un électron libre grâce à la rupture d'une liaison covalente, un phénomène connu sous le nom de génération thermique. En sens inverse, il existe un processus appelé recombinaison, où un électron libre perd son énergie en se liant à une liaison covalente brisée, entraînant la disparition d'une paire électron-trou.

Lorsqu'un cristal semi-conducteur est en équilibre à une température donnée, un certain nombre de liaisons restent toujours rompues. Toute rupture supplémentaire de liaisons au-delà de leur valeur d'équilibre thermique est exactement compensée par le processus inverse de recombinaison.

Un semi-conducteur de cette nature présentera un équilibre entre le nombre de sites vacants et d'électrons libres. On qualifie ce type de semi-conducteur de semi-conducteur intrinsèque, et les trous ainsi que les électrons générés sont désignés comme des porteurs de charge intrinsèques. La quantité totale de trous et d'électrons peut ne pas être significative en soi, mais plutôt la densité de porteurs par unité de volume, exprimée en nombre de porteurs par centimètre cube. Ainsi, pour un semi-conducteur intrinsèque[31].

$$p = n = n_i \quad (III.15)$$

Où  $p$  et  $n$  représentent les concentrations de trous et d'électrons, respectivement, et l'indice  $i$  est utilisé pour indiquer que le semi-conducteur est intrinsèque. La concentration intrinsèque, varie avec la température  $T$  et la nature du semi-conducteurs[178].

### III.5.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques

Le dopage des semi-conducteurs est une technique qui a révolutionné le domaine de l'électronique. Il permet la fabrication de composants électroniques, tels que les transistors éléments de base des circuits intégrés, essentiels et contribue à la miniaturisation et à l'amélioration des

performances des dispositifs électroniques modernes, y compris les ordinateurs, les smartphones et les appareils IoT.

Les concentrations de porteurs dans la plupart des semi-conducteurs intrinsèques sont insuffisantes pour conférer une conductivité significative à température ambiante. Cette situation peut être altérée en introduisant de petites quantités d'impuretés électriquement actives, grâce à un processus appelé dopage. En dopant le semi-conducteur avec des éléments des groupes III et V du tableau périodique, sa conductivité peut être considérablement améliorée. Les atomes dopants influent sur la conductivité en libérant des électrons vers la bande de conduction (BC) ou en acceptant des électrons de la bande de valence (BV), créant ainsi des trous. Ils sont donc respectivement appelés donneurs et accepteurs. Les semi-conducteurs auxquels on ajoute des impuretés sont connus sous le nom de semi-conducteurs dopés ou extrinsèques.

### III.5.3.2.1 Dopage des semi-conducteurs de type N

Supposons qu'une infime quantité d'un élément du groupe V (As, P, Sb) du tableau périodique des éléments chimiques soit introduite dans un cristal de silicium pur. Lors de leur incorporation dans le cristal, ces impuretés occupent des positions du réseau normalement remplies par des atomes de Si. De ce fait, ces dopants sont qualifiés d'impuretés substitutives. La figure III.10 illustre la situation où un atome d'As remplace un atome de Si dans le réseau. Un atome d'As possède cinq électrons de valence, dont quatre établissent des liaisons covalentes avec les atomes de Si. Cependant, le cinquième électron ne peut pas s'intégrer dans la liaison et est lié à l'atome d'impureté par des forces électrostatiques faibles. À 0K, cet électron se déplace autour de l'atome d'impureté de manière similaire à un électron dans un atome d'hydrogène. Par conséquent, nous pouvons appliquer la théorie de Bohr de l'atome d'hydrogène pour calculer le rayon de son orbite à l'état fondamental ( $r_a$ ) et l'énergie d'ionisation ( $E_I$ ) [180]. Toutefois, deux ajustements sont nécessaires. Tout d'abord, la masse effective de l'électron ( $m_e^*$ ) doit être utilisée à la place de la masse de l'électron libre ( $m_0$ ). Deuxièmement, la permittivité des semi-conducteurs ( $\epsilon_S$ ) doit remplacer la permittivité de l'espace libre ( $\epsilon_0$ ). Ainsi, nous pouvons écrire :

$$r_0 = 0.53 \left( \frac{\epsilon_S}{\epsilon_0} \right) \left( \frac{m_0}{m_e^*} \right) \quad (\text{III.16})$$

$$E_I = 13.6 \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right) \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_S} \right)^2 eV \quad (\text{III.17})$$

Où  $0,53A^\circ$  est le rayon de Bohr de l'état fondamental et  $13,6eV$  est l'énergie d'ionisation de l'électron dans l'atome d'hydrogène. Pour le germanium,  $m_e^* \approx 0.5m_0$ , et  $\epsilon_S = 16\epsilon_0$ , En substituant ces valeurs dans les équations (III.14) et (III.15), on obtient un rayon

d'état fondamental d'environ  $16$  plus grand que le rayon de Bohr et une énergie d'ionisation de  $0,026\text{eV}$ . Pour le silicium, les valeurs correspondantes sont respectivement de  $6,3$  et  $0,1\text{eV}$ . D'après la discussion ci-dessus, il est clair qu'une très petite énergie est nécessaire pour ioniser l'électron supplémentaire attaché à l'atome d'impureté. La magnitude de l'énergie thermique  $k\frac{T}{q}$  à  $290\text{K}$  est de  $0,025\text{eV}$ , ce qui est comparable à l'énergie d'ionisation des électrons [179].

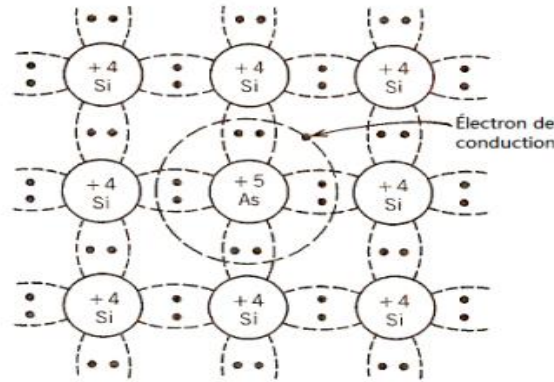


Figure III.10 : Un atome donneur dans un cristal de silicium [173].

Ainsi, à des températures normales, les mouvements thermiques des atomes du réseau transféreront suffisamment d'énergie pour libérer l'électron, le transformant ainsi en un électron de conduction. L'atome d'impureté laissé derrière deviendra un ion positif, maintenu par des liaisons covalentes avec les atomes voisins. Si un électron en mouvement libre est attiré vers l'ion en raison de l'attraction électrostatique, les vibrations thermiques du réseau libéreront à nouveau l'électron. L'atome d'impureté qui fournit un électron libre au cristal est qualifié d'atome donneur. Considérons à présent un grand nombre d'atomes donneurs dispersés aléatoirement dans le semi-conducteur. À une température suffisamment élevée, chaque atome de donneur contribue à libérer un électron de conduction dans le cristal. Par conséquent, la concentration d'électrons dans le semi-conducteur dépasse celle des trous, et devient supérieure à la concentration de ces derniers. On qualifie un tel semi-conducteur de semi-conducteur de type  $n$ . Dans ce type de semi-conducteur, les électrons sont prédominants et sont désignés comme les porteurs majoritaires, tandis que les trous, présents en minorité, sont les porteurs minoritaires.

Une augmentation de la concentration d'électrons au-dessus de  $n_i$  fait baisser la concentration de trous au-dessous de  $n_t$ . Cela se produit à cause du processus de recombinaison des paires électron-trou. Le taux de recombinaison  $R$  est proportionnel aux concentrations d'électrons et de trous ( $n$  et  $p$ ), et peut être écrit sous la forme  $R = \alpha_r pn$ , où  $\alpha_r$  est une constante de proportionnalité. Pour

un semi-conducteur intrinsèque en équilibre thermique,  $p = n = n_i$  et  $R = \alpha_r p n_t^2$  [173]. Puisque ce taux doit être équilibré par le taux de génération thermique  $G_{th}$ , on a :

$$R = G_{th} = \alpha_r n_i^2 \quad (\text{III.18})$$

À une température spécifique, il est observé que  $G_{th}$  ne dépend pas du dopage du semi-conducteur, à condition que la concentration en dopant demeure faible, c'est-à-dire inférieure à 1 atome de dopant pour  $10^6$  atomes. En envisageant un cristal avec les concentrations d'équilibre  $n_0$  et  $p_0$ , où l'indice 0 est utilisé pour signifier l'équilibre thermique. Pour ce cristal,  $R = \alpha_r p_0 n_0 = G_{th}$ . Par conséquent, si  $n$  est augmenté au-dessus de  $n_0$  par le dopage du semi-conducteur,  $p_0$  doit être réduit pour maintenir  $p_0 n_0 = n_i^2$ . Le processus physique est le suivant : les atomes donneurs fournissent des électrons supplémentaires au cristal. Certains de ces électrons retournent dans les liaisons rompues, entraînant ainsi une diminution de la concentration de trous en dessous de  $n_i$  [180].

### III.5.3.2.2 Dopage des semi-conducteurs de type P

Un atome de groupe III B, Al, In ou Ga a la capacité de remplacer un atome de silicium ou de germanium dans le réseau cristallin. Toutefois, il possède seulement trois électrons de valence. Ces électrons satisfont trois liaisons covalentes, laissant une liaison vacante qui peut accueillir un électron provenant de l'atome voisin, créant ainsi un trou dans le cristal. Cette situation est représentée dans la figure (III.11.a), où un atome d'Al remplace un atome de silicium dans le réseau.

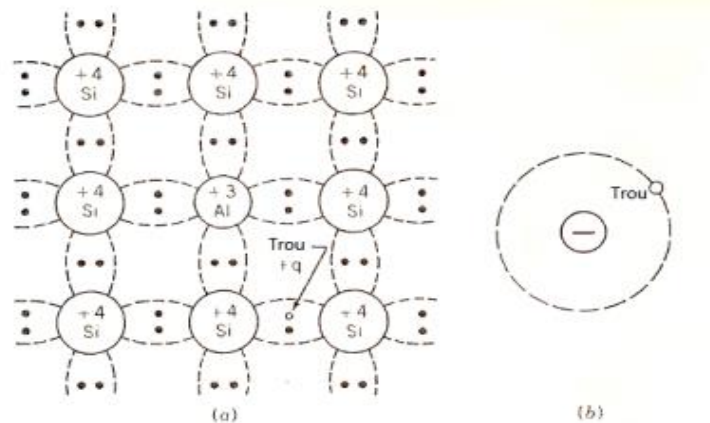


Figure III.11: (a) Un atome accepteur dans un cristal de silicium et (b) le mouvement des trous autour de l'atome accepteur chargé négativement [173].

Lorsque cela se produit, un excès de charge négative demeure sur l'atome d'Al. Le trou est attiré vers cette charge négative et se déplace autour d'elle sur une orbite de type Bohr, comme illustré dans la figure III.11b. À 0K, le trou reste lié à l'atome d'impureté, mais il se libère à des températures plus élevées, après quoi il se déplace librement dans le cristal. L'énergie de liaison du

trou peut être calculée à partir de l'équation (III.15) en remplaçant  $m_e^*$  par la masse effective du trou  $m_h^*$ . La valeur calculée est en assez bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement pour Ge, mais seulement un ordre de grandeur d'accord est observé dans le cas du Si [173]. Un atome d'impureté qui contribue à la formation d'un trou est qualifié d'atome accepteur, car il accepte un électron de liaison covalente. Lorsqu'un certain nombre d'atomes accepteurs sont ajoutés au semi-conducteur, la plupart de ces atomes s'ionisent à température ambiante, contribuant ainsi à un trou par atome d'impureté. Le cristal résultant a un excès de trous par rapport aux électrons et est appelé un semi-conducteur de type p. Comme l'atome donneur, l'atome accepteur ionisé reste immobile dans un champ électrique.

Dans un cristal semi-conducteur dopé simultanément par des donneurs et des accepteurs, les électrons supplémentaires liés aux atomes donneurs comblent les liaisons incomplètes des atomes accepteurs, éliminant ainsi tout excédent d'électrons ou de trous. Ce phénomène est appelé compensation. Si le nombre de donneurs excède celui des accepteurs, le semi-conducteur prend la nature du type *n*, et inversement pour un semi-conducteur de type *p*. Lorsque le nombre d'impuretés donneurs et accepteurs est égal, le matériau est considéré comme totalement compensé. Les concentrations d'électrons et de trous sont alors égales, bien que de nombreuses propriétés, telles que la résistivité, diffèrent de celles du cristal intrinsèque.

### III.5.4 Dopage des semi-conducteurs composés

Les semi-conducteurs composés sont constitués de plus d'un type d'atome. Ainsi, le rôle d'une impureté dans ces semi-conducteurs dépend largement du type d'atome qu'elle remplace. Dans les semi-conducteurs III-V, les éléments du groupe II remplacent les atomes trivalents et jouent le rôle d'accepteurs. Les atomes du groupe VI, qui remplacent les atomes pentavalents, sont les donneurs les plus significatifs. Les atomes du groupe IV, appelés impuretés amphotères, agissent comme des donneurs lorsqu'ils occupent les sites occupés par les éléments du groupe III, et comme des accepteurs lorsqu'ils remplacent les atomes pentavalents V [173,177].

Dans certains semi-conducteurs composés comme le *GaP*, il a été observé que même les atomes isovalents (ceux qui ont le même nombre d'électrons de valence) agissent comme donneurs et accepteurs. Par exemple, l'azote (*N*) est un accepteur isovalent dans le *GaP*. L'électronégativité d'un atome *N* est supérieure à celle de l'atome *P*. Lorsque l'atome *N* remplace le *P* dans le *GaP*, il devient chargé négativement en attirant un électron supplémentaire vers lui. Le champ électrostatique de cette charge négative peut lier de manière lâche un trou qui ne se libère qu'à haute température. De même, un atome isovalent beaucoup moins électronégatif, comme *Bi*, substitué à *P* dans *GaP* agit comme un donneur. Dans un semi-conducteur III-V (tel que *GaAs*), la présence

d'un atome de *Ga* sur un site *As* (ou vice versa) créerait un défaut électriquement actif. Toutefois, dans les composés à liaison covalente, pas plus d'un atome sur 109 atomes n'est situé sur le mauvais sous-réseau, et l'effet de ce type de défaut n'est pas très significatif. Dans les semi-conducteurs II-VI, les éléments du groupe II remplacent les éléments du groupe II et agissent comme des donneurs. Les éléments du groupe VII (*Cl, Br, I*) agissent également comme des donneurs en remplaçant les éléments du groupe VI. De même, un semi-conducteur de type *p* peut être obtenu en le dopant soit avec des éléments du groupe I soit avec des éléments du groupe V. Les semi-conducteurs qui peuvent être faits à la fois de type *p* et de type *n* sont dits ambipolaires. Les semi-conducteurs élémentaires (*Ge* et *Si*) et la plupart des composés III-V sont ambipolaires. Les semi-conducteurs I-VI qui ont une plus grande contribution ionique dans la liaison ont tendance à être unipolaires. Certains d'entre eux ne se trouvent que dans les semi-conducteurs de type *n* tandis que d'autres ne sont que de type *p*. Le mécanisme à l'origine de ce comportement est connu sous le nom d'autocompensation [180].

### III.6 Semi-métaux

À côté des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs, il existe un quatrième type de matériau appelé semi-métal. Un semi-métal est un métal dont les valeurs d'énergie se chevauchent légèrement entre le MBV et les MBC [181]. Cependant, le MBC est typiquement situé dans une partie différente de l'espace des moments (à un *k*-vecteur différent) que le MBV. En d'autres termes, on pourrait décrire un semi-métal comme un semi-conducteur présentant une bande interdite indirecte négative (Figure III.12).

