

N°d'ordre :

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

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Physique**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **Doctorat en Sciences**

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

**BAHLOUL HOCINE**

Thème :

**Etude de premier-principe des propriétés structurales,  
électroniques et magnétiques de sélénure  
de baryum dopé aux éléments 3d**



Thèse soutenue le **16/04/2019** devant le jury composé de :

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
01	LASRI Boumediene	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	MOKADDEM Allel	MCA	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Rapporteur
03	DOUMI Bendouma	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	AMARA Kadda	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MESKINE Mohamed	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	BENSAID Djillali	MCA	Centre universitaire Aïn Témouchent	Examineur

## **Remerciements**

*Première page du manuscrit mais derniers mot rédigés pour conclure cette belle aventure.*

*En premier, je remercie **Dieu** qui nous a donné la force, la volonté et la patience pour mener ce travail à terme.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements et mon profond respect à mon cher encadrant monsieur Mokaddem Allel, maître de conférence au centre universitaire d'El Bayadh et à mon co-encadrant monsieur Doumi Bendouma, maître de conférence à l'université de Saida, pour leurs conseils, leurs patiences ainsi de leurs qualités humaines et leurs compétences scientifiques.*

*Je tiens à remercier monsieur Lasri Boumediene, professeur à l'université de Saida d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je remercie sincèrement les membres de jury : Messieurs Amara Kadda et Meskine Mohamed, maîtres de conférences à l'université de Saida et monsieur Bensaid Djilali maître de conférences au centre universitaire d'Ain Temouchent, d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de faire partie du jury.*

*Mes grands remerciements vont également à Messieurs : Berber Mohamed et Medjahed Baghdad, maîtres de conférences pour leurs disponibilités et leurs précieux conseils et encouragements.*

# Table des matières

Liste des abréviations .....	
Liste des Figures .....	
Liste des tableaux .....	
Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	5

## CHAPITRE I

Etat de l'art sur les semi-conducteurs magnétiques dilues DMS .....	8
I-1. Introduction .....	9
I-2. Semi conducteurs magnétiques dilues DMS .....	9
I-3. Electronique moderne et l'électronique de spin (Spintronique) .....	11
I-4. Interaction magnétique .....	14
I-4.1. Interaction d'échange sp-d .....	14
I-4.2. Double échange .....	17
I-4.3. Super échange .....	20
I-4.4. Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel- Kasuya- Yosida) .....	22
I-5. Définition d'un matériau demi-métallique .....	24
I-6. Les différents types des DMS .....	26
I-6.1. Les DMS a base des semi conducteurs <b>IV – VI</b> .....	27
I-6.2. Les DMS a base des semi conducteurs <b>III – V</b> .....	29
I-6.3. Les DMS a base des semi conducteurs <b>II – VI</b> .....	33
I-6.4. Les DMS a base des semi conducteurs <b>IV</b> .....	42
Références bibliographiques .....	46

## CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité ( Density Functional Theory) DFT .....	56
---	----

II.1. Les approximations élémentaires .....	57
II.1.1. Hamiltonien exact d'un matériau .....	58
<b>II-1.2</b> Approximation de Born – Openheimer .....	58
<b>II-1.3</b> Approximation de Hartree .....	59
<b>II-1.2</b> Approximation de Hartree – Fock .....	61
<b>II-2</b> Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	62
<b>II-2 .1</b> Introduction .....	63
<b>II-2 .2</b> Théorème de Hohenberg et Kohn .....	64
<b>II-2 .3</b> Le concept de Kohn et Sham .....	66
<b>II-2 .4</b> Equations de Kohn et Sham .....	67
<b>II-2 .5</b> Approximation de la densité locale LDA .....	69
<b>II-2 .6</b> Approximation du gradient généralisé GGA .....	71
<b>II – 3</b> Le schéma d'auto –cohérence du calcul du potentiel .....	71
<b>II –4</b> La méthode des ondes planes augmentées linéarisées <b>FP – LAPW</b> .....	
74	
<b>II –4 .1</b> Présentation de la méthode FP – LAPW .....	74
<b>II –4 .2</b> La méthode des ondes planes augmentées APW .....	74
<b>II –4 .3</b> Principe de la méthode FP – LAPW .....	78
<b>II –4 .3 .1</b> Les rôles des énergies de linéarisation $E_i$ .....	80
<b>II –4 .3 .2</b> Construction des fonctions radiales .....	80
<b>II – 5</b> Les implémentations de la DFT .....	81
Références bibliographiques .....	83

## CHAPITRE III

Résultats et interprétations .....	86
<b>III . 1</b> Détails des méthodes de calculs .....	87
<b>III . 2.1</b> Structures cristallines des composés <b>Ba Se et Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se</b> .....	89
<b>III . 2.2</b> Paramètres structuraux .....	90
<b>III . 3</b> Propriétés électroniques se demi-métalliques de <b>Ba Se et Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se</b> .....	92
<b>III . 3.1</b> Structure des bandes .....	92
<b>III . 3.2</b> Densité d'états électroniques D.O.S .....	97
<b>III . 4</b> Propriétés magnétiques des composés <b>Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se</b> .....	101
<b>III . 4.1</b> Moments magnétiques .....	101
Références bibliographiques .....	104
<b>Conclusions</b> .....	106
<b>Publication :</b> Electronic Structures and Ferromagnetic Properties .....	
of 3d (Cr) – Doped Ba Se Barium Selenide.	

## Liste des Abréviations

<b>DMS</b>	Semiconducteurs magnétiques dilués
<b>DFT</b>	Théorie fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	Approximation de densité locale
<b>GGA</b>	Approximation de gradient généralisée
<b>APW</b>	Méthode des ondes planes augmentées
<b>LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
<b>FP-LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
<b>WIEN2k</b>	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
<b>GGA-WC</b>	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
<b>GGA-PBE</b>	l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>GMR</b>	La magnéto-résistance géante
<b>MRAM</b>	La mémoire vive magnétique
<b>TMR</b>	La magnéto-résistance à effet tunnel
<b>MTJ</b>	La jonction tunnel magnétique
<b>DOS</b>	Densité d'états électronique
<b>DM</b>	Demi-métallique
<b>DMF</b>	Demi-métallique ferromagnétique

---

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b>	Semiconducteur hôte CdTe et DMS CdMnTe	10
<b>Figure I.2</b>	Modèle pour double échange	20
<b>Figure I.3</b>	Mécanisme de super échange pour une paire d'ions $d^1$ couplée par un ligand $p^0$ en convention trou.	22
<b>Figure I.4</b>	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement $d$ de l'ion magnétique situé en site $n_0$ . $\uparrow$ et $\downarrow$ représentent l'orientation des moments magnétiques	23
<b>Figure I.5</b>	Schéma du modèle de structure de bande utilisé dans l'analyse du transport et des propriétés optiques des matériaux IV-VI DMS.	28
<b>Figure II.1</b>	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système	72
<b>Figure II.2</b>	Potentiel « Muffin-Tin »	75
<b>Figure II.3</b>	Les principaux choix d'implémentation de la DFT	82
<b>Figure III.1</b>	Variation de l'énergie totale des matériaux BaSe et $Ba_{1-x}Cr_xSe$ en fonction du volume. <b>(a)</b> BaSe, <b>(b)</b> $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ , <b>(c)</b> $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ et <b>(d)</b> $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .	88
<b>Figure III.2</b>	Structures cristallines des composés BaSe et $Ba_{1-x}Cr_xSe$ . <b>(a)</b> BaSe, <b>(b)</b> $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ , <b>(c)</b> $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ et <b>(d)</b> $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .	90
<b>Figure III.3</b>	Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de BaSe.	95
<b>Figure III.4</b>	Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ .	95
<b>Figure III.5</b>	Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ .	96
<b>Figure III.6</b>	Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .	96

---

*Liste des Figures*

---

<b>Figure III.7</b>	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se.	98
<b>Figure III.8</b>	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se.	99
<b>Figure III.9</b>	DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se.	100

---

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I -1</b>	Une comparaison des interactions magnétiques	24
<b>Tableau I -2</b>	Données thermodynamiques associées aux matériaux III-V	31
<b>Tableau II-1</b>	Le choix d'implémentation dans la DFT	82
<b>Tableau III -1</b>	Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs premières dérivées ( $B'$ ) des composés BaSe, Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se, Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se et Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se.	92
<b>Tableau III -2</b>	Les calculs de la bande interdite indirecte ( $E^{\Gamma-X}$ ) de BaSe, les gaps demi-métalliques ferromagnétiques ( $G_{DMF}$ ) et gaps demi-métalliques ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires des composés Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se, Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se et Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se.	94
<b>Tableau III -3</b>	Moments magnétiques totaux et locaux par atome de Cr (en magnéton de Bohr $\mu_B$ ) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se, Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se et Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se.	101
<b>Tableau III -4</b>	Les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ , et les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se, Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se et Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se.	103

---

*Introduction générale*

## Introduction générale :

La Spintronique est un nouveau domaine de la physique qui exploite les propriétés des particules quantiques dites spin et qui s'intéresse plus particulièrement au transport de courant de spin dans les structures solides. Elle est issue des travaux sur la magnétorésistance dite géante (GMR) menés à partir de la fin de la décennie 1980 et ayant conduit aux découvertes qui ont permis aux français Albert Fert de l'université Paris Sud et à l'allemand Peter Grünberg du Centre de Recherche Jülich d'obtenir le Prix Nobel 2007 [1-3].

Les unités logiques et les puces mémoires opérant au moyen du spin électronique, par opposition à la charge d'électrons, devraient fonctionner beaucoup plus rapidement que les composants électroniques, consommer moins d'énergie et conserver les informations après coupure de l'alimentation. Cependant, l'application d'éléments spintroniques est limitée en pratique par l'absence de semi-conducteurs magnétiques qui conservent toutes les caractéristiques nécessaires à température ambiante [3].

Ces dernières années, les recherches expérimentales et théoriques ont beaucoup attiré l'attention sur les semi-conducteurs II-VI et III-V dopés aux métaux de transition en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques intéressantes et de leur utilisation remarquable en tant que matériaux fondamentaux pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Les systèmes DMS basés sur les semi-conducteurs II-VI et III-V sont considérés comme des candidats potentiels pour les applications spintroniques modernes, puisque, ils présentent une stabilité dans la configuration de commande ferromagnétique et montrent un comportement ferromagnétique semi-métallique [4-10]. L'électronique à base de spin ou la spintronique est un domaine de recherche moderne exploitant le spin électronique ainsi que sa charge en tant que liberté au deuxième degré pour

améliorer les performances de traitement et le stockage de données d'appareils à base de spin. Les avantages attendus des dispositifs spintroniques par rapport aux dispositifs électroniques classiques seraient la non-volatilité, l'accélération de la vitesse de traitement des données, l'augmentation de la densité du transistor et la diminution de la consommation d'énergie [11]. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur les propriétés semi-métalliques et magnétiques du DMS basées sur des semi-conducteurs III – VI et II-VI, tels que l'InSb dopé au Mn [12], l'AlSb dopé au Mn [13], le AlSb dopé au V [14], le GaAs dopé au Mn [15], la théorie des semi-conducteurs ferromagnétiques (III, Mn) V [16], le ZnS dopé au Ni [17], le ZnS dopé au Fe [18], le (C, Fe) dopé au CdSe [19], au ZnS [20] dopé au V, au BaS dopé au V [21] et au SrO dopé au V [22].

D'après nos connaissances et selon les recherches disponibles dans la littérature, il n'existe aucune étude expérimentale ou théorique réalisée sur les propriétés magnétiques et électroniques du DMS à base de BaSe dopé au Cr. Dans ce mémoire de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques de  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  à différentes concentrations  $x = 0,25, 0,5$  et  $0,75$ . Nous avons utilisé dans notre prédiction la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23], le potentiel d'échange et de corrélation étant décrit par l'approximation du gradient généralisée GGA avec la fonctionnalité de WC [24].

Notre thèse est structurée en trois chapitres. Dans le premier, nous présentons un état de l'art sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), en montrant les différents types de ces semiconducteurs ainsi que les différentes interactions d'échange dans ces matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée dans le second chapitre y compris la

méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats obtenus à partir du premier principe de la DFT basés sur la méthode FP-LAPW et l'approximation du gradient généralisée GGA avec la fonctionnalité de WC introduite dans le code WIEN2k. Nos discussions et interprétations ont été portés essentiellement sur les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques de  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  aux différentes concentrations ( $x = 0,25, 0,5$  et  $0,75$ ).

---

## References

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N.V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61(21), 2472–2475 (1988)
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39(7), 4828–4830 (1989)
- [3] Doklady Physics, Vol. 50, No. 5, pp. 239–240. (2005) Translated from Doklady Akademii Nauk, Vol. 402, No. 3, 2005, pp. 181–183. Original Russian Text (2005)
- [4] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L485–L487 (2001)
- [5] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. Science **294**, 1488–1495 (2001)
- [6] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: Investigations of structural, electronic, and half-metallic ferromagnetic properties in (Al, Ga, In)<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>N (M = Fe, Mn) diluted magnetic semiconductors. J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 515 (2013)
- [7] Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe. Eur. Phys. J. B **88**, 93 (2015)
- [8] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: Investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetic behavior with large half-metallic gap in Sr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O. J. Comput. Electron. **16**, 542–547 (2017)
- [9] Matsukura, F., Tokura, Y., Ohno, H.: Control of magnetism by electric fields. Nat. Nanotechnol. **10**, 209–220 (2015)
- [10] Nie, T., Tang, J., Wang, K.L.: Quest for high-Curie temperature Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> diluted magnetic semiconductors for room temperature spintronics applications. J. Cryst. Growth **425**, 279–282 (2015)