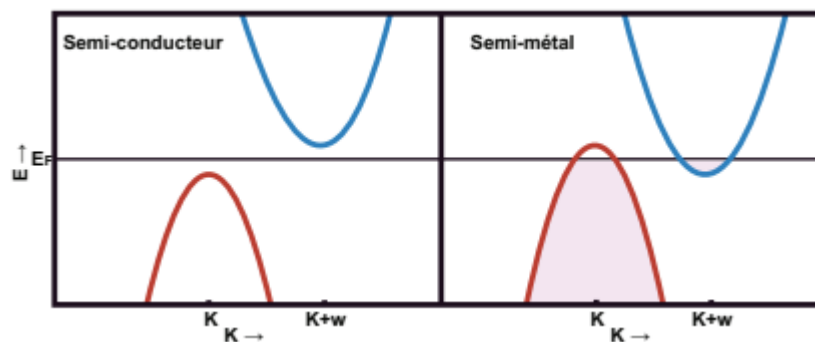


Figure III.12 : Illustration d'une structure de bande d'un semi-métal. [181]

À la différence d'un métal conventionnel, les semi-métaux présentent des porteurs de charges des deux types, à savoir des trous et des électrons, mais en général, en nombre inférieur à celui d'un métal classique. Par conséquent, les électrons, qui auraient occupé la bande de valence en l'absence de chevauchement énergétique, se retrouvent déversés dans la bande de conduction. Cela conduit à

une équivalence en nombre d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence. Pour les métaux normaux et les semi-métaux, la conductivité augmente à mesure que la température est abaissée (tandis que dans les semi-conducteurs, la conductivité diminue lorsque la température est abaissée). Les éléments du groupe V, l'Arsenic (*As*), l'Antimoine (*Sb*) et le Bismuth (*Bi*) sont les exemples classiques de semi-métaux. Ils ont cinq électrons de valence par atome, par exemple, *As* a ( $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ ), donc s'il y avait un atome par maille primitive, le matériau serait un métal. Cependant, il y a deux atomes ou dix électrons de valence par maille primitive. Avec ces dix électrons de valence, le cristal pourrait être un isolant mais il y a un petit chevauchement des valeurs d'énergie entre les cinquièmes et sixièmes bandes, résultant en un comportement semi-métallique. Outre de faibles concentrations de porteurs, ces semi-métaux ont de petites masses effectives, des susceptibilités diamagnétiques élevées, et des constantes diélectriques élevées. Tout comme les semi-conducteurs, les semi-métaux peuvent être dopés avec des impuretés appropriées pour ajuster le nombre d'électrons et de trous. De plus, les propriétés électroniques de ces matériaux réagissent de manière significative à la pression. Cette sensibilité découle de la modification des distances internucléaires sous pression, entraînant ainsi des altérations substantielles du chevauchement des bandes. Ces variations peuvent induire des changements significatifs dans les concentrations de porteurs de charge.

Le graphite est un autre semi-métal bien connu[181] avec une densité de porteurs d'électrons (trous) de  $\approx 3 \times \frac{10^{18}}{cm^3}$ . Où, sa structure est un ensemble de couches de carbone lié de manière covalente dans un arrangement hexagonal. La liaison des atomes entre les plans est très faible. Entre les plans, la distance C-C est environ 2.4 fois plus grande que celle des plans (ce qui permet à un plan de "glisser" facilement par rapport à ses voisins, en tenant compte des propriétés lubrifiantes du graphite. Il y a quatre atomes C par maille élémentaire primitive, donc le cristal pourrait être un isolant, mais c'est un semi-métal.

Si on dope fortement un semi-conducteur avec des donneurs de manière à placer l'énergie de Fermi en permanence dans la bande de conduction, il adopte un comportement similaire à celui d'un semi-métal. Alternativement, en le dopant avec des accepteurs, l'énergie de Fermi pourrait se situer dans la bande de valence. Cependant, dans ce scénario, le nombre d'électrons n'est pas équivalent au nombre de trous. C'est pourquoi ce type de matériau est parfois désigné comme un semi-métal extrinsèque, contrairement à ceux mentionnés précédemment, tels que l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et le graphite, qui sont appelés semi-métaux intrinsèques.

## CHAPITRE IV : Contributions aux propriétés structurales électriques et magnétiques de $Mg_{1-x}(TM)_xTe$ .

### 1. Contribution I:

#### DFT Investigations on Structural Stability and Ferromagnetism in V-Doped MgTe for Spintronic Applications

[M. Laghrissi](#), [T. El-Achari](#), [F. Goumrhar](#), [N. Mediane](#), [L. B. Drissi](#) & [R. AhlLaamara](#)

[Integrated Ferroelectrics](#). An International Journal Volume 231, 2023 Pages 78-88

Received 16 May 2022, Accepted 20 Oct 2022, Published online: 29 Dec 2022

<https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2143203>

The screenshot shows the article page for "DFT Investigations on Structural Stability and Ferromagnetism in V-Doped MgTe for Spintronic Applications" on the Integrated Ferroelectrics website. The page includes the journal logo, search bar, and navigation links. The article title is prominently displayed, followed by the authors' names: M. Laghrissi, T. El-Achari, F. Goumrhar, N. Mediane, L. B. Drissi, and R. AhlLaamara. The abstract is visible, starting with "Based on the first-principle calculations using the KKR-CPA method with the generalized gradient approximation GGA, we study the doping effect of the transition element Vanadium on the structural, electronic and magnetic properties of Magnesium Telluride MgTe." The page also features a "Related Research" section with a link to "Phase stability and electronic behavior of MgS, MgSe and MgTe compounds".

### 1.1 Résumé de la contribution I

En nous basant sur des calculs de premier principe utilisant la méthode KKR-CPA avec l'approximation du gradient généralisé GGA, nous étudions l'effet de dopage de l'élément de transition Vanadium sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du Tellurure de Magnésium  $MgTe$ . Les calculs montrent que le  $MgTe$  pur est un semi-conducteur intrinsèque non magnétique avec une bande interdite d'énergie directe de  $1,75eV$ . L'introduction d'impuretés de Vanadium rend le composé dopé demi-métallique avec une polarisation de spin égale environ à 100% au niveau de Fermi. De plus, la phase ferromagnétique est la plus stable pour une concentration  $x \geq 11\%$ . L'interaction d'échange double est le mécanisme responsable du magnétisme dans le  $MgTe$ . Le moment magnétique total du système dopé varie de  $0,354\mu_B$  à  $0,712\mu_B$  pour des concentrations de 12% à 25% respectivement, tandis que la température critique augmente de  $124K$  à  $700K$  pour les mêmes

valeurs de concentration. Par conséquent, le matériau  $Mg_{1-x}V_xTe$  peut être adapté aux applications spintroniques.

**Mots-clés :** Demi-métaux ferromagnétiques ; Semi-conducteurs dopés ; Température de Curie ; Méthode KKR-CPAPBE ; DMS ; Composé  $MgTe$ .

## 1.2. Contenu de la contribution I

### DFT investigations on structural stability and ferromagnetism in V-doped MgTe for spintronic applications

M. Laghrissi<sup>1</sup>, T. El-Achari<sup>1,2</sup>, F. Goumrhar<sup>1,2,3</sup>, N. Mediane<sup>1</sup>, L.B. Drissi<sup>1,2</sup>,

R. Ahl Laamara<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LPHE-Modeling and Simulations, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco

<sup>2</sup>Centre of Physics and Mathematics, CPM-Morocco, Mohammed V University in Rabat, Morocco

<sup>3</sup>Higher School of Education and Training of El Jadida (ESEF), Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

<sup>4</sup>Laboratoire des Sciences de l'Ingenieur pour l'Energie, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida (ENSA-J), BP 1166, EL Jadida Plateau, 24002, Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco.

#### Abstract

Based on the first-principle calculations using the KKR-CPA method with the generalized gradient approximation GGA, we study the doping effect of the transition element Vanadium on the structural, electronic and magnetic properties of Magnesium Telluride MgTe. The calculations show that pure MgTe is an intrinsic non-magnetic semiconductor with a direct energy bandgap of  $1.75\text{eV}$ . The introduction of Vanadium impurities renders the doped compound half-metallic with a spin polarization equal to 100% at the Fermi level. Furthermore, the ferromagnetic phase is the most stable one for a concentration  $x \geq 11\%$ . The double exchange interaction is the mechanism responsible for magnetism in MgTe. The total magnetic moment of the doped system varies from

$0.354\mu_B$  to  $0.712\mu_B$  for concentrations of 12% to 25% respectively, while the critical temperature increases from 124K to 700K for the same concentration values. Therefore,  $Mg_{1-x}V_xTe$  material can be suitable for spintronic applications.

**Keywords:** Ferromagnetic Half-Metals; Doped semiconductors; Curie Temperature; KKR-CPAPBE method; DMS; MgTe compound.

\*Corresponding author. E-mail address: [faycal.goumrhar@gmail.com](mailto:faycal.goumrhar@gmail.com)

+corresponding author. E-mail address: [ahllaamara@gmail.com](mailto:ahllaamara@gmail.com)

## 1. Introduction

Spintronics is a promising area of great scientific interest, where manipulating the spin and the electric charge concomitantly leads to the development of a wide variety new materials in latest decades [1,3]. Spintronics applications are manifested in several sectors of physics, they affect in particular: magnetic sensors based on "spin valves" [4], non-volatile magnetic random-access memories (MRAM) [5], giant magnetoresistance (GMR) [6], magnetic tunnel junctions (MTJ), tunnel magnetoresistance effect (TMR) [7,8] and spin-transfer torque (STT) [9,10]. Among the materials used in spintronics, one can cite, Heusler Alloys ( $Co_2MnAl$ ) and Half-Heusler Alloys (NiMnSb) [11, 12], Perovskites ( $GdCrO_3$ ) [13], Diluted Magnetic Oxides  $DMO(TiO_2, ZnO, CeO_2 \dots)$  [14,15] and Diluted Magnetic Semiconductors (GaN, GeC, ZrC...) [16,18], etc.

DMSs are conventional semiconductors (III-V, II-VI, II-IV, and IV-VI) doped with rare earth elements,  $d^0$  phosphors or transition metals (TM), the reason why new phenomena emerge due to these substitutions, changing the thermal, electronic and magnetic properties of the whole system [19, 20]. These changes have led the DMSs to find their way to the industry where they are used in several fields such as optoelectronics [21,23], hetero-junctions [24], thermoelectrics [25,26], solar cells [27], and they have been integrated successfully in embedded systems in order to conceive spintronic devices [28,29]. DMS also possess some distinctive properties where they can show a 100% polarization at the Fermi level ( $E_F$ ) just for one spin direction, this property is known as Half-metallicity [30,31] where the whole system can act as a conductor following one spin channel and insulator following the opposite spin channel. DMSs can as well possess a high Curie temperature above room temperature due to carrier induced ferromagnetic or the magnetic cation concentrations and holes density as reported in [32, 33]. These two properties can allow us to fabricate devices that can simultaneously combine logic and information processing by exploiting the semi-conductivity of a spin chain on one side, and information storage on the other side, instead of using separate devices. The significant property of magnetism in DMSs comes from the competition between the ferromagnetic double exchange interaction and/or the anti-ferromagnetic super-exchange interaction [34].

Magnesium telluride (MgTe) is a II-VI semiconductor that can exist in four crystalline phases as Zinc-blende (ZB), Rocksalt (RS), Wurtzite (WZ), and Nickel Arsenide (NiAs) [35

36]. This semiconductor possesses some interesting properties and it can be used successfully in various domains.  $MgTe$  is characterized by a wide and direct energy gap, which makes it a good candidate for optoelectronic devices [37]. Additionally,  $MgTe$  is used for high-speed optic fiber communication networks [38,39], for light-emitting diodes, photovoltaic cells, and photodetectors [40], and for photorefractive devices [41]. Theoretically, based on ab-initio calculations, numerous studies have been carried out in order to understand the effect of doping  $MgTe$  on the electronic, structural, magnetic [42,46], optical [47], and thermal conductivity [48] properties, etc.

In this work, based on first-principal calculations, we have studied the impact of introducing Vanadium impurities on the structural, electronic, magnetic properties in  $MgTe$ . This manuscript will be organized as follows: the second part will be devoted to a detailed presentation of the calculation method and the used crystal structure. The third part will focus on the results and discussions of the results and the electronic, magnetic, and half-metallic properties of the  $Mg_{1-x}V_xTe$  compounds. Finally, we will finish with a conclusion in the fourth part.

## 2. Calculation method and crystal structure.

In this research, with the aim of understanding the effect of the doping of  $MgTe$  by Vanadium on the electronic and magnetic properties of the whole system, we have performed first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) using the Korriga-Kohn-Rostoker (KKR) approach in combination with the coherent potential approximation (CPA) [49, 50]. The exchange correlation potential is chosen to be the Generalized Gradient Approximations (GGA) based on the parameterizations of Perdew Burke Ernzerhof (PBE) [51], while the relativistic effects are considered using the scalar relativistic approximation (SRA) for the valence electrons, and the form of the atom's potential is approximated by a Muffin-tin shape, and finally the higher we have employed  $300K$ -points to be used in the irreducible part of the first Brillouin zone. The approaches mentioned above are exploited as implemented in MACHIKANNEYAMA2002 package created by professor H. Akai from Osaka University, Japan [52].

The crystal structure used in this study is Zinc-Blende ( $ZB$ ) which the space group according to Hermann-Mauguin is  $F\bar{4}3m$  (216) as shown in Figure. 1(a). The bonding type between  $Mg$  and  $Te$  is covalent ( $\Delta\chi = 0.9$ ) based on the Pauling rule, which mentions that every electronegativity difference greater than 0.5 is covalent. Throughout the following calculations, we have fixed the crystal lattice parameter at a value of  $6.19\text{\AA}$  which results from an optimization method as shown in 1 (b), this value is approximately close to the theoretical and experimental values reported in other researches, taking into account the errors due to the chosen calculation method [53-55].

The positions of the  $Mg$  and  $Te$  atoms in the crystal structure are respectively located at  $(0,0,0)$  and  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . In order to improve the quality of our calculations, we have added empty spheres (ES) with  $Z = 0$  at the inter-sites to represent defects in the crystal (see Figure.

1(a). The electronic configurations of the valence shells are  $3s^2$  for  $Mg$  ( $Z = 12$ ),  $5s^24d^{10}5p^4$  for  $Te$  ( $Z = 52$ ) and  $4s^23d^3$  for the dopant  $V$  ( $Z = 23$ )

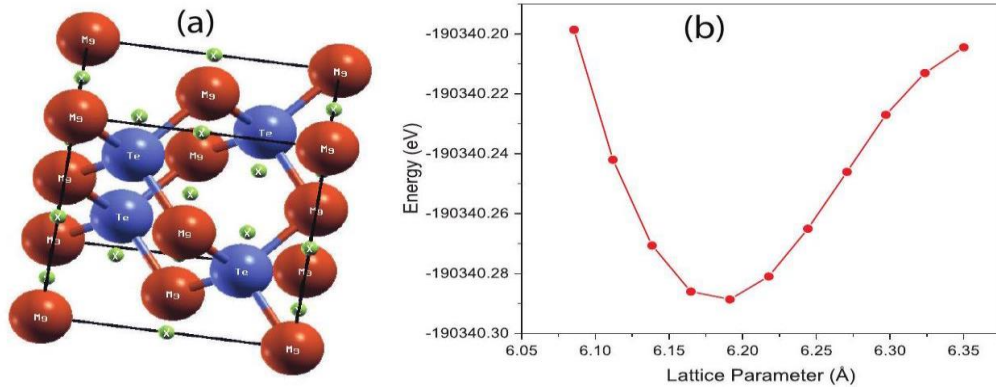


Figure 1 : (a) The unit cell of  $MgTe$  with  $Mg$  atoms in brown color,  $Te$  atoms are in blue color, while the empty spheres are presented by green color. (b) Optimization of the parameter lattice of  $MgTe$  a min=6.19"Å"

### 3. Results and discussion

This section is dedicated to analyze and discuss the results of the structural, electronic and magnetic properties obtained after the doping of  $MgTe$  with Vanadium, where we are concerned to explore the behavior of the compound. First, we found according to Figures. 2(a) and 2(b) that pure  $MgTe$  is a p-type direct semiconductor with gap energy of  $1.75eV$  where both to highest valence band, and lowest conduction band are located at  $\Gamma$ -Point as we can see from the electronic band structure (Fig.2(b)), these results are in agreement with those mentioned in several scientific papers (Ref. [53,54]). This bandgap value is equivalent to a wavelength of  $830nm$  following the relation  $E_G(eV)\lambda(\mu m) = 1.24$ , this value is slightly greater than the visible spectrum, and it is located exactly in the near-infrared region, which makes  $MgTe$  a good absorber of the visible and near-infrared spectra and which asserts this material as a good candidate in the optoelectronics applications. We should also mention that the difference of band gap between the experimental values and the one found in this research is due to the discontinuity of the exchange-correlation functional used in this paper.