- 
- [11] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: Mn and other magnetic impurities in GaN and other III–V semiconductors-perspective for spintronic applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 828–834 (2008)
- [12] U.P. Verma, N. Devi, S. Sharma, and P. Jensen: Spin-polarized first-principles study of ferromagnetism in zinc-blende  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ . *Eur. Phys. J. B* **81**, 381–386 (2011)
- [13] Gul. Rahman, Sungle Cho, and Soon Cheol Hong: Half metallic ferromagnetism of Mn doped AlSb: A first principles study. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **244**, 4435 (2007)
- [14] Asmaa Zerouali, Allel Mokaddem, Bendouma Doumi, Fethallah Dahmane, Mohammed Elkeurti, Adlane Sayede and Abdelkader Tadjer: First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ . *J. Comput. Electron.* **15**, 1255-1262 (2016)
- [15] Yu, K.M., Walukiewicz, W.: Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  on its Curie temperature. *Phys. Rev. B.* **65**, 201303(R) (2002)
- [16] Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., Kučera, J., MacDonald, A.H.: Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809-864 (2006)
- [17] Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S.: Room temperature ferromagnetism and half metallicity in nickel doped ZnS: experimental and DFT studies. *Mater. Chem. Phys.* **160**, 440–446 (2015)
- [18] Akhtar, M.S., Malik, M.A., Alghamdi, Y.G., Ahmad, K.S., Riaz, S., Naseem, S.: Chemical bath deposition of Fe-doped ZnS thin films: investigations of their ferromagnetic and half-metallic properties. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **39**, 283–291 (2015)
- [19] Tian, J.H., Song, T., Sun, X.W., Wang, T., Jiang, G.: First-principles study on the half-metallic ferromagnetism and optical properties of Fe-doped CdSe and Co-doped CdSe. *Supercond. Nov. Magn.* **30**, 521–528 (2017)
- [20] Rabbani, S.F., Banu, I.B.S.: An ab-initio calculation of halfmetallic ferromagnetism in vanadium doped ZnS. *J. Alloys Compd.* **695**, 3131–3138 (2017)
-

- [21] Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: Electronic and ferromagnetic properties of 3d(V)-doped (BaS) barium sulfide. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 917–923 (2017)
- [22] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt SrO. *J. Electron. Mater.* **47**, 449–456 (2018)
- [23] W. Kohn and L. J. Sham: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140** A1133-A1138 (1965)
- [24] Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B.* **73**, 235116 1-6 (2006)

*Chapitre I*

Etat de l'Art sur les Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS

## **I.1 introduction**

Dans les applications basées sur la manipulation des porteurs de charge électrique dans les semiconducteurs à l'instar de la microélectronique, le spin porté par l'électron et son moment magnétique ne sont pas utilisés. Par contre, les propriétés magnétiques sont exploitées dans les systèmes d'enregistrement, et une « électronique de spin » se développe actuellement dans les assemblages de métaux magnétiques. Les chercheurs ont fait le lien entre ces deux domaines en intégrant l'électronique de spin à la microélectronique: c'est ce que permettait la réalisation de matériaux semiconducteurs proches de ceux utilisés en microélectronique, mais présentant un comportement magnétique contrôlé par les porteurs. Dans ce contexte, nous présentons une étude détaillée sur les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS).

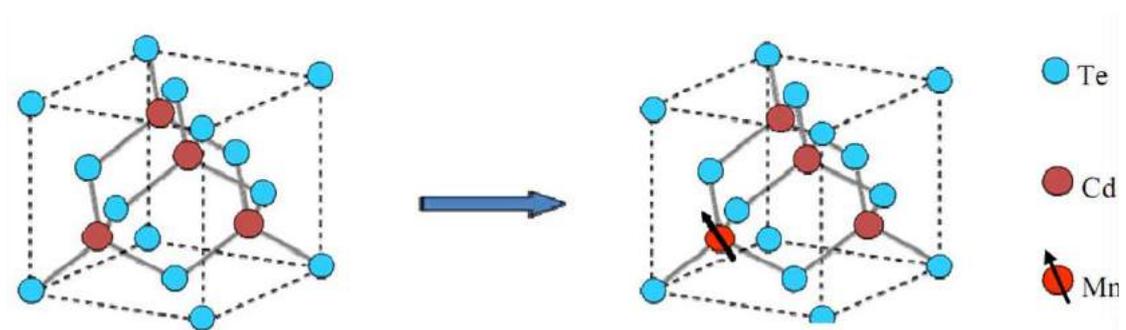
## **I.2 Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS**

Le problème clé de la spintronique est l'absence de nouveaux ferromagnets possédant, (à des températures supérieures à la température ambiante), une combinaison de propriétés semi-conductrices, magnétiques et optiques qui sont nécessaires pour la microélectronique. L'intérêt dans ce domaine est caractérisé non seulement par ses perspectives fascinantes mais aussi par les résultats intéressants déjà obtenus [1, 2]. Il s'agit tout d'abord de la solution des tâches liées à la transmission et au traitement de l'information.

Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [3] produits par du métal de transition dopant ou des ions de métaux des terres rares en semiconducteurs non magnétiques ont été très intéressants pour réaliser des dispositifs spintroniques tels que le spin LED [4], transistor à effet de champ de spin [5]. La compatibilité des propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices a été révélée pour la première fois (en 1960) dans le semi-conducteur magnétique

CrBr<sub>3</sub> avec la température de Curie 37 K. Ce composé est devenu le point de départ des matériaux semiconducteurs magnétiques concentrés, semi-métaux, et semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [6].

Les différentes définitions de semiconducteur magnétique dilué (Diluted Magnetic Semiconductor) (DMS) ou semiconducteur semi-magnétique ont été employées à partir des années 60 lorsque ces semiconducteurs présentaient une phase magnétique verre de spin [7]. La dénomination de semiconducteur ferromagnétique est apparue au début des années 90 lors des recherches de l'élaboration des DMS à base des semiconducteurs III-V par l'incorporation des éléments magnétiques. Le premier DMS à base de semiconducteur III-V a pu être fabriqué en incorporant du Mn dans une matrice InAs [7]. Le InMnAs a montré des propriétés ferromagnétiques grâce au Mn qui est un accepteur dans un semiconducteur III-V ce qui induit le ferromagnétisme à travers les trous. [7-9]. Les DMS sont des semiconducteurs pour lesquels on substitue une fraction d'atomes (cation) du semiconducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique (voir figure I.1)



**Figure I.1** : Semiconducteur hôte CdTe et DMS CdMnTe

Dans les matériaux DMS, les électrons de bande de conduction délocalisés et les trous de bande de valence interagissent avec les moments magnétiques localisés associés aux atomes magnétiques. Généralement,

lorsque les ions de transition 3d métalliques sont substitués aux cations de l'hôte, la structure électronique résultante est influencée par une forte hybridation des orbitales 3d de l'ion magnétique et principalement des orbitales p des anions hôtes voisins. Cette hybridation donne lieu à une forte interaction magnétique entre les spins 3d localisés et les porteurs dans la bande de valence de l'hôte [10].

### **I.3 Electronique moderne et l'électronique de spin (Spintronique)**

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. Le spin, qui n'est pas utilisé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information [10,11]. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique appelée électronique de spin ou la spintronique. La spintronique est la branche de la science qui traite de la manipulation active des degrés de liberté de rotation dans les matériaux à l'état solide. La science a une longue tradition commençant par le travail théorique de Mott en 1936 sur le transport à spin polarisé. Mais l'intérêt dans ce domaine était inactif jusqu'à l'œuvre des groupes [4,5]. Le champ a connu une croissance explosive depuis la découverte des matériaux magnéto-résistifs géants (GMR), et a trouvé des applications commerciales très réussies.

La revue concerne les principes fondamentaux de la spintronique (électronique de transport spin). Le matériau couvre les interactions spin spin et la relaxation du spin dans les semiconducteurs ainsi que les effets liés à l'injection de spin dans la matière condensée. Des exemples de dispositifs

spintroniques prometteurs sont donnés, les exigences pour les matériaux spintroniques sont formulées, les méthodes de synthèse des matériaux spintroniques sont décrites et les propriétés physico-chimiques de certains matériaux sont caractérisées. Les matériaux spintroniques organiques sont brièvement décrits et l'état de l'art dans le domaine de la recherche sur les matériaux semiconducteurs magnétiques non homogènes possédant un ferromagnétisme à haute température est décrit. L'accent est mis sur la liaison chimique et la structure électronique des impuretés magnétiques dans les semiconducteurs, la prise en compte de la nature du ferromagnétisme et sur le caractère des interactions d'échange entre les spins localisés dans de nouveaux matériaux spintroniques.

L'électronique de spin est un domaine très récent de science et de technologie qui se développe rapidement, il traite des relations responsables de caractéristiques spécifiques des interactions de spin dans les métaux, des semiconducteurs dopés avec des éléments de transition ou des hétérostructures qui assurent des propriétés uniques de ces matériaux [4-5]. Les recherches dans ce domaine ont permis d'améliorer les dispositifs de stockage informatique [12]. La plupart des dispositifs fonctionnels en électronique de spin, capteurs et mémoires pour l'essentiel reposent sur des hétéro-structures comportant des couches minces de métaux ferromagnétiques [13]. Albert Fert et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence la magnéto-résistance géante (GMR) en 1988 [14]. Son utilisation a permis d'augmenter les capacités de stockage des disques durs des ordinateurs. Albert Fert et Peter Grünberg en Allemagne [15] se sont ainsi vu décerner le prix Nobel de physique en 2007 pour leur découverte.

Il existe au moins trois critères qui doivent être satisfaits par les matériaux semiconducteurs spintroniques les plus prometteurs [16]:

- 1) Les propriétés ferromagnétiques de ces matériaux contenant des supports de courant mobile de type n et p doivent être conservées aux températures de fonctionnement des dispositifs semiconducteurs (au-dessus de la température ambiante);
- 2) Parmi les technologies importantes sont des voies de synthèse relativement simples et peu coûteuses pour les matériaux spintroniques et les méthodes d'intégration des articles avec des circuits à semiconducteurs classiques;
- 3) Il est souhaitable que les semiconducteurs ferromagnétiques possèdent non seulement les propriétés magnétiques nécessaires mais conservent également la structure et les propriétés physico-chimiques des matrices de semiconducteurs de départ sans détérioration de leurs caractéristiques utiles [17].

L'utilisation des techniques de croissance complexes et des méthodes expérimentales de haut niveau pour la synthèse des matériaux spintroniques est coûteuse. Les semiconducteurs ferromagnétiques pour les applications spintroniques sont, en règle générale, synthétisés en utilisant des techniques coûteuses de dépôt sous vide, y compris l'épitaxie par faisceau moléculaire, l'irradiation laser et l'implantation ionique. Dans le même temps, la méthode la plus utilisée pour la préparation de composés chimiques est une synthèse relativement rapide et peu coûteuse d'échantillons avec des compositions contrôlées et une structure à partir de poudres de haute pureté [16-17].

La polyvalence de ces méthodes les rend parfaits pour la synthèse de substances avec des propriétés spécifiées et caractéristiques. La production de matériaux spintroniques à bas prix nécessite une étroite collaboration entre les physiciens, les chimistes, les scientifiques des matériaux et les

ingénieurs et l'intégration des principes de la spintronique avec la technologie des nouveaux semiconducteurs ferromagnétiques [16-17].

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

Les systèmes à faible dimension de semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ont suscité beaucoup d'intérêt [18,19]. L'aspect du confinement quantique sur les interactions d'échange est une question intéressante du point de vue de la physique et de l'application.

Afin d'étudier la dépendance dimensionnelle des interactions d'échange dans les DMS, il est préférable d'étudier les états électroniques confinés dans les puits quantiques magnétiques. Le système  $Cd_{1-x}Mn_xTe = Cd_{1-y}Mg_yTe$  est l'un des systèmes idéaux car une couche de puits quantique magnétique de  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  est insérée entre des couches de barrière non magnétique de  $Cd_{1-y}Mg_yTe$  et aussi parce que le décalage du réseau est très faible [20].

##### **I-4.1. L'interaction d'échange sp-d**

Dans les systèmes à faible dimension de DMS, on s'attend à ce que l'interaction d'échange sp-d dépend de la dimensionnalité et des constantes d'interaction d'échange pour la bande de conduction et la bande de valence  $N_{0\alpha}$ ,  $N_{0\beta}$  sont différents dans les puits quantiques de ceux en matériaux en totalité [22-24]. Mackh et al. a étudié un système  $Cd_{1-x}Mn_xTe =$

$Cd_{1-x-y}Mn_xMg_yTe$  où la concentration d'ions magnétiques est uniforme dans tout le système [24].

L'interaction d'échange entre les électrons  $d$  et les porteurs des bandes de valence et de conduction peut s'écrire sous la forme d'un Hamiltonien d'Heisenberg:

$$H_{ech} = \sum_{R_j} J(R_i - r) S_i S_j \quad (I.1)$$

L'interaction entre les électrons localisés et délocalisés dans les métaux a longtemps été étudiée dans le domaine de la physique à l'état solide. Dans un métal non magnétique dopé avec des impuretés de transition (TM), en appelant un système Kondo, l'interaction entre les électrons (d) localisés et les électrons sp délocalisés influence les propriétés fondamentales du métal, en particulier ses propriétés magnétiques [25]. Un système de Kondo avec un nombre fini d'atomes a également été étudié dans le régime du cluster. Il faut noter que les grappes de métaux (Au, Ag et Cu) dopés avec des atomes 3D TM (Fe, Co, Ni, etc.) ont été étudiés par des calculs quantiques chimiques [26-33] et par spectrométrie de masse par lesquels on a observé des nombres en granulométrie de haute stabilité [34-38]. La structure électronique d'un système de grappes métalliques peut être traitée dans le cadre du modèle Anderson de manière analogue aux systèmes en totalité avec une forte corrélation électronique [39]; Les électrons de valence sp sont délocalisés dans tout le groupe, tandis que les électrons 3D sont localisés sur l'atome de l'impureté TM, de sorte que le groupe conserve un moment magnétique local sur le site des impuretés. La propriété magnétique de l'atome TM est fortement affectée par une interaction entre les électrons sp délocalisés et les électrons 3D localisés (interaction sp-d), comme dans le cas des grappes homonucléaires TM [40-43].