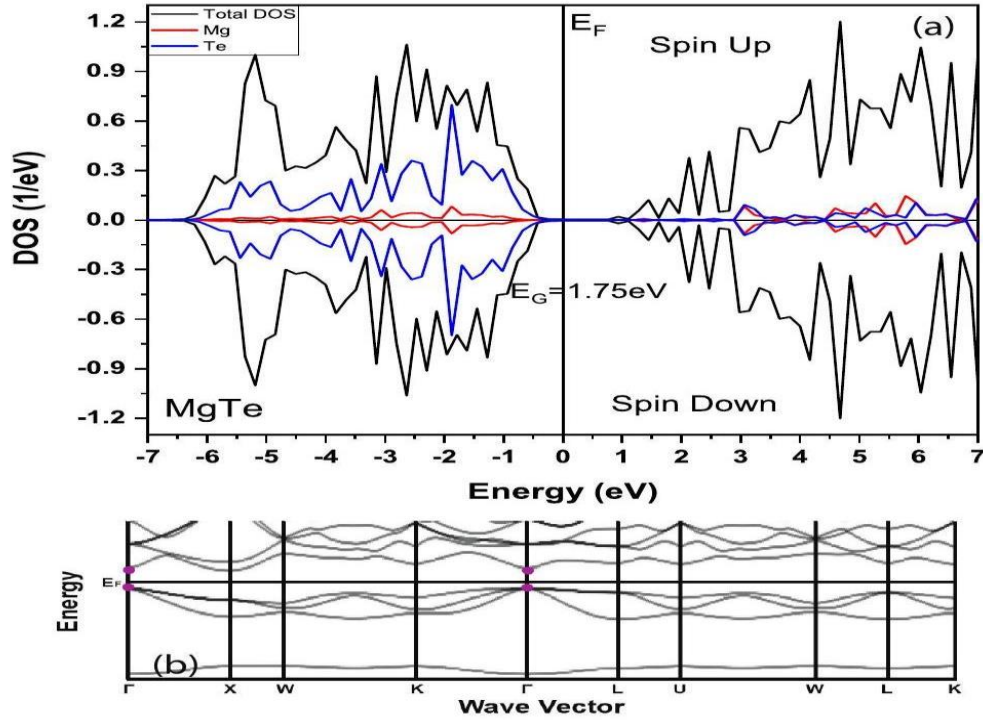


Figure 2: (a) Total and partial density of states of  $MgTe$ , the Fermi level  $E_F$  is on the energy zero axis. The energy gap  $E_G$  is equal to  $1.75eV$ . (b) Band structure of  $MgTe$

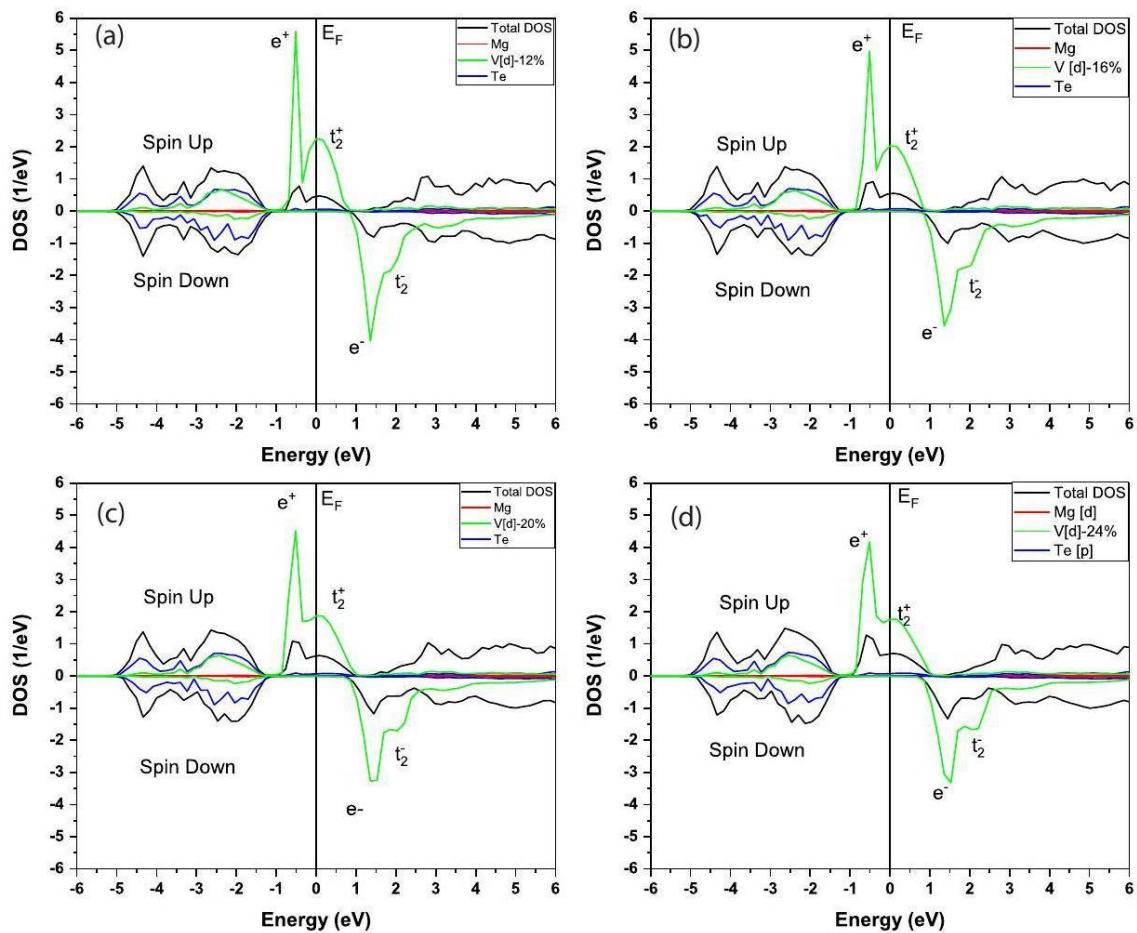
Figure. 2(a) displays also the total and partial DOSs of Magnesium and Tellurium elements. In the filled valence band that spans between  $-6.5eV$  and  $-0.5eV$ , we notice a complete dominance of the Tellurium's DOS, while in the empty conduction band that appears starting from  $1eV$ , there is an alternate dominance between Tellurium and Magnesium DOSs. From this figure we can also identify a symmetry between the up spin and the down spin DOSs, which states that  $MgTe$  is non-magnetic with a total moment of zero, as expected. The Formation energy of this compound is computed using the following relation [56]:

$$E_{For} = E_{MgTe} - [E_{Mg} + E_{Te}]$$

in order to study the stability of the system, where  $E_{MgTe}$ ,  $E_{Mg}$  and,  $E_{Te}$  are respectively the total energies of the bulk cubic phases of  $MgTe$ ,  $Mg$  and  $Te$  found in the calculations. Therefore, the energy of formation is found to be equal to  $-5.97eV$ , that means that our system is stable since the formation energy is negative.

Meanwhile, the system become magnetic just after the introduction of Vanadium impurity in good agreement with previous works investigating vanadium doped  $CdTe$  and  $(V, Ti)$  co-doping  $zbAlAs$  57, 58. As we can distinguish from Figures. 3(a), 3(b), 3(c) and 3(d), the symmetry between the up and down states is broken, and a part from the bottom conduction band of the up spin states is shifted to the Fermi level, where we can observe a 100% polarization at this level, this behavior is known as half-metallic, and it's coming from the partially filled 3d-states of Vanadium. Half-metals are a special class of materials that are conductors of up spins and insulators of down spins as the case of the investigated system. Figures. 3(a), 3(b), 3(c) and 3(d) exhibit the Total DOSs and partial DOSs around the Fermi Level for  $MgTe$  doped

$V(Mg_{1-x}V_xTe)$  for the concentrations  $x = 12\%, 16\%, 20\%$ , and  $24\%$ , from these figures and Figure 4 we observe a decrease and an expansion of the Vanadium 3d-orbitals. This means that the responsible mechanism of magnetism is the double exchange mechanism that occurs due to hybridization between the d-orbitals of Vanadium and the orbitals of Tellurium. Double exchange is a short-range interaction that takes place using nonmagnetic atoms ( $Te$ ) as intermediates. It is already known that the d-orbitals of transition metals are localized and do not contribute in charges transfer of the system, this is what explains the narrow region of Vanadium in figure 4 the decrease and expansion of this region mean that the d-electrons of Vanadium contribute in the charge transfer after being hybridized with p-orbitals of the  $Te$  ions and become more and more delocalized as long as we increase the impurities concentration.



**Figure 3 : Total and Partial DOSs of  $Mg_{1-x}V_xTe$  compound ( $x=12,16,20$ , and  $24\%$ )**

When the d-orbitals are introduced into an electric field the degeneracies of these d-electrons are broken allowed energy levels to be lifted the effect is known as the crystal field, and it justifies the separation of the atomic energy level of  $V$  into distinct sublevels of energies as we can notice from Figures. 3(a), 3(b), 3(c) and 3(d). Our compound crystallizes in Zinc-blend phase and exhibits a tetrahedral configuration for which each  $Mg$  atom is surrounded by four  $Te$  atoms and vice versa.

Thus, when the  $V(4s^23d^3)$  atoms, that contains five valence electrons, replace the  $Mg$  cations they lose 2 electrons and they become then  $V^{2+(3d^3)}$ , this  $3d^3$  orbital is divided on its turn to two suborbitals, a doubly degenerate low-energy  $e^\pm$  orbitals, and a triply degenerate high-energy  $t_2^\pm$  orbitals the  $e^+$  orbital contain 2 electrons of the  $3d^3$  and it's then totally occupied and located completely in the valence band, while  $t_2^+$  orbital contain the remaining electron as a consequence this orbital is partially occupied and we need two more electrons to fill it. This fact is explained by the part located on the Fermi level which is the origin of the half-metallicity in the system,  $e^-$ , and  $t_2^-$  orbitals are empty as we remark that they are present at the conduction band.

The strength of the splitting of the two sub-orbitals  $e^+$ , and  $t_2^+$  due to the crystal field is shown in the two first columns of Table. 1, where  $\Delta_{CR} = E(e^\pm) - E(t_2^\pm)$  is the necessary energy for an electron to hop from the sub-orbital  $e$  to the sub-orbital  $t_2$  by maintaining its spin direction, while the exchange splitting is  $\Delta_{EX} = E(e^\pm) - E(e^\mp)$  is the necessary energy for an electron to switch its spin direction and goes from the sub-orbital  $e^+$  to the the sub-orbital  $e^-$  or vice-versa.

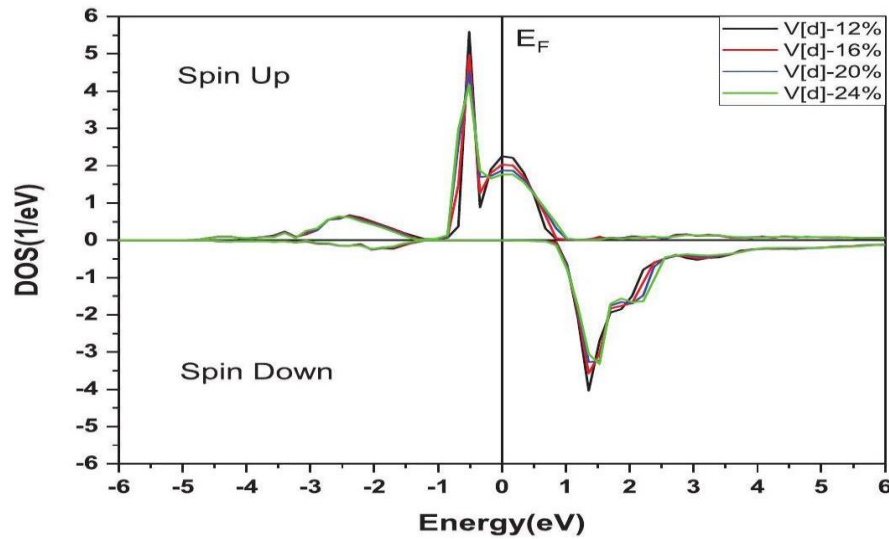


Figure 4 : Partial DOS comparing of d-orbitals of V in term of the concentrations.

To evaluate the changes of the lattice parameter due to doping we have Vegard's law which is an empirical relation that states that the lattice parameter of the doped system is linearly related to the percentage of its components following the equation:

$$a_{Mg_{(1-x)}V_xTe} = (1 - x) \cdot a_{MgTe} + x \cdot a_{VTe}$$

where we have employed the equilibrium parameter lattice of  $MgTe$ , and the lattice parameter of  $VTe$  obtained from [59, 60] where  $a_{VTe} = 6.27 \text{ \AA}$ . From the third column Table. 1, we notice that the lattice parameter of  $Mg_{(1-x)}V_xTe$  increase while we increase Vanadium concentrations, these results are expected since the radius of Vanadium is bigger than that of the Magnesium.

Concentrations %	$\Delta_{EX}(eV)$	$\Delta_{CR}(eV)$	$a_{Mg_{(1-x)}V_xTe}(\text{\AA})$	$E_{For}(eV)$	$M^{Total}(\mu_B)$	$M^{Mg}(\mu_B)$	$M^V(\mu_B)$	$M^{Te}(\mu_B)$
12	1.54	3.33	6.200	-5.83	0.35	0.0053	2.6010	-0.0237
16	1.39	2.96	6.203	-5.73	0.47	0.0069	2.6015	-0.0304
20	1.24	2.64	6.206	-5.63	0.59	0.0084	2.6005	-0.0363

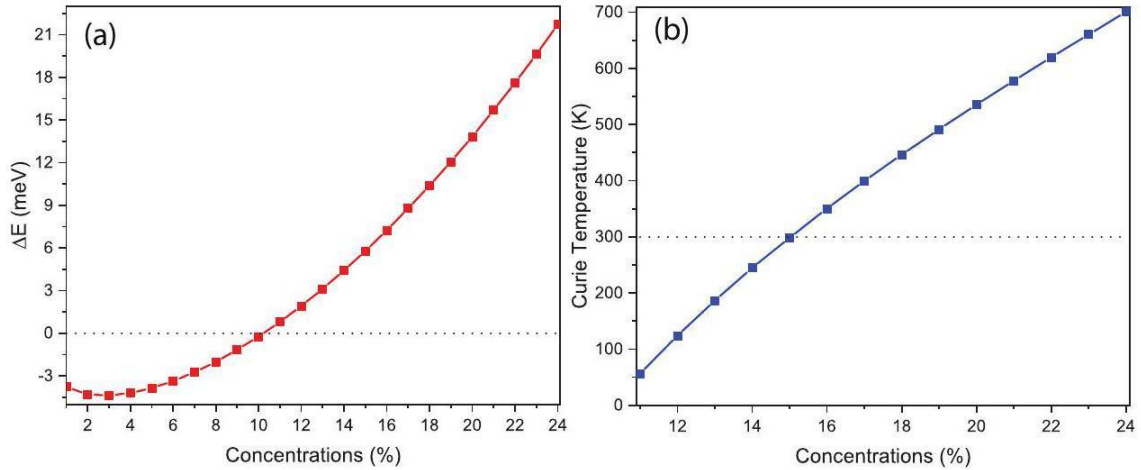
**Table 1: Exchange splitting, Crystal field, Lattice Parameters, Formation Energies, Total and Partial moments for and Cr-doped MgTe as a function of the V concentrations.**

The  $Mg_{(1-x)}V_xTe$  still remains stable after introducing the Vanadium impurities, this is displayed in the fourth column Table. 1, where we notice negative values for the formation energies of  $x = 12\%$ ,  $16\%$ ,  $20\%$ , and  $25\%$ , which are computed by using the equation [56] :

$$E_{For} = E_{Mg_{1-x}V_xTe} - [(1-x) \cdot E_{Mg} + x \cdot E_V + E_{Te}]$$

As we can see from Table 1 the total moment of the whole system increase as we increase the concentration doping and goes from  $0.35\mu_B$  for  $12\%$  to  $0.71\mu_B$  for  $24\%$ . From Table. 1] we can also notice that the partial moment of Vanadium  $\sim 2.60\mu_B$  is bigger than the sum of the partial moments of  $Mg$  and Te which means that the Vanadium is the origin of the magnetism in our system as expected.

The stabilization of the magnetic phases is also examined for  $Mg_{(1-x)}V_xTe$  for different Vanadium concentrations by evaluating the energy difference  $\Delta E$  between  $Mg_{(1-x)}V_x^{up}Te$  in the ferromagnetic state and the DLM (Disordered Local Moment) state [61,62]. DLM states present a phase where the moments of the impurities are null so that the total moment of the whole system is zero, this can also be known as a Spin Glass state, and this is done by dividing in two of the Vanadium spins, half of this spins pointing towards the up direction while the other half to the down direction  $Mg_{(1-x)}V_x^{\frac{Up}{2}}V_x^{\frac{Down}{2}}Te$ . The total magnetic moment, in this case, is zero as we seek.



**Figure 5: Total energy differences and Curie temperature of  $Mg_{(1-x)}V_xTe$**

Up to 10%, the DLM phase remains the most stable phase as the difference in energy  $\Delta E$  stays negative up to this value, after 11% the situation changes and we start to have positive values of  $\Delta E$  as we can see in Figure. 5(a). Therefore from 11% of doping with vanadium the ferromagnetic phase became the most stable phase.

Since the Ferromagnetic phase is the stable phase, starting from 11% of V-doped  $MgTe$ , we can consequently calculate the Curie transition temperature, which is the temperature at which our material undergoes a drastic change in its magnetic properties. This Curie temperature is computed using the mean-field-approximation (MFA) [63]:

$$T_C = \frac{2}{3K_B} \frac{\Delta E}{x}$$

where  $K_B$  is the Boltzmann constant and  $x$  are the Vanadium concentrations. As we can see from Figure. 5(b),  $T_C$  increases considerably from 56K for  $x = 11\%$  until it reaches a value of 700K, for  $x = 24\%$ . Starting from 16%, one can see that Curie Temperature exceeds 300K which is the room temperature. It follows that the  $Mg_{(1-x)}V_x$  system can be very useful for spintronic applications for Vanadium concentrations greater than or equal to this 16% value since they are above room temperature.