Les électrons délocalisés confinés dans un volume fini d'un cluster forment des coquilles électroniques en raison de l'effet de taille quantique. Par exemple, un puits de potentiel sphérique d'un simple cluster de sp-métal crée des cases électroniques indexées par des nombres quantiques principaux,  $n$  et des nombres quantiques angulaires,  $l$ ; 1s ( $n = 1, l = 0$ ), 1p ( $n = 1, l = 1$ ), 1d ( $n = 1, l = 2$ ), 2s ( $n = 2, l = 0$ ), etc. Chaque case électronique consiste de niveaux d'énergie dégénérés  $(2l + 1)$  et accueille  $2(2l + 1)$

électrons. La validité de ce modèle se manifeste dans l'amélioration de l'abondance de masse à la taille de la fermeture électronique-case [44, 45]. Par contre, les électrons 3d localisés ont tendance à former une case électronique ouverte provoquant un spin local fini en raison d'une forte interaction d'échange. Le modèle d'Anderson [45] prédit que le spin local en raison des électrons 3D est réduit sous une interaction sp-d importante, où les structures électroniques des anions de grappe d'argent dopés avec un atome de cobalt,  $Ag_nCo^-$  ( $n = 6-8$ ), sont étudiées en utilisant la spectroscopie photoélectronique et la théorie densité-fonctionnelle (DFT). Ces tailles ont été choisies parce que  $Ag_8Co^-$  devrait avoir une structure électronique à case fermée; un cation isoélectronique,  $Ag_{10}Co^+$ , a été prédit par un calcul quantique-chimique pour montrer la fermeture de case électronique avec un spin local éteint [46]. La structure électronique à case fermées doit être contrastée avec celles des espèces ouvertes avec  $n = 6$  et  $7$ . On discute de la manière dont l'interaction sp-d est influencée par la structure des cases électroniques sp, qui est variée par taille du groupe de métadonnées. Les spectres photoélectroniques d'anions de grappe similaires,  $Au_nX^-$  ( $X = Mg, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn$  et  $Pd$ ), avec de l'or comme métal hôte ont été signalés [47, 48], ces espèces sont discutées à partir de différents points de vue.

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

$$H_{ech} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle_s \quad (I.2)$$

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

$$H_{ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad (I.3)$$

$$H_{ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad (I.4)$$

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

#### I-4.2. Double échange:

La concurrence entre une faible énergie cinétique du tunnel d'électrons entre les cations (t) et un échange ferromagnétique intra-atomique Hund fort entre les électrons localisés et délocalisés ( $JH > 0$ ) stabilise les spires de cations alignées. En effet, un électron peut exécuter un mouvement libre entre les ions, réduisant ainsi l'énergie totale du système, uniquement si les spins de tous les ions sont alignés. Ce type d'ordre ferromagnétique de cations avec  $TC \propto t$  est dû à deux transitions impliquant l'anion non magnétique et est donc appelé échange double [49]. En conséquence, la double interaction d'échange échange différents états de valence ( $Mn^{3+} Mn^{4+}$  dans  $(La, A^{2+}) MnO_3$ ) ; Par conséquent, il se produit dans des composés de valence mixte. Le mécanisme de double échange a été raffiné à plusieurs reprises [50,51]. Parfois, ce type d'échange magnétique entre deux ions de valence différents est appelé échange [26] (ferromagnétique), bien qu'il ait été proposé plus tôt par Fröhlich et Nabarro pour le ferromagnétisme nucléaire [52]. Bien avant Zener, le biais mutuel des localisations et Les électrons délocalisés (itinérants) ont été soulignés par Vonsovsky-Zener [53-60] qui considéraient l'échange indirect d'établissement du ferromagnétisme d'électrons localisés impliquant des électrons itinérants dans le cas où tous les ions non

magnétiques dans le réseau cristallin sont remplacés par des atomes de métaux de transition, éléments de la terre (sd-model) et, de manière similaire à Zener, [54-56] changements calculés dans la conductivité lors de la transition vers la phase ferromagnétique. Le modèle phénoménologique sd a également été utilisé par Zener [54-61].

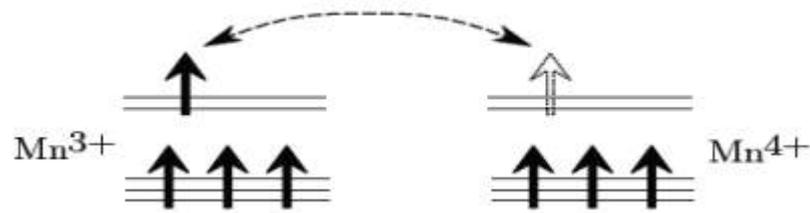
L'échange de Zener [54-61] est un cas particulier pour un double échange étudié précédemment par Vonsovsky, [59,60], c'est-à-dire le cas limitant d'un échange intra-atomique Hund très important,  $J_H \gg t$ . Pour cette raison, il serait plus correct d'appeler le double mécanisme d'échange [61-63] le mécanisme Vonsovsky-Zener. Ce mécanisme a été étendu aux semiconducteurs ferromagnétiques avec le sous-réseau magnétique et aux semiconducteurs antiferromagnétiques [61-66]. Les mécanismes super échange et double échange ont été utilisés pour décrire un certain nombre de semiconducteurs magnétiques avec des réseaux d'ions magnétiques intrinsèques (c'est-à-dire des conducteurs magnétiques concentrés) [64-67].

Le double échange responsable du ferromagnétisme se produit entre des ions chargés de manière différente impliquant des électrons délocalisés et élimine la dégénérescence énergétique des états réels en raison de la transition par un état anion virtuel. Par conséquent, le double mécanisme d'échange est inconvenant à la description du ferromagnétisme dans les semiconducteurs dopés avec des impuretés magnétiques avec des valences entières. Malgré la différence fondamentale entre le CMS de valence mixte et le DMS de valence entière, ces derniers sont souvent étudiés en utilisant le double mécanisme d'échange [68-71]. Certains auteurs postulent l'existence de deux interactions de contact d'échange entre les électrons d'impureté et les électrons s et p itinérants. En raison de la distribution de densité des porteurs délocalisés sur la bande de conduction et la bande de valence, cet

échange doit être de type ferromagnétique dans la bande de conduction ( $J_{sd} > 0$ ) et le caractère antiferromagnétique dans la bande de valence ( $J_{pd} < 0$ ).

Le caractère approprié de ces interactions a entraîné des divergences entre les estimations de l'interaction d'échange  $J_{pd}$  dans le DMS le mieux étudié (Ga, Mn) As. Ils variaient de -4,5 (voir Réf. 72), -3,3 (voir Réf. 73) et 2,5 eV (voir Réf. 74) à des valeurs beaucoup plus petites, -1,2 (voir Réf. 75), -1,0 (voir Réf. 76) et -0,6 eV (voir la référence 77) (le signe négatif correspond à l'interaction d'échange antiferromagnétique des tours d'électrons d et p). La dispersion dans les données dépend de quelles méthodes ont été utilisées pour calculer  $J_{pd}$  à partir de données expérimentales sur (Ga, Mn) Comme dans différents modèles phénoménologiques ou quelles méthodes numériques "premier principe" ont été employées (les "premiers principes" basés sur la densité fonctionnelle étaient Analysé dans la référence 78). La différence entre les estimations de la grandeur et du signe du paramètre d'interaction d'échange ferromagnétique entre les électrons d localisés et les électrons de conduction délocalisés ( $J_{sd} \approx 10^{-1}$  eV) est beaucoup plus petite.

Une utilisation injustifiée du double mécanisme d'échange Led a conduit à la prédiction de TC élevé uniquement dans le DMS de type p, ce qui contredit les faits, le ferromagnétisme à haute température dans certains semiconducteurs magnétiques de type n, par exemple (Ga, Mn) N est élevé semiconducteurs magnétiques tempérés similaires à (CdGe, Mn) P<sub>2</sub>. Des expériences récentes de résonance cyclotron [79] avec DMS dans des champs magnétiques allant jusqu'à 500 T, ont été réalisées en prenant comme exemple des films de p-type  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ( $0 < x < 2.5$ ) obtenus par épitaxie en utilisant un faisceau moléculaire sur des substrats de GaAs, l'absence de double échange dans DMS.



**Figure I.2:** Modèle pour double échange.

### I-4.3. Super échange

La répartition des cations entre les différents sites en treillis et la modification de l'identité des cations jouent un rôle crucial dans la détermination de diverses propriétés physiques des ferrites spinelles [80]. La répartition des cations affecte les différentes propriétés magnétiques telles que l'aimantation, l'anisotropie, la magnétostriction en faisant varier l'interaction super-échangeuse A-B dominante entre les ions métalliques situés sur les sites de réseau tétraédrique et octaédrique [81-83]. La répartition des cations entre différents sites de réseau influence également les longueurs de liaison, ce qui joue encore un rôle crucial dans le renforcement ou l'affaiblissement des interactions d'échange magnétique [84,85]. Dans les ferrites Mg-Zn, la présence d'ions  $Zn^{2+}$  divalents ( $0\mu B$ ) et  $Mg^{2+}$  ( $0\mu B$ ) dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) réduit l'interaction de super-échange A-B. La substitution des ions métalliques magnétiques  $Mn^{2+}$  ( $5\mu B$ ) en remplaçant  $Zn^{2+}$  non magnétique dans le système de ferrite Mg-Zn peut entraîner un système avec des caractéristiques magnétiques improvisées en raison d'une interaction super-échange A-B améliorée.

Dans le cristal, l'interaction de spin direct entre des noyaux atomiques distants (configurations électroniques), par exemple, des ions d'impuretés magnétiques en semi-conducteur est négligeable. L'interaction de spin entre

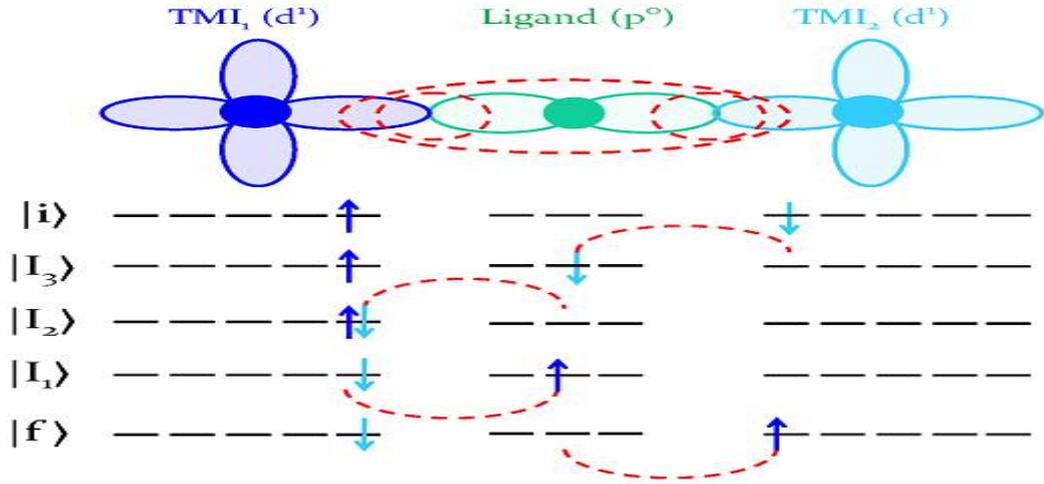
ces ions se produit par perturbation des états d'électrons dans les atomes partagés par ces ions. Si des électrons itinérants sont localisés sur, par exemple, des anions non magnétiques ( $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ , etc.) impliqués dans la liaison chimique entre des ions magnétiques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

$$E = 2\alpha t + \alpha^2 U \quad (I-5)$$

( $\alpha$  est le chevauchement des orbitales des électrons localisés). La minimisation donne l'énergie nécessaire pour le désordre de rotation,  $E_{\downarrow\uparrow} = -(t^2/U)$ . En particulier, deux électrons localisés sont stabilisés avec des orientations de spin antiparallèles et l'intégrale d'échange antiferromagnétique est  $J_{\downarrow\uparrow} = - (4 t^2/U) < 0$ . Cette interaction d'échange indirect s'appelle (kinetic) super exchange, ou Anderson super exchange [45,55,86].

Super échange responsable de l'antiferromagnétisme se produit entre des ions magnétiques avec des orientations de spin différentes et des charges égales et élimine la dégénérescence énergétique de l'état virtuel à deux électrons à haute énergie  $U$ . Super échange induit un antiferromagnétisme

dans des composés de métaux de transition semiconducteurs avec des températures Neel relativement faibles  $T_N \approx t^2/U$ .



**Figure I.3 :** Mécanisme de super échange pour une paire d’ions  $d^1$  couplée par un ligand  $p^0$  en convention trou.

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

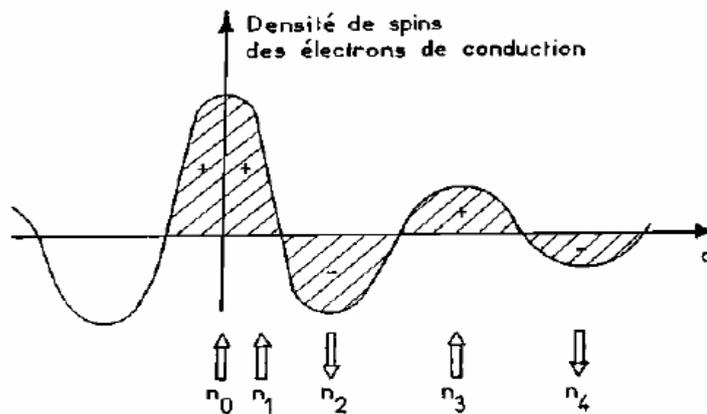
L’interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) [87],  $E = -I(R)S_1.S_2$ , décrit le couplage magnétique entre deux ions magnétiques médiés par des électrons itinérants, où  $S_i$  ( $i=1, 2$ ) sont des spins des ions,  $R$  est la distance entre les ions, et la force de couplage est définie par :

$$I(R) = -A \sum_{KK'} \frac{f_{k'} - f_k}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k} e^{i(k' - k).R} \quad (I.6)$$

où  $A$  est une constante et  $f_k$  est une fonction de distribution de Fermi. Pour le modèle électronique libre où  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ , on peut intégrer analytiquement  $k$  et  $k'$ . A zéro température où la distribution de Fermi est une fonction d’étape  $f_k = \theta(\epsilon_f - \epsilon_k)$ , le couplage RKKY est  $I(R) \propto (\sin(2x) - x \cos(2x)) / x^4$  où  $x = k_F R$ ,  $\epsilon_f$  est l’énergie de Fermi et  $k_F$  est le numéro d’onde de Fermi. À un grand  $x$ ,  $I(R)$  se désintègre comme  $R^{-3}$ . Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares, et l’étude détaillée de Yoshida sur

les différentes interactions [87]. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. L'interaction RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage  $J$  dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure I.4).

Ce modèle a ensuite été appliqué pour expliquer le couplage ferromagnétique/ antiferromagnétique entre deux couches minces d'un métal ferromagnétique séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [88].



**Figure I.4 :** Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en site  $n_0$ .  $\uparrow$  et  $\downarrow$  représentent l'orientation des moments magnétiques

Dans le tableau I.1, nous présentons un résumé sur les différentes interactions magnétiques

Interaction	Définition
RKKY	Accouplement d'échange indirect de moments magnétiques sur une distance relativement grande par des électrons de bande en raison de l'échange Coulomb. Il devient efficace lorsqu'il existe une forte concentration de
Direct super échange	porteurs libres, comme dans les métaux pour lesquels il a été évité.
Indirect super échange	Accouplement direct des ions magnétiques par le biais d'une orbite magnétique.
Double échange	Les tours de deux ions magnétiques sont corrélés en raison de l'interaction d'échange entre chacun des deux ions et la p-bande de valence. Les ions magnétiques des couples à l'état de charge différent par le saut virtuel de l'électron extra d'un ion à l'autre par interaction avec les p-orbitales.