#### 4. Conclusion

As conclusion, we have studied the structural, electronic, and magnetic properties of the transition element (MT) vanadium V-doped Magnesium Telluride  $MgTe$  based on the ab-initio calculations. Pure  $MgTe$  is found to be an intrinsic non-magnetic semiconductor with a direct energy bandgap of  $1.75eV$ . The ferromagnetic phase is found to be the stable phase starting from 11% of Vanadium concentrations. The doped compound has a half-metallic behavior at the Fermi level. We found that the double exchange interaction is the one responsible for magnetism in the system. On the other hand, the total magnetic moment of the doped system

varies from  $0.354\mu_B$  to  $0.712\mu_B$  for concentrations of 12% to 25% respectively. We also found that the critical temperature increases from  $124\text{K}$  to  $700\text{K}$  for the same concentration values. Therefore, this material can be quite suitable for spintronic applications as its Curie temperature exceeds the room temperature of  $300\text{K}$ .

## Acknowledgements

The authors would like to thank the "Académie Hassan II des Sciences et Techniques", Morocco for its financial assistance. The authors additionally appreciate the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco, for technical assistance via computer resources, where all computations were done.

## References

- [1] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I. L. Prejbeanu, B. Dieny, P. Pirro, B. Hillebrands. Review on spintronics: Principles and device applications. *J. Magn. Magn. Mater.* 509, 166711 (2020).
- [2] A. Fert, F. N. Van Dau. Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators. *C. R. Phys.* 20(7-8), 817- 831 (2019).
- [3] L. B. Drissi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri. Magnetic Skyrmions: Theory and Applications. DOI: 10.5772/intechopen.96927 ISBN 978-953-307-556-3 (2021)
- [4] C.Ferman, M.Pannetier – Le coeur, *Electronique de Spin et capteurs magnétiques*, Reflet de la Physique nA  $\hat{\circ}$  18.
- [5] R.C, Sousa, I. L. Prejbeann, Non - volatile magnetic random access memories (MRAMMM), *C.R, Phys.* 6(9) 1013-1021 (2005).
- [6] G. Binasch, P. GrÅ(Enberg, F. Saurenbach, & W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B.* 39(7), 4828 (1989).
- [7] S. Bandyopadhyay, B. Das, & A. E. Miller. Supercomputing with spin-polarized single electrons in a quantum coupled architecture. *Nanotechnology.* 5(2), 113 (1994).
- [8] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A.* 54(3), 225-226 (1975).
- [9] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Phys. Rev. B.* 54(13), 9353 (1996).
- [10] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, & P. Wyder. Excitation of a magnetic multilayer by an electric current. *Phys. Rev. Lett.* 80(19), 4281 (1998).

- [11] N. S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* 42600 (2008).
- [12] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, *J. Magn. Mater.* 3214063 (2009).
- [13] K. Yoshii. Magnetic properties of perovskite  $GdCrO_3$ . *J. Solid. State. Chem.* 159(1), 204-208 (2001)
- [14] J.M.D. Coey. Magnetism in d0 oxides. *Nat Mater.* 18(7), 652-656. (2019)
- [15] T. El-Achari, F. Goumrhar, L. B. Drissi, R. A. Laamara, Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped  $[CeO]_{-2}$ : An ab-initio study, *Phys. B: Condens. Matter.* 601 (2021) 412443.
- [16] A. Bonanni. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. *Semicond. Sci. Technol.* 22, R41 (2007)
- [17] N. Mediane, F. Goumrhar, L. B. Drissi, K. Htoutou, R. Ahl Laamara, Enhanced Electronic and Magnetic Properties of Cr- and Mn-Doped GeC Zinc Blende, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 (2020) 2513-2520.
- [18] Z. Bounouala, F. Goumrhar, L. B. Drissi, R. A Laamara, Half-metallic behavior in zirconium carbide (ZrC) doped with Cr and Mn, *Computational Condensed Matter*, 2021, 27, e00553
- [19] T. Kamatani and H. Akai, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6, (2003) 389.
- [20] J. M. D. Coey, *Solid State Sci.* 7 (2005) 660-667
- [21] S. C. Rai, K. Wang, J. Chen, J. K. Marmon, M. Bhatt, S. Wozny, W. Zhou. Enhanced broad band photodetection through piezophototronic effect in CdSe/ZnTe Core/Shell nanowire array, *Adv. Electron. Mater.* 1(4), 1400050 (2015).
- [22] X. Zhang, D. Wu, H. Geng. Heterojunctions based on II-VI Compound Semiconductor OneDimensional Nanostructures and their optoelectronic applications. *Crystals.* 7(10), 307 (2017)
- [23] K.D. Mynbaev, A.V. Shilyaev, A. A. Semakova, E. V. Bykhanova, N. L. Bazhenov. Luminescence of II-VI and III-V nanostructures. *Opto-Electron Rev.* 25(3), 209-214 (2017).
- [24] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.* 17, 367- 376 (2002)
- [25] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. Ferromagnetic semiconductor heterostructures for spintronics. *IEEE. Trans. Electron. Devices.* 54(5), 945-954 (2007)

- [26] B. Yang, S. Li, X. Li, Z. Liu, H. Zhong, S. Feng, Ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric properties of SnTe based alloys prepared by melt spinning technique, *J. Alloys Compd.* 837155568 (2020).
- [27] T. Hori, J. Shiomi, Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 20 (1) 10-25 (2019).
- [28] A. Chauhan, V.V. Tyagi, S. Anand, Futuristic approach for thermal management in solar PV/thermal systems with possible applications. *Energy. Convers. Manag.* 163 314-354 (2018).
- [29] S. Duman, S. Bagec1, H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases. *Phys. Rev. B* 73 (20) 205201 (2006).
- [30] R. Rami, N. Rkhioui, R. Ahl Laamara, L. B. Drissi. Electronic and magnetic properties of TiO<sub>2</sub> (co)-doped with (V, Mn). *Mater. Res. Express.* 4(12), 126513 (2017).
- [31] K. Sato, P. H. Dederics, H. Katayama-Yoshida, Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles. *Europhys. Lett.* 61(3) 403 (2003).
- [32] L. B. Drissi, A. Benyoussef, E. H. Saidi, M. Bousmina, Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 3001-3006 (2011).
- [33] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, *Science* 287 (5455) 1019-1022 (2000).
- [34] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, *Rev. Mod. Phys.* 82 1633e1690 (2010).
- [35] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, Crystal structure of magnesium ditelluride, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (4) 943-946 (1969).
- [36] W. Klemm, K. Wahl, Notiz Uber das Magnesiumtellurid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 266 (6) 289-292 (1951).
- [37] M.W. Wang, M. C., Phillips, J. F. Swenberg, E. T. Yu, J. O. McCaldin, T. C. McGil. n-CdSe/pZnTe based wide band-gap light emitters: Numerical simulation and design. *J. Appl. Phys.* 73, 4660 (1993).
- [38] V. Zayets, M.C. Debnath, K. Ando. Complete magneto-optical waveguide mode conversion in Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te waveguide on GaAs substrate. *App. Phys. Lett.* 84(4), 565-567 (2004).

[39] M. C. Debnath, V. Zayets, K. Ando. Thermal annealing of magneto-optical (Cd, Mn) Te waveguides for optical isolators with wider operational wavelength range. *App. Phys. Lett.* 87(9), 091112 (2005).

[40] M. Kamruzzaman, T.R. Luna, P. Jiban, M.G.M. Anowar, Synthesis and characterization of  $Cd_{1-x}Co_xS$  thin films prepared using the spray pyrolysis technique. *Semicon. Sci. Technol.* 27(3), 035017 (2012).

[41] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.* 64(4), R29-R64 (1988).

[42] T. Akimoto, Y. Moritomo, A. Nakamura, N. Furukawa. Observation of anomalous single-magnon scattering in half-metallic ferromagnets by chemical pressure control. *Phys. Rev. Lett.* 85(18) 3914 (2000).

[43] W.H. Xie, Y.Q. Xu, B.G. Liu, D.G. Pettifor. Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* 91(3) 037204 (2003).

[44] G. Rahaman, S. Cho, S. Hong. Half metallic ferromagnetism of Mn doped AlSb: A first principles study. *Phys. Status Solidi B* 244(12), 4435-4438 (2007).

[45] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, Y. Suzuki, K. Ando. Ferromagnetism in II-VI diluted magnetic semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ . *J. Appl. Phys.* 91(10), 8085-8087 (2002).

[46] N.A. Noor, S.Ali, W.Tahiri, A.Shaukat, A.H. Reshak First principles Study of Structural, electronic and magnetic properties of  $Mg_{1-x}Mn_xTe$  alloys, *Journal of Alloys and compounds* 509 8137-8143 (2011).

[47] A.B. Marzieh, M.Mahmood, M.Rostami First-Principles Investigation of Electronic, Half-Metallic, and Optical Properties of Ti-Doped MgTe Semiconductors with Various Concentrations of Dopant. *J. Electron. Mater.* 47(5).

[48] M.Rajmohan, G.Jivtesh Thermal conductivity of magnesium telluride (MgTe) - A first principles Study. *Solid. State. Commun.* 337, 114414 (2021).

[49] A. Nagy. Density functional. Theory and application to atoms and molecules. *Phys. Rep.* 298 (1) 1e79(1998).

[50] H. Akai, Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (43) 8045 (1989).

[51] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

[52] H. Akai. Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama2002, Toyonaka 560-0043, Japan; akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp.

- [53] G. Gokoglu, M. Durandurdu, and O. Gulseren. First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe. *Comput. Mater. Sci.* 47, 593 (2009).
- [54] N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M.U. Sohaib, S.M.G. Abbas, A. Shaukat. Ab initio calculations of half-metallic ferromagnetism in Cr-doped MgSe and MgTe semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 164-172 (2015).
- [55] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr. Growth of MgTe and  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  thin films by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 131(3-4), 607-61 (1993).
- [56] S. Kirklin<sup>1</sup>, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Ruhl, C. Wolverton, The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, *npj Comput. Mater.* 1 (1) 1-15 (2015) .
- [57] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, A. Benyoussef, Magnetic properties of vanadium doped CdTe: ab initio calculations, *J. Magn. Magn Mater.* 428 368e371 (2017).
- [58] R. Rami, L.B. Drissi, N. Rkhioui, M. Drissi El Bouzaidi, and R.Ahl Laamara, (V, Ti) co-doping effect on electronic and magnetic properties of zb-AlAs, *International Journal of Modern Physics B* 33 (2019) 1950326.
- [59] W. H. Xie, Y. Q. Xu, B. G. Liu, D. G. Pettifor. Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* 91(3), 037204 (2003).
- [60] J. I. Lee, S. C. Hong, Y. R. Jang. Electronic structure, half-metallicity, and magnetism of zincblende  $(CrTe)_1(VTe)_1$  superlattice. *J. Magn. Magn. Mater.* 310(2), 2250-2252 (2007).
- [61] K. Sato , P. H. Dederics, H. Katayama-Yoshida. Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles EPL. *Europhys. Lett.* 61403 (2003)
- [62] M. Yoder. Gallium nitride past, present, and future *High. Speed. Semicond. Devices. Circuits.* 3-12(1997)
- [63] U.P. Verma, S. Sharma, N. Devi, P.S. Bisht, P. Rajaram, Spin-polarized structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  in zinc blende phase, *J. Magn. Magn Mater.* 323 (5) 394e399 (2011).

### 3. Contribution II

#### EFFECT OF (Zr, Ta) DOPING ON ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZINC-BLENDE MGTE DMS COMPOUND: AB-INITIO APPROACH

M. Laghrissi <sup>a,b</sup>, M. Drissi El Bouzaidi <sup>b,c</sup>, F. Goumrhar <sup>a,b,d</sup>, L. Essebbahi <sup>a,b</sup> and R. Ahl Laamara <sup>a,b</sup>. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia / Vol. 39 No. 1 (2025)

(Received July 23, 2024; Revised September 7, 2024; Accepted September 9, 2024)

<https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v39i1.13>



Registre Se connecter

OPTIMISÉ PAR Google



MAISON JOURNAUX COMMENT UTILISER AJOL RESSOURCES SUPPORTERS



Bulletin de la Société chimique d'Éthiopie

Journal / Bulletin de la Société chimique d'Éthiopie / Vol. 39 No. 1 (2025) / Articles



Actuel Archives À propos

Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2025, 39(1), 153-164.  
© 2025 Chemical Society of Ethiopia and The Authors  
DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v39i1.13>

ISSN 1011-3924  
Printed in Ethiopia  
Online ISSN 1726-801X

#### EFFECT OF (Zr, Ta) DOPING ON ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZINC-BLENDE MGTE DMS COMPOUND: AB-INITIO APPROACH

M. Laghrissi<sup>1,2\*</sup>, M. Drissi El Bouzaidi<sup>1,2,3</sup>, F. Goumrhar<sup>1,2,4</sup>, L. Essebbahi<sup>1,2</sup> and R. Ahl Laamara<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>2</sup>CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>3</sup>National School of Architecture of Tétouan (ENA), Tétouan, Morocco

<sup>4</sup>Higher School of Education and Training of El Jadida (ESEF), Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

(Received July 23, 2024; Revised September 7, 2024; Accepted September 9, 2024)

## Abstract

This study utilizes density functional theory (DFT) and the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) to explore the effects of zirconium (Zr) and tantalum (Ta) doping on the electronic and magnetic properties of zinc-blende MgTe. The electronic configurations of Mg<sub>1-x</sub>(TM)<sub>x</sub>Te (TM = Zr, Ta) were analyzed, revealing that Zr induces magnetic behavior with near-total spin polarization, while Ta doping leads to metallic behavior with partial polarization. The variations in magnetic moments are largely determined by impurity concentrations, with ferromagnetic stability in both systems driven by a double exchange interaction mechanism. Additionally, Curie temperatures exceeding room temperature were observed for specific doping concentrations. These results suggest significant potential for MgTe-based materials in spintronic applications. The findings further illustrate that Zr-doped alloys display half-metallicity, making them especially promising for future spintronics device development.

**KEY WORDS:** DMS, KKR-CPA, Polarization, Metallic behavior, Curie temperature, Double exchange, Spintronic

Bull. Chem. Soc. Ethiop. **2025**, 39(1), 153-164.

DOI: <https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v39i1.13> (<https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v39i1.13>)

---

## Journal Identifiers

eISSN: 1726-801X  
print ISSN: 1011-3924

---

## About AJOL

AJOL Team (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/team>)  
AJOL Board (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/board>)  
Donors (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/donors>)  
Partners (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/AJOL-partners>)  
Sponsors (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/npo>)  
Contact (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/contact-AJOL>)  
Usage Statistics (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/statistics>)  
Journal Quality (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/JPPS>)  
About AJOL (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/about-AJOL-African-Journals-Online>)

---

## Policies

Whistle blowing (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/whistle-blowing>)  
Terms and conditions (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/terms-and-conditions>)  
Non-profit Organisation (<https://www.ajol.info/index.php/ajol/npo>)

AJOL is a non-profit, relying on your support.

DONATE

AJOL's largest donor partners:



(<https://www.sida.se/en>)



(<https://wellcome.org/>)

## 2.1. Résumé de la contribution II

Dans cette étude, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du potentiel cohérent de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR-CPA) est utilisée pour examiner les effets du dopage par le zirconium (*Zr*) et par le tantale (*Ta*), pour diverses concentrations, sur les propriétés électroniques, le magnétisme et la température de Curie ( $T_c$ ) de  $MgTe$  de structure zinc-blende. Les diagrammes des densités d'états totales et partielles illustrent de manière exhaustive la configuration électronique des éléments  $Mg_{1-x}TM_xTe$  ( $TM = Zr, Ta$ ), où l'implantation de *Zr* induit l'apparition d'un comportement magnétique avec une polarisation totale proche de 100%. Le tantale se comporte différemment dans les hôtes semi-conducteurs, où les pics d'états d sont croisés avec le niveau de Fermi dans les deux sens, donnant lieu à un comportement métallique avec une polarisation allant de 56% à 24%. La variation des moments magnétiques total et partiel des alliages dopés au *Zr* ou au *Ta* est relativement proche l'un de l'autre et dépend principalement de la quantité d'impuretés. De plus, nous avons démontré que le mécanisme d'interaction double échange est principalement l'origine de la stabilité ferromagnétique dans nos systèmes. Mais le mécanisme magnétopolaron, faiblement existant, est une autre source magnétique dans ces types de systèmes. Les deux sont des mécanismes indirects. La stabilité de cette phase a permis l'émergence de  $T_c$  à des températures supérieures à la température ambiante pour certaines concentrations dans les deux cas. Les résultats de ce travail confirment que notre composé révèle un grand potentiel pour des applications dans les dispositifs de matériaux spintroniques.

**Mots-clés :** DMS ; KKR-CPA ; Polarisation ; Comportement métallique ; Température de Curie ; Double échange ; Spintronique.

## 2.2. Contenu de la contribution II

### EFFECT OF (Zr, Ta) DOPING ON ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZINC-BLENDE MGTE DMS COMPOUND: AB-INITIO APPROACH

M. Laghrissi<sup>a,b</sup>, M. Drissi El Bouzaidi<sup>a,b,c</sup>, F. Goumrhar<sup>a,b,d</sup>, L. Essebbahi<sup>a,b</sup> and R. Ahl Laamara<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>b</sup>CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco

<sup>c</sup>National School of Architecture of Tétouan (ENA), Tétouan, Morocco

<sup>d</sup>Higher School of Education and Training of El Jadida (ESEF), Chouaib Doukkali University, El Jadida, Morocco

### ABSTRACT

In this work, density functional theory (DFT) with the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) are used to investigate the effects of zirconium (Zr) and tantalum (Ta) doping on electronic properties, magnetism, and Curie temperature ( $T_c$ ) for various concentrations of zinc-blend MgTe. The diagrams of the total and partial densities of states comprehensively illustrate the electronic configuration of the elements  $Mg_{1-x}TM_xTe$  (TM= Zr, Ta), where the implantation of Zr leads to the appearance of magnetic behavior with a total polarization close to 100%. Tantalum behaves differently in semiconductor hosts, where d-state peaks cross the Fermi level in both directions *up*  $\wedge$  *down*, giving rise to metallic behavior with polarization ranging from 56% to 24%. The variation in total and partial magnetic moments of the alloys doped with Zr or Ta is relatively close to each other and depends mainly on the number of impurities. Moreover, we have proven that the double exchange interaction mechanism is the origin of ferromagnetic stability in our systems. But faintly present is another magnetic source in systems, the magneto-polaron. Both are indirect mechanisms. The stability of this phase has enabled the emergence of  $T_c$  more than room temperature for certain concentrations in both cases. The results of this work confirm that our compound reveal a great potential for applications in the spintronic materials devices.

**Keywords:** DMS; KKR-CPA; Polarization; Metallic behavior; Curie temperature; Double exchange; Spintronic.

### INTRODUCTION

Diluted magnetic semiconductors (DMS) doped with transition metals (TM) or elements of phantom  $d^0$  or rare earth have emerged as intriguing materials, displaying novel phenomena driven by these elemental substitutions. The incorporation of such elements results in profound changes to the mechanical, thermal, optical, electronic, and magnetic properties of the systems under consideration [1,2]. Consequently, DMS has gained significant attention and appreciation in the electronics industry, where they have been seamlessly integrated into

numerous spintronic devices. One of the most remarkable features of DMS is their distinct property of half-metallicity [3,4], wherein they exhibit 100% spin polarization at the Fermi level for one spin direction. In addition, DMS demonstrate high Curie temperatures ( $T_C$ ) exceeding room temperature [5,6]. The simultaneous presence of half-metallicity and high Curie temperatures unlocks a myriad of possibilities, allowing the creation of devices capable of simultaneously storing and propagating information, thereby eliminating the need for separate devices.

DMS can be broadly categorized into four types: III-V, II-VI, II-IV, and IV-VI [7]. Notably, the Type II-VI DMS has found widespread applications in various fields, such as optoelectronics [8], piezoelectronics, heterojunctions [9], thermoelectrics [9,10], and solar cells [10], making it a versatile and promising material for future technological advancements.

Recently, the field of spintronics [10,11] has played a pivotal role in driving the development of new materials that enable the inseparable manipulation of both electron spin and electrical charge [12,13]. This interdisciplinary field has demonstrated practical applications in diverse areas, exemplified by the use of Spin Field-Effect Transistors (Spin-FETs) [14,15], Spin-Based Quantum Computing [16], Spin-Orbit Torque (SOT) Devices [17], Spin Photodetectors [20], Spin-Based Neuromorphic Computing [18], and Spin Caloritronics [19]. Additionally, diluted magnetic semiconductors (DMS) such as GaN, SiC, and GeC [20], as well as diluted magnetic oxides like  $TiO_2$ , ZnO, and  $CeO_2$  [21,24], have emerged as promising candidates in the pursuit of spintronics-based technologies.

Considering the promising properties and applications of DMS, this paper aims to delve deeper into the unique characteristics of Type II-VI DMS and explore their potential for further advancements in spintronics and related fields. By investigating the mechanical, thermal, optical, electronic, and magnetic properties of Type II-VI DMS, we seek to contribute to the growing body of knowledge in this exciting area of research and foster innovations in the electronics industry. The findings presented here may pave the way for the development of cutting-edge spintronic devices with enhanced performance and efficiency, thereby driving the next generation of transformative technologies.

The MgTe material is a II-VI type from the family of DMS that plays an important role in various fields of physics. It also has a direct energy gap; this bandgap is relatively large compared with that of group IIB elements. Experimentally, it reached 3.49 eV, which is a greater value than that of CdTe 1.59 eV [25]. This can be explained by the absence of d-states in IIA compounds, which translates into a reduction of the state located at the valence band edge and a broadening of the band gap. This mechanism makes MgTe an easy element to dope for both n- and p-types [26]. This compound can crystallize in four crystalline phases, including Zinc-Blende (ZB), Rock-Salt (RS), Wurtzite (WZ) and Nickel Arsenide (NiAs) [27]. All these characteristics make MgTe a promising element, which is showing its potential in the production of optoelectronic devices [28], It is also used for high-speed fiber optic communication networks [29], photovoltaic cells and photodetectors [30]. The high hygroscopicity of MgTe did not prevent Boulanger and his colleagues from synthesizing these compounds and injecting them with Cr for the electron paramagnetic resonance (EPR) studies

[31]. On the other hand, Kuhn's team [32] affirmed in an extensive study that when using ultraviolet excitation at room temperature,  $\text{MgTe}:\text{Mn}$  did not show any photoluminescence and that this compound exhibits a high refractive index. Moreover, in a theoretical study using the generalized gradient approximation (GGA), BEHBAHANI and all reported that Ti-doped samples became more efficient in optoelectronic devices, as well as that the presence of distinctive half-metallic properties and a high Curie temperature make these materials good candidates for spintronics applications [33].

Given these promising properties, numerical simulations play a crucial role in further advancing our understanding of  $\text{MgTe}$  and similar materials. Numerical simulation allows better consideration of needs and constraints as well as rapid modification of parameters at lower cost. The use of DFT, DFT+U, or DFPT has become a major asset in the field of materials science to predict the different properties of various compounds before moving on to experimental work, especially for those with specific characteristics. In some cases, it is necessary to combine both theory and experiment to better understand certain phenomena, thereby enhancing the development of materials with tailored properties for advanced technological applications [34-39].

In the present work, we have focused on studying the electronic, magnetic, and half-metallic properties of  $\text{MgTe}$  doped at specific concentrations ( $x = 0.04, 0.08, 0.12,$  and  $0.20$ ) by two transition metals (TM), zirconium (Zr) and tantalum (Ta), which have different electron numbers and behave differently in the host semiconductor. In order to investigate the appearance of half-metallic character, Curie temperature variations, and the effect of different impurity concentrations in  $\text{Mg}_{1-x}(\text{TM})_x\text{Te}$ , a detailed study has been carried out using the general gradient approximation (PBE-GGA) to obtain theoretical data that can be compared with future experiments in the field of spin-electron devices. Our paper is partitioned as indicated: the second section is dedicated to a thorough study of the calculation procedure and the structural properties. The third section presents a general analysis of the electronic, magnetic and half-metallic properties of the  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Te}$  and  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Te}$  compounds. Finally, the last section summarizes the results of this work and draws conclusions.

## CALCULATION METHOD AND STRUCTURAL PROPERTIES

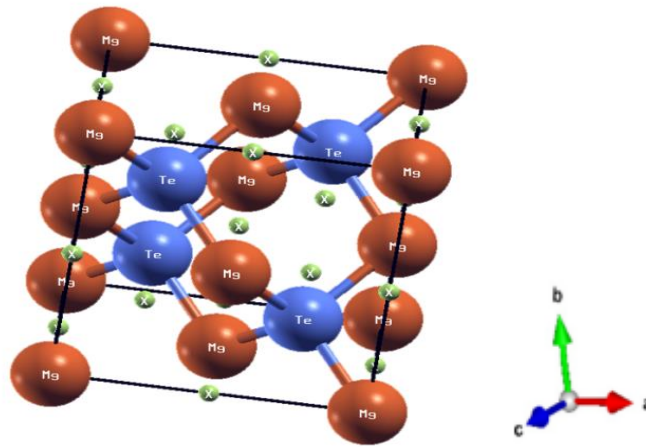
In our investigation of the electronic and magnetic properties of  $\text{MgTe}$  doped with zirconium (Zr) and tantalum (Ta), we conducted ab-initio calculations based on Density Functional Theory (DFT). The computational framework relied on the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method combined with the Coherent Potential Approximation (CPA) [40] to accurately model the disordered alloys. In the KKR-CPA method, impurity concentrations can be calculated within the same computational framework by averaging the electronic properties. This approach eliminates the need to use a supercell model to simulate disorder in the system. The Generalized Gradient Approximation (GGA) was employed, utilizing the Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) parameterization [41] to account for exchange-correlation effects. All calculations were performed using the MACHIKANEYAMA2002V10 package, a specialized computational tool

developed by H. Akai at Osaka University, Japan [42], which integrates these methods and approximations seamlessly.

To incorporate relativistic effects, we used the Scalar Relativistic Approximation (SRA), which considers relativistic corrections to electron dynamics without full relativistic complexity, ensuring both accuracy and computational efficiency. For convergence, we used a dense k-point mesh, with up to 500 k-points in the irreducible part of the first Brillouin zone, ensuring a precise description of the ground state properties.

The  $\text{MgTe}$  compound, crystallizing in the Zinc-Blende (ZB) structure with the space group  $F\bar{4}3m$  (216), serves as the host material in our study. The lattice parameter was fixed at  $6.19 \text{ \AA}$ , a value derived from both theoretical and experimental studies by Noor et al. [43], and corresponds to the minimum total energy configuration, as reported in ref. [44]. The unit cell of  $\text{MgTe}$  comprises two atoms per cell: magnesium ( $\text{Mg}$ ,  $Z=12$ ) at the  $(0,0,0)$  position and tellurium ( $\text{Te}$ ,  $Z=52$ ) at the  $(1/4,1/4,1/4)$  position. To enhance the accuracy of our electronic structure calculations, Empty Spheres (ES) with an atomic number of zero were introduced at interstitial sites, as shown in Figure. 1, to improve the potential representation within the crystal.

Regarding the dopants, zirconium ( $\text{Zr}$ ) with an electronic configuration of  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ , and tantalum ( $\text{Ta}$ ) with an electronic configuration of  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^3 4f^14$ , were selected to investigate their influence on the electronic and magnetic properties of  $\text{MgTe}$ . These dopants were incorporated into the  $\text{MgTe}$  matrix, and their impact on the system's electronic structure and magnetic behavior was meticulously analyzed through the computational methods described above.

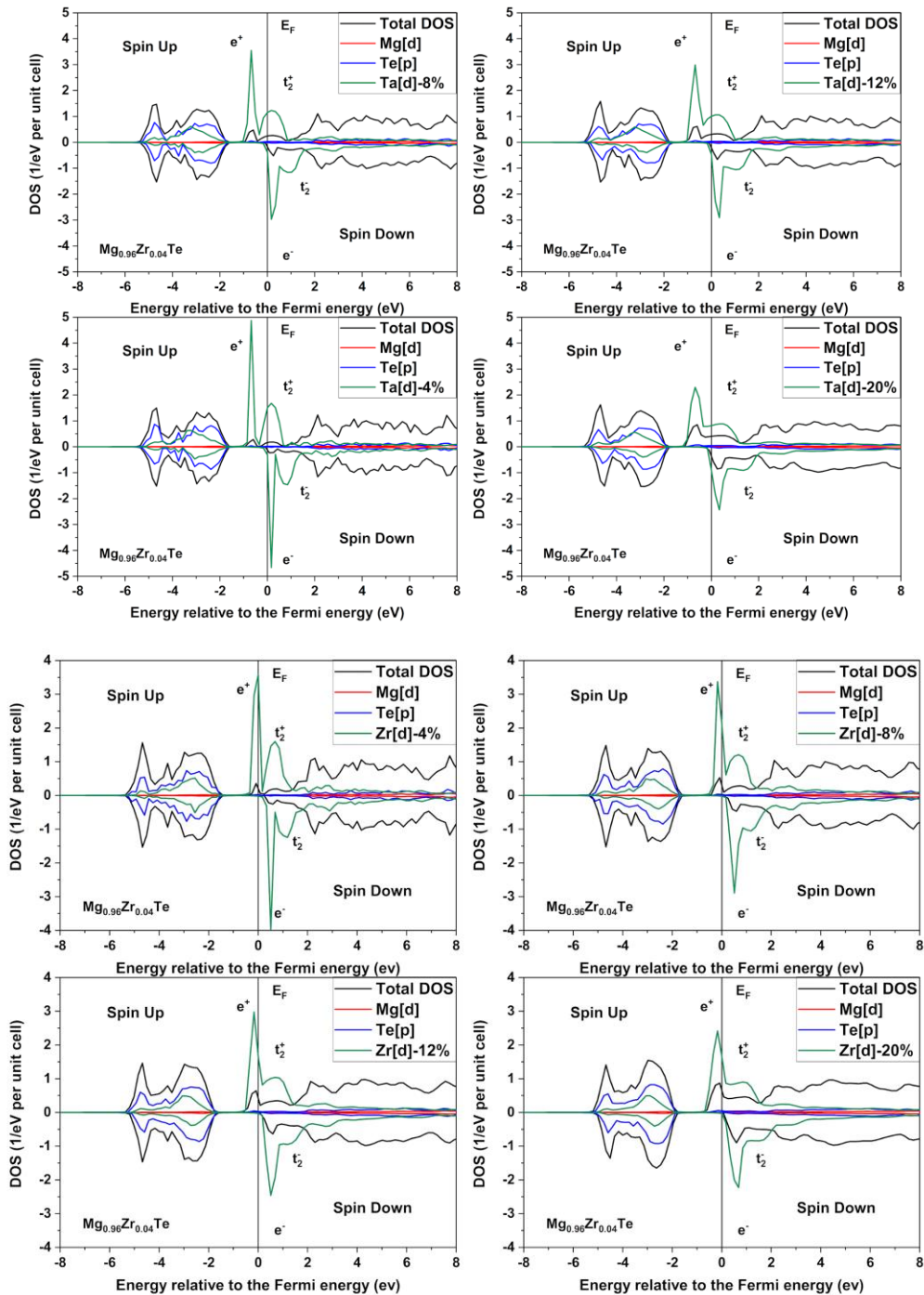


**Figure. 1.** The  $\text{MgTe}$  unit cell is composed of brown-colored  $\text{Mg}$  atoms, blue-colored  $\text{Te}$  atoms and green-colored Empty Spheres [39].

## RESULTS AND DISCUSSION

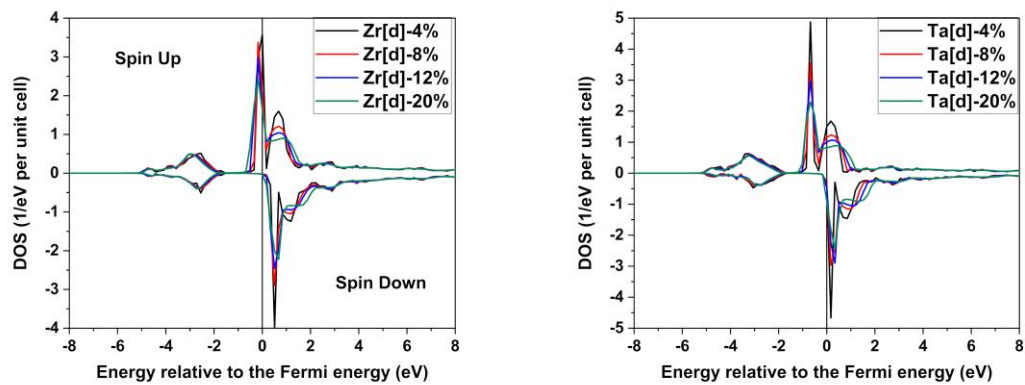
Firstly, recall that the electronic structure of pure compound  $\text{MgTe}$ 's, as stated in the references [44, 45], reveals a semiconductor with a direct bandgap theoretically estimated at 1.75 eV [44]. Furthermore, this material exhibits an intrinsic non-magnetic nature.

In the remainder of this section, by using ab-initio calculations, we have studied the effect of doping the  $\text{MgTe}$  compound with transition metals (TM) such as Zirconium (Zr) and tantalum (Ta) to improve its electronic and magnetic properties. The optimized lattice constants after doping are Listed in Table 1, which was used to calculate all the data in this work. The total and partial DOS of doped  $\text{Mg}_{1-x}(\text{TM})_x\text{Te}$  where ( $x=0.04, 0.08, 0.12$  and  $0.20$ ) are plotted in Figure. 2.