**Tableau I-1** : Une comparaison des interactions magnétiques

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

Les matériaux semi-métalliques (HM) qui sont métalliques pour les états de rotation de la majorité et le semi-conducteur avec un écart d'énergie pour les états de spin de minorité au niveau de Fermi ont suscité un grand intérêt pour les chercheurs en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques, tels que les mémoires magnétiques à accès aléatoire, le capteur magnétique, la vanne d'essorage et la jonction tunnel [89-93]. Comme le premier alliage NiMnSb de matériel HM a été prédit en 1983 [94], les matériaux HM ont été largement trouvés dans des oxydes

métalliques [95], des composés de perovskite [96,97], des semiconducteurs magnétiques dilués [98,99], des composés de zinc-blende [100], les alliages Heusler [101-105], etc. Parmi les différents matériaux HM proposés jusqu'à présent, les alliages Heusler ont été les premiers à se concentrer sur leur température relativement élevée de Curie et leur compatibilité structurale avec les semiconducteurs à large bande disponibles dans l'industrie électronique [106].

Dans ce qui précède, la demi-métallicité et les propriétés magnétiques proviennent principalement de l'hybridation et de l'échange-fractionnement des électrons de métal de transition et sont parfois appelés ferromagnétiques HM à électrons D. Les ferromagnets HM à base de métal de transition ci-dessus présentent souvent d'importants moments magnétiques et des champs magnétiques parasites, ce qui entraîne une perte considérable d'énergie dans les dispositifs.

Étant donné que la propriété semi-métallique des matériaux en totalité peut être détruite sur les surfaces, en raison de la formation d'états de surface, l'étude de la structure électronique et de la stabilité des surfaces est d'une importance primordiale du point de vue de la faisabilité de l'application dans les dispositifs spintroniques. Par conséquent, beaucoup de travail a été consacré à l'étude des effets de surface dans les matériaux HM. Par exemple, dans le cas de (001) surfaces de CrAs dans la structure ZB métastable [107], on a constaté que la terminaison Cr conserve la propriété semi-métallique en totalité alors que la terminaison As ne fonctionne pas. La surface ZB CrP (110) [108] est un exemple qui consiste en un seul type de terminaison de surface contenant les deux éléments pour lesquels la demi-métallicité est préservée. En ce qui concerne les monocarbures HM de Sp-HB et SrC dans la structure du sel de roche, on a constaté que la terminaison anion (C) de la surface (111)

préserve la demi-métallicité en totalité alors que la terminaison du cation (Ba ou Sr) perd la propriété HM [109].

Les propriétés semi-métalliques de certains composés métalliques éther-atomiques de Heusler EQH sans éléments de métal de transition 4d et les éléments de terres rares ont été prédits expérimentalement et théoriquement: par exemple, CoFeMnZ (Z = Al, Ge, Ga, As, Sb), CoFeCrZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) , CoMnCrAl , NiCoMnZ (Z = Al, Ga) , NiFeMnGa , CoFeTiZ (Z = Si, Ge, Sb) , NiFeTiZ (Z = Si, Ge, P), CoFeSZ (Z = P, As, Sb) , CoMnTiZ (Z = P, As, Sb) NiCoCrGa et FeCrMnSb .

Récemment, la portée des HMM avec structure EQH a été étendue aux composés contenant des éléments métalliques de transition 4d ou des éléments de terres rares.

La polarisation de spin (P) [110] à l'énergie de Fermi des composés EQH autour du niveau de Fermi a été obtenue en utilisant la formule suivante:

$$P = \frac{n\uparrow(E_f) - n\downarrow(E_f)}{n\uparrow(E_f) + n\downarrow(E_f)} \times 100 \quad (I.7)$$

$n\uparrow(E_f)$  et  $n\downarrow(E_f)$  sont la densité dépendant de la rotation des états autour du niveau de Fermi.

Il a été noté que, pour la plupart des composés EQH, la souche uniforme peut affecter les structures électroniques et même rompre leur comportement semi-métallique [111].

## I-6. Les différents types des DMS

Les semiconducteurs magnétiques montrent des propriétés difficiles, sinon impossibles, à observer dans d'autres systèmes matériels, tels que le fractionnement géant de Zeeman et ses grands effets magnéto-optiques résultant de l'interaction entre les supports de bande et les moments

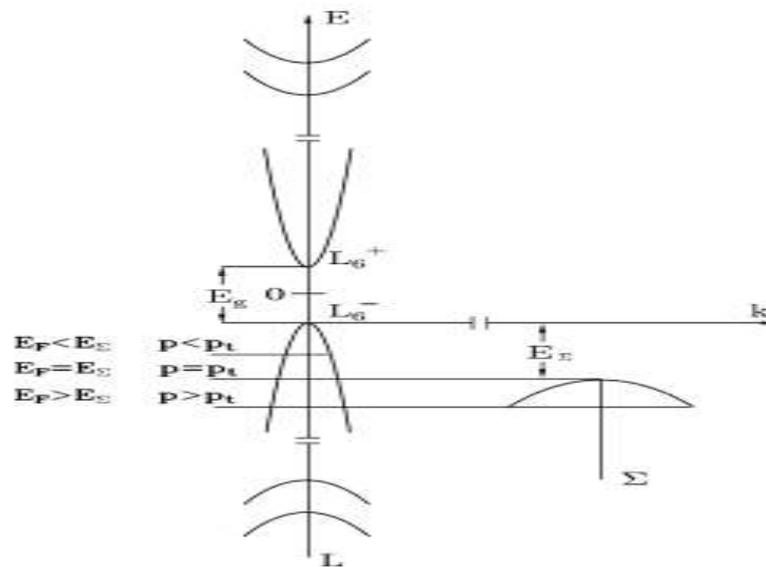
magnétiques localisés (sp-d ou sp- F interaction). Nous étudions dans cette partie, les méthodes de préparation et les propriétés des semiconducteurs magnétiques et des matériaux connexes, y compris les DMS, IV-VI, III-V, II-VI, IV ainsi que les métaux de transition et Eu Chalcogénorés .