**Figure. 2. Total and Partial DOSs of  $Mg_{1-x}Ta_xTe$  and  $Mg_{1-x}Zr_xTe$  compound ( $x=0.04, 0.08, 0.12$  and  $0.20$ ).**

The results show that for all the doping concentrations, both compounds exhibit nonzeromagnetic moments. The Fig 2 shows that there is a break at the DOS symmetry while a spin polarization is found at  $E_F$ . This asymmetry is due to the ferromagnetic behavior of the alloys. At Fermi level  $E_F$ , we see clearly that new apexes corresponding to Zr (4d) appear in the majority spin states, but they disappear in the minority spin states. In this regard, one sees that our compound is a half-metal. This behavior is created by the p – d hybridization between localized states around the Fermi level d-TM and p-Te. From the Figure. 2, we note that the studied alloys  $Mg_{1-x}Ta_xTe$  is metallic with magnetic behavior, which can be explained by the appearance of peaks located in the middle of the  $E_F$  in the minority and majority spin states without any band gap. The difference in the density of states curves at  $E_F$  of the two alloys is justified by the fact that Ta has one more valence electron in the d-layer. These d-states play a crucial role in determining the nature of conductivity and the characteristics of a DMS. When a transition metal atom is substituted at the cation site Mg, the d states of transition metal are tetrahedrally surrounded by four Te atoms; these states split into three degenerate states ( $t_2$ ) and two degenerate states (e) due to crystal field splitting. From Figure. 2 (a and b), it's clear that the e states are less energetic than the  $t_2$  states, which confirms the tetrahedral environment of the alloys. It can also be noted that the occupancy of these e and  $t_2$  bands is related to the number of electrons available in the d states. In the case of  $Mg_{1-x}Zr_xTe$ , the  $e^+$  states are completely filled, while all other states are unoccupied. By increasing the number of electrons in d-Ta, the partially occupied states  $t_2^+$  and  $e^-$  cross the fermi level, giving rise to metallic behavior. By increasing the concentration, we notice a broadening and amplitude reduction of the d-TM peaks (Figure. 3); this process contributes to gradually increasing the stability of the ferromagnetic states and is called the double exchange mechanism. This mechanism is caused by the strong hybridization that occurs between the d-states of the two transition metals and the p-states of Te [46].



**Figure 3. A concentration-based Partial DOS comparison of d-orbitals of Zr and Ta.**

In order, to examine the magnetic stability of these alloys, we compare between the energies of the ferromagnetic state  $E_{Ferro}$  identified by the same direction for all spins as noted  $Mg_{1-x}(TM)_x^{\uparrow}Te$ . While the state of disordered local moment (DLM)  $E_{DLM}$  identified as  $Mg_{1-x}(TM)_x^{\uparrow}Te$ .

${}_x(TM)_{x/2}\uparrow(TM)_{x/2}\downarrow Te$  which is simulated by half of the impurity ion spinning upward and the remaining points spinning downward to make the total moment disappear. The energy difference is expressed as:

$$\Delta E = E_{DLM} - E_{Ferro} \quad (1)$$

Thus, data in Table 1 shows that for the to  $Mg_{1-x}Zr_xTe$  and to  $Mg_{1-x}Ta_xTe$  components, the ferromagnetic phase is the most stable for all concentrations. However, starting from a 13% concentration of Zr, the antiferromagnetic phase becomes energetically more favorable, as observed in Table 1 where the  $\Delta E$  for 20% Zr is a negative value. This method is the most used for theoretical study for different materials CdS [10, 17, 23, 25]. Table 1 also reveals that the variation of total and partial magnetic moments of the two alloys  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$  (TM= Zr or Ta) is close to each other. The p - d hybridization between the localized d-TM and p-Te states leads to the occurrence of magnetism in the Te and Mg sites. The dominant contributors to the total magnetic moment are the atoms of the TM, with a negligible effect of Mg and Te. The negative magnetic moment that appears in Te indicates that the MTe aligns in an antiparallel way with the MZr. However, it can be seen that increasing the TM concentrations significantly affects the total magnetic moments of the alloys.

TM	x %	$a_0$ (Å)	Mtotal (μB)	$M_{TM}$ (μB)	$M_{Mg}$ (μB)	$M_{Te}$ (μB)	$\Delta E$	stability Phases
Zr	4	6,2707	-0.0691	1.1668	0.0031	-0.00001	0,0029	Ferro
Zr	8	6,2919	0.1467	1.2202	0.0063	-0.0002	0,0031	Ferro
Zr	12	6,3131	0.2246	1.2363	0.0090	-0.0011	0,0009	Ferro
Zr	20	6,3554	0.3811	1.2487	0.0136	-0.0057	-0,0062	DLM
Ta	4	6,2972	0.1041	1.6244	0.0040	0.0002	0.0034	Ferro
Ta	8	6,2866	0.2191	1.6826	0.0082	0.0007	0.0063	Ferro
Ta	12	6,3131	0.3342	1.7218	0.0119	0.0014	0.0131	Ferro
Ta	20	6,3343	0.5322	1.6588	0.0170	0.0077	0.0032	Ferro

**Table 1. Variation of Lattice constants, total and partial magnetic moments, Ferro and DLM energies, the total energy difference, and stability phase of  $Mg_{1-x}Ta_xTe$  and  $Mg_{1-x}Zr_xTe$  compound ( $x=0.04, 0.08, 0.12$  and  $0.20$ ).**

As indicated in Table 2, we have calculated the spin polarization at the  $E_F$  by using the following equation (2) [47]:

$$P = \frac{D^\uparrow(E_F) - D^\downarrow(E_F)}{D^\uparrow(E_F) + D^\downarrow(E_F)} \quad (2)$$

Where  $D^\uparrow(E_F)$  and  $D^\downarrow(E_F)$  represent respectively the majority and minority states of DOS at the Fermi level ( $E_F$ ). According to the calculated values, one can deduce that the total polarization of our systems is more interesting in the case of Zr-doped alloys, where the polarization has varied from 93.30% to 68.89% when the concentration x changes from 0.04 to 0.20. While in the case of Ta, the polarization varies from 55.78% to 23.79%. The polarization's values decrease with increasing concentration for both TM. For Zr doped MgTe,

the value of the polarization is about 100%, hence its half-metallic character. On the other side, the polarization in the case of Ta is far from 100%, which affirms the metallic behavior of MgTe doped with Ta. When MgTe is doped with Zr, the spindown gap energy decreases with increasing Zr concentration, as shown in Table 2, where the gap values reduce from 1.87 eV at 4% doping to 1.45 eV at 20% doping. This trend indicates a narrowing of the band gap, which can be attributed to the increased hybridization between the Zr d-states and the Te p-states. In contrast, MgTe doped with Ta becomes metallic as mentioned above, with no band gap, highlighting the significant influence of the dopant on the electronic structure and suggesting potential applications in tunable electronic devices.

TM	x %	$\lambda_0$ (nm)	$E_g$ (eV)	$E_{Formation}$ (eV)	$D^\uparrow(E_F)$	$D^\downarrow(E_F)$	Polarisation %
Zr	4	663	1.87	-6,0397	0.1955	-0.0067	93.30
Zr	8	729	1.70	-5,8124	0.2990	-0.0108	92.99
Zr	12	810	1.53	-5,5856	0.4109	-0.028	86.99
Zr	20	855	1.45	-5,1458	0.6246	-0.1150	68.89
Ta	4	-	-	-5,9912	0.0637	-0.2246	55.78
Ta	8	-	-	-5,6371	0.2037	-0.3407	25.14
Ta	12	-	-	-5,2842	0.2647	-0.4232	23.04
Ta	20	-	-	-4,6065	0.3621	-0.5884	23.79

**Table 2. Variation of the wavelength  $\lambda_0$ , the  $E_{Formation}$  and Spin-polarization % of Mg<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Te and Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Te compound ( $x=0.04, 0.08, 0.12$  and  $0.20$ ).**

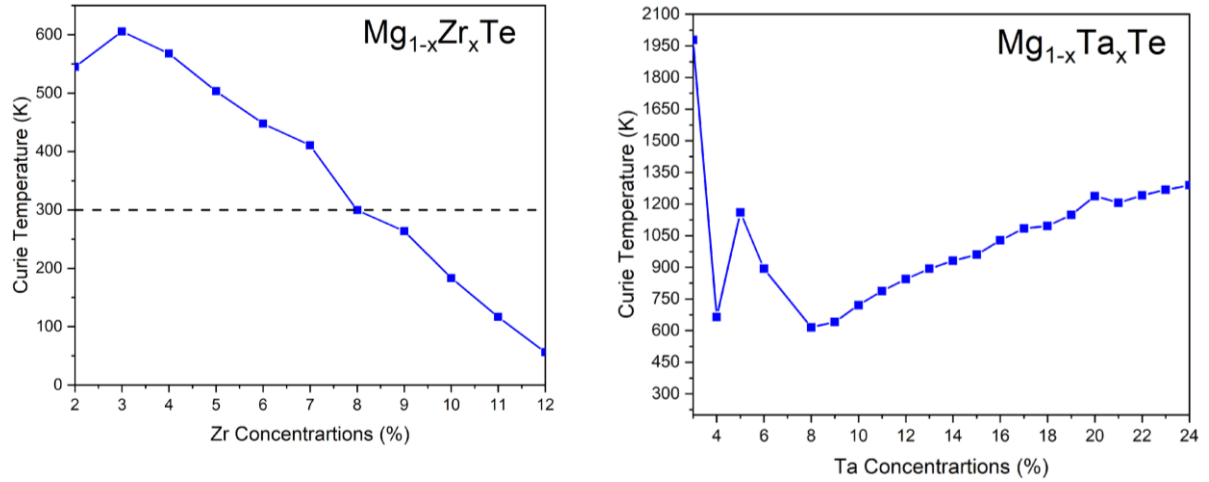
The structural stability of the Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Te elements is verified by the formation energies, which is given by the following formula:

$$E_{For} = E_T^{Mg_{1-x}(TM)_xTe} - [(1-x) \cdot E_{Bulk}^{Mg} + x \cdot E_{Bulk}^{TM} + E_{Bulk}^{Te}] \quad (3)$$

Where x is the doping concentration,  $E_T^{Mg_{1-x}(TM)_xTe}$  is the total energy of of Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Te and Mg<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Te compound,  $E_{Bulk}^{Mg}$ ,  $E_{Bulk}^{TM}$ ,  $E_{Bulk}^{Te}$  is the total energy per atom of Mg, TM, Te respectively. The negative values shown in the table confirm that MgTe doped with concentration x of TM (TM= Zr or Ta) is energetically stable. Increasing concentrations x (x=0.04, 0.08, 0.12 and 0.20) of transition metals has a negative impact on compound stability, while in comparison to Mg<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Te elements, Mg<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Te is energetically more favorable.

The variation of photon wavelengths is also cited in Table 2 using the relationship between the gap energy ( $E_g$ ) and the threshold wavelength of the photoelectric effect ( $\lambda_0$ ) in our alloy  $E_g$  (eV).  $\lambda_0$  ( $\mu\text{m}$ ) = 1.24. According to the previous study [44], the presence of a wide bandgap (1.75 eV) in pure MgTe gives rise to a wavelength of 709 nm, which belongs to the near infrared (NIR) range according to the International Organization for Standardization (ISO), contrary to the astronomical division where it belongs to the visible range. When we dope with a 4% concentration of Zr, the gap of spin $\downarrow$  increases, which translates into a decrease in the threshold wavelength of the photoelectric effect to 663 nm, which is in the visible range for the ISO and astronomical divisions. By increasing the percentage to 8%, the wavelength becomes 729 nm and belongs to the NIR in the ISO and the visible domain in the astronomy

division. For the concentrations of 12% and 20%, the wavelengths of both divisions are in the NIR range, which allows the appearance of the photoelectric effect in the visible and the near infrared up to 810 nm for 12% and 855 nm for 20%. Other theoretical studies have also examined the internal photoelectric effect in DMS, where doping with 25% Vanadium in CdTe (group IIB-VI) leads to an increase in spin gap  $\downarrow$  with a decrease in the value of  $\lambda_0$ [48]. On the other hand,  $\lambda_0$  decreases respectively with increasing concentrations of TM (Fe, Cr) in the SnC semiconductor of group IV-IV [49], which evolves contrary to our alloy of group IIA-VI, where increasing the concentration led to a higher  $\lambda_0$  value.



**Figure 4. Curie temperature as function of Zr and Ta concentration.**

By using the mean field approximation (MFA), the Curie temperature is computed by the following equation [50]:

$$K_B \cdot T_C = \frac{2 \cdot \Delta E}{3 \cdot x} \quad (4)$$

With  $K_B$  is the Boltzmann constant and  $x$  is the doping concentration,  $\Delta E$  is given by the equation (1). In the  $Mg_{1-x}Zr_xTe$  case (Figure. 4), the maximum Curie temperature (600 K) is observed at a Zr concentration of 3%. Subsequently, it gradually decreases until reaching a Curie temperature ( $T_c$ ) equal to room temperature at a concentration of 8%, in this concentration range, the component proves worthwhile to be investigated for various spintronic applications. Concentrations below 8% exhibit  $T_c$  values lower than room temperature, rendering them unsuitable for spintronic devices. In the  $Mg_{1-x}Ta_xTe$  case, the Curie temperature tends to fluctuate at concentrations below 8%. However, it consistently maintains temperatures above room temperature (300 K) for all concentrations. Beyond 8%, the temperature gradually increases, reaching a peak of 1290 K. This characteristic makes  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$  a compelling candidate for spintronic devices.

## CONCLUSION

This study has investigated the electronic and magnetic properties of  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$  ( $TM = Zr, Ta$ ) using Density Functional Theory (DFT). Our results indicate that doping with Zr and Ta induces magnetism and alters the electronic structure, with magnetic properties strongly dependent on dopant concentration. The materials are structurally stable, and the ferromagnetic behavior driven by double exchange interaction results in Curie temperatures

exceeding 300 K, making these doped systems suitable for room-temperature spintronic applications. Furthermore, the optical properties, particularly in Zr-doped MgTe, show tunable characteristics, essential for optoelectronic uses. The emergence of half-metallic ferromagnetism in Zr-doped MgTe at low concentrations is notable, with Curie temperatures remaining above 300 K.

In summary,  $\text{Mg}_{1-x}(\text{TM})_x\text{Te}$  alloys exhibit promising potential for spintronic and optoelectronic applications, offering opportunities for material engineering and advanced device development.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge funding from the "Ministère de l'Education Nationale, de la Formation Professionnelle, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (Morocco) (MENFPESRS/DESRS)" and the "Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (Tunisie) for the financial support of the research and development project within the framework of Moroccan-Tunisian cooperation (MA-TN 20/PRD-14). The authors also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, and Mohammed V University in Rabat, Morocco for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed.

### REFERENCES

1. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat. Mater.* 2010, 9, 965–974.
2. Dietl, T.; Ohno, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.* 2014, 86(1), 187.
3. Goumrhar, F.; Chafi, F. Z.; Bahmad, L. First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr-doped HgSe. *Physica B Condens. Matter.* 2019, 570, 110-115.
4. Sato, K.; Dederics, P. H.; Katayama-Yoshida, H. Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles. *Europhys. Lett.* 2003, 61(3), 403.
5. Drissi, L. B.; Benyoussef, A.; Saidi, E. H.; Bousmina, M. Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO. *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323(23), 3001-3006.
6. Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science.* 2000, 287, 1019-1022.
7. Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.* 2002, 17(4), 367.
8. Zhang, X.; Wu, D.; Geng, H. Heterojunctions based on II-VI compound semiconductor one-dimensional nanostructures and their optoelectronic applications. *Crystals.* 2017, 7(10), 307.
9. Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F. Ferromagnetic semiconductor heterostructures for spintronics. *IEEE Trans. Electron Devices.* 2007, 54(5), 945–954.
10. Hori, T.; Shiomi, J. Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019, 20(1), 10–25.
11. Drissi, L. B.; Bousmina, M.; Fassi-Fehri, O. *Magnetic Skyrmions: Theory and Applications*, IntechOpen: London, UK; 2021; DOI: 10.5772/intechopen.92951. ISBN: 978-1-83969-253-6.

12. Chen, J.; Wu, K.; Hu, W.; Yang, J. High-throughput inverse design for 2D ferroelectric Rashba semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144(43), 20035-20046.
13. Koo, H. C.; Kim, S. B.; Kim, H.; Park, T. E.; Choi, J. W.; Kim, K. W.; Go, G.; Oh, J. H.; Lee, D. K.; Park, E. S.; Hong, I. S.; Lee, K. J. Rashba effect in functional spintronic devices. *Adv. Mater.* 2020, 32(51), 2002117.
14. Malik, G. F. A.; Kharadi, M. A.; Khanday, F. A.; Parveen, N. Spin field effect transistors and their applications: A survey. *Microelectron. J.* 2020, 106, 104924.
15. Irfan, B. Spintronics: Overview on spin-based electronics and its potential applications. *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 2021, 10(5), 94.
16. Ryu, J.; Lee, S.; Lee, K. J.; Park, B. G. Current-induced spin-orbit torques for spintronic applications. *Adv. Mater.* 2020, 32(35), 1907148.
17. Zamani, S.; Farghadan, R. Graphene nanoribbon spin-photodetector. *Phys. Rev. Appl.* 2018, 10(3), 034059.
18. Kumar, D.; Chung, H. J.; Chan, J.; Jin, T.; Lim, S. T.; Parkin, S. S.; Sbiaa, R.; Piramanayagam, S. N. Ultralow energy domain wall device for spin-based neuromorphic computing. *ACS Nano.* 2023, 17(7), 6261-6274.
19. Elahi, E.; Dastgeer, G.; Nazir, G.; Nisar, S.; Bashir, M.; Qureshi, H. A.; Kim, D. K.; Aziz, J.; Aslam, M.; Hussain, K.; Assiri, M. A.; Imran, M. A. A review on two-dimensional (2D) magnetic materials and their potential applications in spintronics and spin-caloritronics. *Comput. Mater. Sci.* 2022, 213, 111670.
20. Bonanni, A. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. *Semicond. Sci. Technol.* 2007, 22(9), R41.
21. Coey, J. M. D. Magnetism in d0 oxides. *Nat. Mater.* 2019, 18(7), 652-656.
22. El-Achari, T.; Goumrhar, F.; Drissi, L. B.; Laamara, R. A. Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped CeO<sub>2</sub>: An ab-initio study. *Phys. B: Condens. Matter.* 2021, 601, 412443.
23. Hori, T.; Shiomi, J. Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019, 20(1), 10-25.
24. Yang, J. H.; Chen, S.; Xiang, H.; Gong, X. G.; Wei, S. H. First-principles study of defect properties of zinc blende MgTe. *Phys. Rev. B.* 2011, 83(23), 235208.
25. Zayets, V.; Debnath, M. C.; Ando, K. Complete magneto-optical waveguide mode conversion in Cd<sub>1-x</sub>MnxTe waveguide on GaAs substrate. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84(4), 565-567.
26. Drief, F.; Tadjer, A.; Mesri, D.; Aourag, H. First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *Catal. Today.* 2004, 89(3), 343-355.
27. Muthaiah, R.; Garg, J. Thermal conductivity of magnesium telluride (MgTe) – A first principles study. *Solid State Commun.* 2021, 337, 114414.
28. Duman, S.; Bağcı, S.; Tütüncü, H. M.; Srivastava, G. P. First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases. *Phys. Rev. B.* 2006, 73(20), 205201.
29. Debnath, M. C.; Zayets, V.; Ando, K. Thermal annealing of magneto-optical (Cd, Mn) Te waveguides for optical isolators with wider operational wavelength range. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87(9), 091112.

30. Kamruzzaman, M.; Luna, T. R.; Podder, J.; Anowar, M. G. M. Synthesis and characterization of  $Cd_{1-x}Co_xS$  thin films prepared using the spray pyrolysis technique. *Semicond. Sci. Technol.* 2012, 27(3), 035017.
31. Boulanger, D.; Martin, M. S. Crystal growth and EPR study of  $Cr^{+}$ -doped  $MgTe$  single crystals. *Phys. Status Solidi.* 1978, 85(2), 597–601.
32. Kuhn, A.; Chevy, A.; Naud, M. J. Preparation and some physical properties of magnesium telluride single crystals. *J. Cryst. Growth.* 1971, 9, 263–265.
33. Behbahani, M. A.; Moradi, M.; Rostami, M. First-Principles Investigation of Electronic, Half-Metallic, and Optical Properties of Ti-Doped  $MgTe$  Semiconductors with Various Concentrations of Dopant. *J. Electron. Mater.* 2018, 47, 2565-2575.
34. Al-Hawarin, J. I.; Abu-Yamin, A. A.; Abu-Saleh, A. A. A. A.; Saraireh, I. A.; Almatarneh, M. H.; Hasan, M.; Al-Douri, Y. Synthesis, characterization, and DFT calculations of a new sulfamethoxazole Schiff base and its metal complexes. *Materials.* 2023, 16(14), 5160.
35. Samia, R.; Yahia, A.; Ahmed, B.; Mokhtar, B.; Noureddine, M.; Mohamed, L.; Al-Douri, Y. Electronic, elastic and piezoelectric properties calculations of perovskite materials type  $BiXO_3$  ( $X= Al, Sc$ ): DFT and DFPT investigations. *Chem. Phys.* 2023, 573, 111998.
36. Ameri, M.; Bennar, F.; Amel, S.; Ameri, I.; Al-Douri, Y.; Varshney, D. Structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of  $LuX$  ( $X= N, Bi$  and  $Sb$ ) compounds: first principles calculations. *Phase Transitions.* 2016, 89(12), 1236-1252.
37. Zoubir, M. K.; Fadila, B.; Keltoum, B.; Ibrahim, A.; Farah, B. L.; Al-Douri, Y.; Mohammed, A. Structural, electronic and thermodynamic investigation of  $Ag_2GdSi$ ,  $Ag_2GdSn$  and  $Ag_2GdPb$  Heusler alloys: First-principles calculations. *Mater. Test.* 2021, 63(6), 537-542.
38. Khireddine, A.; Bouhemadou, A.; Alnujaim, S.; Guechi, N.; Bin-Omran, S.; Al-Douri, Y.; Kushwaha, A. K. First-principles predictions of the structural, electronic, optical and elastic properties of the Zintl-phases  $AE_3GaAs_3$  ( $AE= Sr, Ba$ ). *Solid State Sci.* 2021, 114, 106563.
39. Mentefa, A.; Boufadi, F. Z.; Ameri, M.; Gaid, F.; Bellagoun, L.; Odeh, A. A.; Al-Douri, Y. First-principles calculations to investigate structural, electronic, elastic, magnetic, and thermodynamic properties of full-Heusler  $Rh_2MnZ$  ( $Z= Zr, Hf$ ). *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021, 34, 269-283.
40. Akai, H. Fast Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation and Its Application to FCC Ni-Fe Systems. *J. Phys. Condens. Matter.* 1989, 1(43), 8045-8057.
41. Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B.* 1992, 46(11), 6671-6687.
42. Akai, H. MACHIKANNEYAMA2002v08: Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Machikaneyama 1-1, Toyonaka 560-0043, Japan. Available at: akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp.
43. Noor, N. A.; Ali, S.; Tahiri, W.; Shaukat, A.; Reshak, A. H. First Principles Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of  $Mg_{1-x}Mn_xTe$  Alloys. *J. Alloys Compd.* 2011, 509(32), 8137-8143.
44. Laghrissi, M.; El-Achari, T.; Goumrhar, F.; Mediane, N.; Drissi, L. B.; Ahl Laamara, R. DFT Investigations on Structural Stability and Ferromagnetism in V-Doped  $MgTe$  for Spintronic Applications. *Integr. Ferroelectr.* 2023, 231(1), 78-88.

45. Akinlami, J. O.; Omeike, M. O.; Akindiilete, A. J. Electronic, Structural, and Paramagnetic Properties of Magnesium Telluride. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2019, 22, 5-10.
46. Akai, H. Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductors (In, Mn)As. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81(14), 3002-3005.
47. Bondavalli, P. Graphene and Spintronics, the Good Match. In *Graphene and Related Nanomaterials: Properties and Applications*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; pp 137-156. ISBN 978-0-323-48101-4.
48. Essebbahi, L.; Goumrhar, F.; Drissi, L. B.; Es-Semhy, M.; Ahl Laamara, R. First-Principles Study of the Strain Effect with Half-Metallic Ferromagnetism in  $Cd_{1-x}V_xTe$  Alloys: Supercell Approaches. *Phys. Scr.* 2023, 98(3), 035828.
49. Bounouala, Z.; El-Achari, T.; Goumrhar, F.; Drissi, L. B. High Curie Temperature in (Fe/Cr)-Doped Zincblende  $SnC$  Half-Metal Ferromagnet: First-Principles Study. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2022, 35, 1899-1907.
50. Saito, H.; Zaets, W.; Yamagata, S.; Suzuki, Y.; Ando, K. Ferromagnetism in II-VI Diluted Magnetic Semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ . *J. Appl. Phys.* 2002, 91(10), 8085-8087.

# Conclusion générale

La compréhension du comportement des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations aux cours de ces dernières années. Les semi-conducteurs magnétiques, qui comportent à la fois le caractère électrique et magnétique, sont l'un des matériaux les plus étudiés dans le domaine de la spintronique qui étudie les propriétés de transport de charge et les propriétés de spin de façon concomitante.

Ce travail a été consacré à l'étude théorique des différents types dérivés de la structure des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de  $Mg_{1-x}(TM)_xTe$ . A cet effet, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) basé sur l'approximation du potentiel cohérent combinée avec la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR-CPA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode KKR-CPA est une approche standard pour traiter les systèmes désordonnés. Dans ces travaux nous nous sommes basés essentiellement sur l'approximation de la densité locale, l'approximation du gradient généralisé, ainsi que l'approximation de la sphère atomique.

Nous avons réalisé une série des calculs de premier principe afin de prédire les propriétés physiques structurales (paramètre de maille, structure cristalline, l'énergie de formation), propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états), propriétés magnétiques (moment magnétique, polarisation, stabilité ferromagnétique, demi-métallicité), propriétés thermodynamiques (Température de Curie  $T_c$ ). L'étendue de ces propriétés sur cette classe de matériaux induit de nombreuses applications dans le domaine de la spintronique et du stockage de l'information. Nous citons les principaux résultats obtenus :

- Nous avons tout d'abord étudié le  $MgTe$  dopé par le vanadium, et nous avons montré que ce composé présente un comportement demi-métallique. En dopant de plus en plus le système, la phase ferromagnétique se stabilise. La différence d'énergie entre les états ferromagnétique et du moment local désordonné augmente en fonction de la concentration. En conséquence, en utilisant la théorie du champ moyen nous avons montré que la température de Curie  $T_c$  augmente en dépassant la température ambiante. En outre, le mécanisme de l'interaction double échange est également étudié.
- Ensuite, nous avons étudié l'effet du dopage par le Zirconium (Zr) et le tantale (Ta) sur les propriétés électroniques et magnétiques du composé  $MgTe$ , en utilisant la structure électronique basée sur le premier principe. Les résultats ont montré que la substitution du Ta dans le composé garantit un bon comportement métallique, associé à une phase ferromagnétique stable dont le mécanisme à double échange est supposé être le principal responsable. Nous avons également calculé et étudié la température de Curie du  $MgTe$  dopé par le Ta.

Aussi, en raison du dopage cette fois ci avec Zr, nos résultats montrent un comportement demi-métallique. De plus, l'analyse de la différence d'énergie entre les états FM et DLM a confirmé que le FM est plus stable. Par ailleurs, le double échange est toujours le mécanisme responsable de la stabilisation du ferromagnétisme. Enfin, nous avons trouvé que les valeurs de la température de Curie prédites dépassent la température ambiante.

Ces résultats ont permis de révéler comment les propriétés des DMS à base de MgTe dopé par V, Zr et Ta changent en fonction du dopage, nos prévisions théoriques des propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont susceptibles d'être vérifiées et réalisées expérimentalement, dans une perspective de synthétiser ces matériaux afin de concrétiser ces calculs par l'obtention d'un prototype de matériau à base de DMS performant pour des applications dans le domaine de la spintronique.

En guise de perspective, nous suggérons d'étendre l'étude sur d'autres composés DMS et d'autres matériaux de la spintronique comme les alliages de Heusler, les pérovskites et les matériaux bidimensionnels, pour des avancées dans la spintronique, en mettant l'accent sur les aspects émergents tels que les isolants topologiques et les skyrmions magnétiques.

Finalement, nous espérons que les travaux présentés tout au long de cette thèse pourront non seulement aider des équipes expérimentales à expliquer leurs mesures, mais aussi inspirer de nouveaux travaux de recherche innovants.

## Bibliographie

- [1] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I. L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands. Review on spintronics : Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 509, 166711 (2020).
- [2] A. Fert, F. N. Van Dau. Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators. *Comptes Rendus Physique*. 20(7-8), 817- 831 (2019).
- [3] C.Ferman, M.Pannetier – Lecoœur, *Electronique de Spin et capteurs magnétiques*, *Refllet de la Physique* n°18.
- [4] R.C, Sousa, I, L. Prejbeann, Non – volatile magnetic random access memories (MRAM), *C.R, Physique* 6 (2005) 1013-1021.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, & W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, 39(7), 4828 (1989).
- [6] [6] S. Bandyopadhyay, B. Das, & A. E. Miller. Supercomputing with spin-polarized single electrons in a quantum coupled architecture. *Nanotechnology*, 5(2), 113 (1994).
- [7] [7] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3), 225-226 (1975).
- [8] [8] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Physical Review B*, 54(13), 9353 (1996).
- [9] [9] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, & P. Wyder. Excitation of a magnetic multilayer by an electric current. *Physical Review Letters*, 80(19), 4281 (1998).
- [10] N.S. Xing, H. Li, J.M. Dong, R. Long and C.W. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 600.
- [11] H. Luo, G. Liu, Z. Feng, Y. Li, L. Ma, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang and H. Xu, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 4063.
- [12] K. Yoshii, Magnetic properties of perovskite GdCrO<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 159(1), 204–208 (2001)
- [13] Bonanni, A.: Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. *Semicond. Sci. Technol.* 22, R41 (2007)
- [14] Coey, J.M.D.: Magnetism in d0 oxides. *Nat Mater* (2019)
- [15] Coey, J.M.D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B.: Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nat. Mater.*, 4 (2005)
- [16] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, First principles materials design for semiconductor spintronics, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 367.
- [17] T. Dietl, H. Ohno, Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures, *Rev. Mod. Phys.* 86, (2014) 187-251.
- [18] F. Goumrhar, F. Z. Cha, L. Bahmad, First principle calculations of electronic and magnetic properties of Cr doped HgSe, *Physica B Condens. Matter.* 570 (2019) 110-115.

- [19] R. Rami, N. Rkhioui, R. Ahl Laamara, and L. B. Drissi, Electronic and magnetic properties of TiO<sub>2</sub> [20] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from rst principles, EPL (Europhysics Letters) 61(3) (2003) 403.
- [20] L. B. Drissi, A. Benyoussef, E. H. Saidi, M. Bousmina, Monte Carlo simulation of magnetic phase transitions in Mn-doped ZnO, J. Magn. Mater. 323 (2011) 3001-3006.
- [21] Goumrhar, F., Bahmad, L., Mounkachi, O., Benyoussef, A.: Ab initio calculations of the magnetic properties of TM (Ti, V)-doped zinc-blende ZnO. Int. J. Mod. Phys. B. 31, 1850025 (2017)
- [22] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, SCIENCE 287(5455) (2000) 1019-1022.
- [23] Mynbaev, K.D., Shilyaev, A.V., Semakova, A.A., Bykhanova, E.V., Bazhenov, N.L.: Luminescence of II-VI and III-V nanostructures. Opto-Electron Rev. 25(3), 209–214 (2017)
- [24] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Stabilization of ferromagnetic states by electron doping in Fe-, Co- or Ni-doped ZnO, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 e Lett. 40 (2001) L334-L336.
- [25] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L555-L558.
- [26] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, First-principles theory of dilute magnetic semiconductors, Rev. Mod. Phys. 82 (2010) 1633e1690.
- [27] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, A. Benyoussef, Magnetic properties of vanadium doped CdTe: ab initio calculations, J. Magn. Mater. 428 (2017) 368-371.
- [28] Rai, S.C., Wang, K., Chen, J., Marmon, J.K., Bhatt, M., Wozny, S., Zhou, W.: Enhanced broad band photodetection through piezophototronic effect in CdSe/ZnTe Core/Shell nanowire array, Adv. Electron. Mater. 1(4), 1400050 (2015)
- [29] Zhang, X., Wu, D., Geng, H.: Heterojunctions based on II-VI Compound Semiconductor One-Dimensional Nanostructures and their optoelectronic applications. Crystals. 7(10), 307 (2017)
- [30] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: First principles materials design for semiconductor spintronics. Semicond. Sci. Technol. 17, 367– 376 (2002)
- [31] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F.: Ferromagnetic semiconductor heterostructures for spintronics. Ieee Transactions on Electron Devices 54(5), 945–954 (2007)
- [32] B. Yang, S. Li, X. Li, Z. Liu, H. Zhong, S. Feng, Ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric properties of SnTe based alloys prepared by melt spinning technique, J. Alloys Compd. 837 (2020) 155568.
- [33] M. Saadah, Thermal Management of Solar Cells, 2013.
- [34] T. Hori, J. Shiomi, Tuning phonon transport spectrum for better thermoelectric materials, Sci. Technol. Adv. Mater. 20 (1) (2019) 10–25.

- [35] A. Chauhan, V.V. Tyagi, S. Anand, Futuristic approach for thermal management in solar PV/thermal systems with possible applications, *Energy Convers. Manag.* 163 (2018) 314–354.
- [36] S. Duman, S. Bağcı, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases, *Phys. Rev. B* 73 (20) (2006) 205201.
- [37] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, Crystal structure of magnesium ditelluride, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (4) (1969) 943–946.
- [38] W. Klemm, K. Wahl, Notiz Über das Magnesiumtellurid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 266 (6) (1951) 289–292.
- [39] S. Duman, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava. First-principles studies of ground-state and dynamical properties of mgs, mgse, and mgte in the rocksalt, zinc blende, wurtzite, and nickel arsenide phases. *Phys. Rev. B*, (73) (2006) 201-205.
- [40] Ji-Hui Yang, Shiyu Chen, Wan-Jian Yin, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Electronic structure and phase stability of mgte, znTe, CdTe, and their alloys in the b3, b4, and b8 structures. *Phys. Rev. B*, (79) (2009) 202-245.
- [41] P. Brissonneau, *Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électronique*, Hermes Science Publication(1997).
- [42] J.M.D.Coe, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010).
- [43] Getzla, M. (2008). *Fundamentals of magnetism*. Springer.
- [44] R.Thompson, *Environmental magnetism*, Springer, 2012.
- [45] C.Stefanita, *Magnetism Basics and Applications*, Springer, 2012
- [46] Cannella, V., & Mydosh, J. A. (1972). Magnetic ordering in gold-iron alloys. *Physical Review B*, 6(11), 4220
- [47] M. A. Ruderman & C. Kittel. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical Review*, 96(1), 99-102 (1954). 116
- [48] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, 106(5), 893 (1957).
- [49] J. Coey, M. Venkatesan, C. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”, *Nature Materials* 4 (2005), 173-179.
- [50] Coey J M D, Venkatesan M et Fitzgerald C B, « Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides », *Nature Materials*, 4(2), 173–179 (2005)
- [51] Kikoin K et Fleurov V, « Superexchange in dilute magnetic dielectrics : Application to (Ti,Co)O2 », *Physical Review B*, 74(17), 174407 (2006)
- [52] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen & K. H. J. Buschow. New class of materials : half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024 (1983).
- [53] X. Li & J. Yang. First-principles design of spintronics materials. *National Science Review*, 3(3), 365-381 (2016)
- [54] X. Li, X. Wu & J. Yang. Room-temperature half-metallicity in La (Mn, Zn) AsO alloy via element substitutions. *Journal of the American Chemical Society*, 136(15), 5664-5669 (2014).
- [55] K. Schwarz. CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 16(9), L211 (1986).

- [56] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, & A. Barry. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *science*, 282(5386), 85-88 (1998).
- [57] Z. Zhang & S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*, 44(24), 13319 (1991).
- [58] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger & G. Güntherodt. Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by spin-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 65(6), 064417 (2002)
- [59] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *journal of applied physics* volume 91, number 10 15 (may 2002)
- [60] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *science*, 281(5379), 951-956 (1998).
- [61] J. Cibert & D. Scalbert. Diluted magnetic semiconductors : Basic physics and optical properties. In *Spin Physics in Semiconductors* (pp. 389-431). Springer, Berlin, Heidelberg (2008).
- [62] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* 287 (2000) 1019.
- [63] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 195205.
- [64] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, L. Esaki Diluted magnetic III-V semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1889) 1849.
- [65] S. B. Ma, Y. P. Sun, B. C. Zhao, P. Tong, X. B. Zhu, W. H. Song, Magnetic and electronic transport properties of Mn-doped silicon, *Solid State Commun.* 140(3-4) (2006) 192-196.
- [66] Z. A. Yunusov, Sh. U. Yuldashev, Kh. T. Igamberdiev, Y. H. Kwon, T. W. Kang, M. K. Bakhadyrkhanov, S. B. Isamov, N. F. ZikrillaeV, Ferromagnetic states of p-type silicon doped with Mn, *J. Korean Phys. Soc.* 64(10) (2014) 1461-1465.
- [67] S. Zhou, H. Schmidt, Mn-doped Ge and Si : A Review of the Experimental Status, *Materials* (Basel). 3(12) (2010) 5054-5082.
- [68] T. Story, R. R. Galazk, R. B. Frankel, P. A. Wolff, Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe, *Phys.Rev.Lett*, 56 (1986) 777.
- [69] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [70] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films, *Solid State Communications* 120(11) (2001) 439-443.
- [71] X. M. Cheng and C. L. Chien, Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7876.
- [72] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2582.
- [73] M. A. Garcia, J. M. Merino, E. Fernández Pinel, A. Quesada, J. de la Venta, M. L. Ruíz González, G. R. Castro, P. Crespo, J. Llopis, J. M. González-Calbet, A. Hernando, Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles, *Nano Lett.* 7(6) (2007) 1489-1494.

- [74] O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk, IV group dopant compensation effect in CdTe, *J. Cryst. Growth*. 197(3) (1999) 607-611.
- [75] M. Hassan, N. A. Noor, Q. Mahmood, B. Amin, Investigation of ferromagnetic semiconducting and opto-electronic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) alloys : a DFT-mBJ approach, *Curr. Appl. Phys.* 16 (11) (2016) 1473-1483.
- [76] Q. Li, X. Gong, C. Wang, J. Wang, K. Ip, S. Hark, Size-dependent periodically twinned ZnSe nanowires, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1436.
- [77] J. K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29-R64.
- [78] T. Akilan, N. Srinivasan, R. Saravanan, Magnetic and optical properties of Ti doped ZnO prepared by solid state reaction method, *Mater Sci Semicond Process.* 30 (2015) 381-387.
- [79] S. Amari, S. Mécabih, B. Abbar, B. Bouhafis, Half-metallic ferromagnetism in ZnCrTe and CdCrTe : Ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 50(10) (2011) 2785-2792.
- [80] L. Zhao, B. Zhang, Q. Pang, S. Yang, X. Zhang, W. Ge, J. Wang, Chemical synthesis and magnetic properties of dilute magnetic ZnTe :Cr crystals, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 092111.
- [81] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Alex Harwit, Armin Segmüller, L. L. Chang, Epitaxy of III-V diluted magnetic semiconductor materials, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Processing and Phenomena* 8 (1990) 176.
- [82] Y. Matsumoto, R. Takahashi, M. Murakami, T. Koida, Xiao-Juan Fan, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, Shin-Ya Koshihara, H. Koinuma, Ferromagnetism in Co-Doped TiO<sub>2</sub> Rutile Thin Films Grown by Laser Molecular Beam Epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics* 40(2) (2001) 11B
- [83] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide, *Science* 291(5505) (2001) 854-856.
- [84] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [85] E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) 73.
- [86] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [87] E. Schrodinger. *Ann. Physik.* 79, 361 (1926).
- [88] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [89] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24(1928)89.
- [90] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [91] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [92] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* B136(1964)864.
- [93] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A140(1965) 1133.
- [94] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [95] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 46(1992) 6671.
- [96] R. M. Dreizler and J. da Provincia, (1985) (Plenum, NewYork) [10]E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.* 34(1938) 678.
- [97] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58(1980) 1200.
- [98] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23(1981) 5048.

- [99] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45(1980) 566.
- [100] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996. Paragraphe spin LDA
- [101] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [102] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33(1986) 8800.
- [103] J.P. Perdew, Academie Verlag, Berlin, P 11(1991).
- [104] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73(2006) 235116.
- [105] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102(2009) 226401.
- [106] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124(2006) 221101
- [107] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [108] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, "Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations," Physical Review B, vol. 30, pp. 4734-4747, Oct 1984.
- [109] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+U method," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 9, no. 4, pp. 767-808, 1997.
- [110] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study," Physical Review B, vol. 57, pp. 1505-1509, Jan 1998.
- [111] C. Herring. Magnetism, volume IV. Academic, New-York, 1966.
- [112] J. Koringa, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, Physica 13 (1947) 392.
- [113] W. Kohn, Variational methods for periodic lattices, Phys. Rev. 87 (1952) 847.
- [114] W. Kohn, N. Rostoker, Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium, Phys. Rev. 94 (1954) 1111.
- [115] J. C. Slater, Damped electron waves in crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840.
- [116] F. S. Ham, B. Segall, Energy bands in periodic lattices-Green's function method, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- [117] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method recent developments and applications. Reports on Progress in Physics, 74 :096501, 2011.
- [118] B. A. Lippmann and Julian Schwinger. Variational Principles for Scattering Processes. I. Physical Review, 79(3) :469480, August 1950.
- [119] Jan Zablouil, Robert Hammerling, Peter Weinberger, Laszlo Szunyogh, Manuel Cardona, Peter Fulde, Klaus von Klitzing, Hans-Joachim Queisser, Roberto Merlin, and Horst Stamer, editors. Electron Scattering in Solid Matter, volume 147 of Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [120] J. S. Faulkner. Multiple-scattering approach to band theory. Physical Review B, 19(12) :6186-6206, June 1979.
- [121] H. Ebert and B. L. Gyory. On the scattering solutions to the Dirac equation for non-spherically-symmetric targets. Journal of Physics F : Metal Physics, 18(3) :451, 1988.

- [122] B. L. Gyorffy and M. J. Stott. Band structure spectroscopy of metals and alloys of Fabian, Derek J. and Watson, L. M. Academic Press, 1973.
- [123] Antonios Gonis and William H. Butler. Multiple Scattering in Solids. Springer Science & Business Media, 2000.
- [124] Roger G. Newton. Scattering Theory of Waves and Particles. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982.
- [125] J. S. Faulkner. Scattering theory and cluster calculations. Journal of Physics C : Solid State Physics, 10(23) :4661, 1977.
- [126] Xindong Wang, X.-G. Zhang, W. H. Butler, G. M. Stocks, and B. N. Harmon. Relativistic- multiple-scattering theory for space-lling potentials. Physical Review B, 46(15) :9352 9358, October 1992.
- [127] E. Tamura. Relativistic single-site Green function for general potentials. Physical Review B, 45(7) :32713278, February 1992.
- [128] J. S. Faulkner and G. M. Stocks. Calculating properties with the coherent-potential approximation. Physical Review B, 21(8) :32223244, April 1980.216
- [129] R. Zeller, J. Deutz, and P. H. Dederichs. Application of complex energy integration to selfconsistent electronic structure calculations. Solid State Communications, 44(7) :993 997, November 1982.
- [130] Müller, S., & Zunger, A. (2001). Structure of ordered and disordered brass. Physical Review B, 63(9), 094204.
- [131] Soven, P. (1967). Coherent-potential model of substitutional disordered alloys. Physical Review, 156(3), 809.
- [132] Velický, B., Kirkpatrick, S., & Ehrenreich, H. (1968). Single-site approximations in the electronic theory of simple binary alloys. Physical Review, 175(3), 747.
- [133] Lax, M. (1951). Multiple scattering of waves. Reviews of Modern Physics, 23(4), 287.
- [134] Beeby, J. L. (1964). Electronic structure of alloys. Physical Review, 135(1A), A130.
- [135] Stocks, G. M., Temmerman, W. M., & Gyory, B. L. (1978). Complete solution of the Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential-approximation equations : Cu-Ni alloys. Physical Review Letters, 41(5), 339.
- [136] Johnson, D. D., Nicholson, D. M., Pinski, F. J., Györy, B. L., & Stocks, G. M. (1990). Total-energy and pressure calculations for random substitutional alloys. Physical Review B, 41(14), 9701.
- [137] Tatarchenko, A. F., Stepanyuk, V. S., Hergert, W., Rennert, P., Zeller, R., & Dederichs, P. H. (1998). Total energy and magnetic moments in disordered Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> alloys. Physical Review B, 57(9), 5213.
- [138] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys & A. P. Sutton. Electron- energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+ U study. Physical Review B, 57(3), 1505 (1998).
- [139] J.L. Bellaiche and David Vanderbilt. Virtual crystal approximation revisited : Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. Physical Review B, 61(12) :78777882, March 2000
- [140] R. Martin. Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Univ. Pr., West Nyack, NY (2004)

- [141] J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson & O. Grechnev. Full-Potential Electronic Structure Method : energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory (Vol. 167). Springer Science & Business Media (2010)
- [142] I. Mertig, E. Mrosan & P. Ziesche. Multiple scattering theory of point defects in metals (1987).
- [143] M. Jähnert. Copenhagen Reactions : The Intensity Problem in Copenhagen, 1924-1925. In Practicing the Correspondence Principle in the Old Quantum Theory (pp. 211-253) Springer, Cham (2019).
- [144] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Phys. Rev. Lett., 61 :2472–2475, Nov 1988
- [145] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev B39:4828–4830, Mar 1989.
- [146] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. Physics letters A, 54(3), 225-226 (1975).
- [147] Z. Tai, C. Yang, X. Hu, Y. Xie. Structural and optical properties of Er-doped AlN. Integr. Ferroelectr. 192(1) (2018) 154-163.
- [148] A. Fert. The present and the future of spintronics. Thin Solid Films, 517(1), 2-5 (2008).
- [149] A. Fert. Origin, development, and future of spintronics (Nobel lecture). Angewandte Chemie International Edition, 47(32), 5956-5967 (2008).
- [150] A. Fert, & F. N. Van Dau. Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators. Comptes Rendus Physique, 20(7-8), 817-831 (2019).
- [151] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong & R. Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. Physical review letters, 74(16), 3273 (1995).
- [152] [151] T. Miyazaki, N. Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction. Journal of magnetism and magnetic materials, 139(3), L231-L234 (1995).
- [153] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 159(1), L1 (1996).
- [154] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. Physical Review B, 54(13), 9353 (1996)
- [155] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 :219, 1903.
- [156] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 144(852) :340-359, March 1934.
- [157] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets. Physical Review Letters, 50(25) :2024 - 2027, June 1983.
- [158] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. Progress in Solid State Chemistry, 39 :1, 2011.

- [159] J. Cibert, J. F. Bobo, U. Lüders. Development of new materials for spintronics. *C. R. Phys.* 6(9) (2005) 977-996.
- [160] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, & Y. Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703), 677-680 (1998).
- [161] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, & Y. Tokura. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ . *Physical Review B*, 59(17), 11159 (1999).
- [162] J. McCallum, R. W., Lewis, L. H., Skomski, R., Kramer, M. J., & Anderson, I. E. (2014). Practical aspects of modern and future permanent magnets.
- [163] J. Skomski, R., Manchanda, P., Kumar, P., Balamurugan, B., Kashyap, A., & Sellmyer, D. J. (2013). Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(7), 3215-3220.
- [164] Cheng, X., Boone, C. T., Zhu, J., & Krivorotov, I. N. (2010). Nonadiabatic stochastic resonance of a nanomagnet excited by spin torque. *Physical review letters*, 105(4), 047202.
- [165] Endoh, T., & Honjo, H. (2018). A recent progress of spintronics devices for integrated circuit applications. *Journal of Low Power Electronics and Applications*, 8(4), 44.
- [166] Makarov, A., Windbacher, T., Sverdlov, V., & Selberherr, S. (2016). CMOS-compatible spintronic devices : a review. *Semiconductor Science and Technology*, 31(11), 113006.
- [167] Nozaki, T., Yamamoto, T., Miwa, S., Tsujikawa, M., Shirai, M., Yuasa, S., & Suzuki, Y. (2019). Recent progress in the voltage-controlled magnetic anisotropy effect and the challenges faced in developing voltage-torque MRAM. *Micromachines*, 10(5), 327.
- [168] Sbiaa, R., & Piramanayagam, S. N. (2017). Recent developments in spin transfer torque MRAM. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 11(12), 1700163.
- [169] Bhatti, S., Sbiaa, R., Hirohata, A., Ohno, H., Fukami, S., & Piramanayagam, S. N. (2017). Spintronics based random access memory : a review. *Materials Today*, 20(9), 530-548.
- [170] Seshan, K. (2002). Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon. CRC Press.
- [171] Mckelvey, J. P.(1966). Solid-State and Semiconductor Physics,(Harperand Row, New York. Sect,
- [172] Tyagi, M. S.(2008).Introduction to semiconductor materials and devices. John Wiley & Sons.
- [173] [Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, P. (1976). Introduction to solid state physics, 8 Wiley. New York.
- [174] M. Born & T.Von Kármán. über schwingungen in raumgittern (1967).
- [175] P. Hofmann. Solid state physics : an introduction. John Wiley & Sons (2015).
- [176] [H.F. Wo tr, Semiconductors, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [177] Sze, S. M., & Sze, S. M. (1985). Selected solutions for semiconductor devices : physics and technology.Wiley.

- [178] Neumann, H.(1986).RE Hummel. Electronic Properties of Materials. An Introduction for Engineers. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1985, 319 pages, 219 gures, 30 tables, DM 116.-, ISBN 3-540-15631-3 Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, ISBN (387)15631 -3 Springer-Verlag New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo.
- [179] Seeger, K. (2013). Semiconductor physics. Springer Science & Business Media
- [180] Ladany, I. (1989). Approaches toward a blue semiconductor laser.
- [181] Pantelides, S. T., Selloni, A., & Car, R. (1985). Energy-gap reduction in heavily doped silicon: Causes and consequences. *Solid-State Electronics*, 28(1-2), 17-24.
- [182] G. Burns. Solid State Physics Academic Press. Inc., United States (1985).