### **I-6.1. Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI**

Les semiconducteurs composés IV-VI sont constitués par des éléments du groupe IV, des éléments Ge, Sn et Pb et VI-group, S, Se et Te. La plupart d'entre eux ont une structure de cristaux de roche-sel en raison de leur nature ionique. Les Pb-VI (chalcogénures de plomb) ont des bandes directes de 0,2 0,4 eV en points L dans la zone de Brillouin et ont donc été étudiés pour des applications infrarouges. Les composés IV-VI peuvent être préparés par des techniques de croissance en totalité telles que la méthode Bridgman ainsi que des techniques de croissance de films minces, telles que l'épitaxie à la paroi chaude (HWE), le MOCVD et le MBE [112]. Les évaluations de MBE des composés IV-VI peuvent être trouvées ailleurs [113]. Pour la croissance des DMS IV-VI en totalité, la méthode Bridgman est couramment utilisée, et pour leurs films minces HWE ou MBE sont adoptés. Les matériaux les plus étudiés sont les composés IV-VI dopé par Mn ou Eu, tels que (Pb, Mn) Te, (Sn, Mn) Te, (Ge, Mn) Te et (Pb, Eu) Te. La solubilité des ions Mn et Eu dans les composés IV-VI est d'environ 0,1 sous condition de croissance quasi-équilibrée et celle des autres éléments de transition et de lanthanide est inférieure à 0,01. La bande interdite de PbTe augmente presque linéairement avec l'augmentation de la composition de Mn et augmente avec la composition d'Eu avec une inclinaison prononcée à la composition de  $Eu > 0,1$ , ce qui est lié à la formation de niveaux de F [114]. Comme pour d'autres systèmes de matériaux, la limite

de solubilité peut être considérablement augmentée en utilisant une technique de croissance non équilibrée telle que MBE.

La famille des chalcogénures IV-VI tels que SnSe, SnS, SnTe, PbSe, PbS, PbTe, GeSe, GeS, GeTe, SnSe<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> et leurs alliages sont des matériaux prometteurs pour les générateurs thermoélectriques, les dispositifs optoélectroniques, les capteurs de température, les télécommunications, les systèmes d'enregistrement holographique, Les dispositifs de commutation de mémoire, etc. [115-118]. Les propriétés physiques différentes de ces semiconducteurs, telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques, sont largement étudiées expérimentalement, mais la plupart des études théoriques sont limitées à la compréhension de leur physique de base et de la chimie des transitions de phase structurale, des écarts de bande électroniques et du comportement ferroélectrique au Basses températures [119].



**Figure I.5 :** Schéma du modèle de structure de bande utilisé dans l'analyse du transport et des propriétés optiques des matériaux IV-VI DMS.

Les semiconducteurs IV-VI sont bien connus pour leur potentiel d'application en tant que bons matériaux optoélectroniques pour détecteurs infrarouges et lasers, ainsi que d'importants matériaux thermoélectriques. Les structures à faible dimension incorporant des matériaux DMS IV-VI avec Eu ont apporté une nouvelle dimension dans ces deux domaines d'application. Enfin, nous mentionnons le travail très réussi sur les points quantiques auto-assemblés en semiconducteurs IV-VI avec des matériaux IV-VI DMS avec Eu utilisé pour contrôler les propriétés élastiques des interfaces hétérotiques PbSe-PbEuTe[120].

### **I-6.2. Les DMS à base des semiconducteurs III-V**

Les semiconducteurs III-V revêtent une grande importance en raison de leurs applications dans divers appareils électro-optiques. L'antimonide d'aluminium semble être un matériau semiconducteur prometteur pour des applications à haute température spécialement pour les transistors et les diodes de jonction P-N, en raison de l'écart important. Le composé semiconducteur, l'antimonide d'aluminium (Al-Sb), avec un espace d'énergie de  $1 \times 62$  eV, est potentiellement un matériau solaire à haut rendement [121]. L'Al-Sb s'intéresse de plus en plus rapidement à l'opto-électronique. Plusieurs travailleurs ont étudié les propriétés électriques, thermiques, optiques et structurelles de l'Al-Sb stoechiométrique en totalité ainsi que sous forme de pellicules minces.

Les semiconducteurs III-V sont bien connus sous le nom de substrats à mobilité élevée et ont été étudiés comme remplacement potentiel de la technologie Si. Dans une revue récente, Alamo présente une très bonne comparaison de la logique basée sur les semiconducteurs III-V par rapport à

la technologie Si conventionnelle [122]. Alors que la mobilité des électrons est significativement plus élevée pour tous les semiconducteurs III-V par rapport au Si, l'écart entre la mobilité des électrons et des trous est beaucoup plus grand que Les oxydes natifs des semiconducteurs III-V sont très complexes, y compris les oxydes de tous les éléments de substrat, chacun avec des états d'oxydation multiples. En plus des oxydes de surface, la présence d'éléments métalliques tels que As a également été confirmée.

Les semiconducteurs III-V sont une famille de matériaux développés à partir des cations du groupe 13 (groupe précédent IIIA) et anions du groupe 15 (ancien groupe VA). Ces matériaux forment généralement une série homologue de composés possédant la structure cristalline de zincblende (F43m). Les exceptions sont les matériaux à base de nitrure qui sont de la structure cristalline du wurtzite (P63mc). Les semiconducteurs binaires, tels que GaAs, InAs, InP, GaN, AlSb, etc. couvrent une large gamme de structures électroniques utiles à la technologie. Un avantage technologique clé de ces matériaux est que beaucoup d'entre eux possèdent une bande interdite directe qui permet une absorption et une émission efficaces de la lumière. En conséquence, ces matériaux ont servi de base à la quasi-totalité des dispositifs à film mince qui interagissent avec la lumière. Les statiques stables, les diodes électroluminescentes et les cellules solaires multi-jonctions ou en cascade sont plusieurs des grandes catégories d'appareils qui dépendent des matériaux III-V. Beaucoup de composés binaires possèdent également une très faible masse efficace en électrons qui en fait des matériaux idéaux pour le développement de dispositifs à grande vitesse, en particulier pour une utilisation dans des applications hyperfréquences. Ils ont également, en général, une excellente conductivité thermique permettant une dissipation rapide de la chaleur dans un dispositif semi-conducteur. La haute vitesse et

les propriétés thermiques de ces matériaux permettent leur utilisation dans des applications de haute puissance nécessitant des vitesses de commutation et une efficacité élevées. La haute conductivité thermique de ces matériaux permet une élimination efficace de la chaleur résiduelle et élargit la gamme de performances auxquelles ont accès ces dispositifs. Compte tenu de la large gamme de propriétés des matériaux utiles et de leur similitude chimique, ces matériaux sont souvent synthétisés et traités selon les mêmes techniques et dans des conditions similaires (tableau I.2).

	Chemical name	Mol. wt. g/mol	Density g/cm <sup>3</sup>	Melting point K	$\Delta G_f^0$ , Gibb's free energy of formation kJ/mol	$\Delta\chi$
AlN	Aluminum nitride	40.988	3.24	3273	-286.997	1.43
AlP	Aluminum phosphide	57.955	2.4	2823	-157.852	0.58
AlAs	Aluminum arsenide	101.903	3.76	2013	-115.202	0.57
AlSb	Aluminum antimonide	148.732	4.26	1338	-47.72	0.44
GaN	Gallium nitride	83.73	6.15	2773	-77.741	1.23
GaP	Gallium phosphide	100.694	4.13	1740	-91.317	0.38
GaAs	Gallium arsenide	144.642	5.318	1511	-70.374	0.37
GaSb	Gallium antimonide	191.47	5.614	985	-38.523	0.24
InN	Indium nitride	128.825	6.81	1373	15.676	1.26
InP	Indium phosphide	145.794	4.79	1335	-77.046	0.41
InAs	Indium arsenide	189.742	5.67	1215	-53.286	0.40
InSb	Indium antimonide	236.57	5.775	798	-25.389	0.27

**Tableau I.2:** Données thermodynamiques associées aux matériaux III-V [123]

Ces matériaux peuvent également facilement former des alliages semiconducteurs avec des propriétés sur mesure en raison de leur similitude chimique et de leur structure cristalline commune. Il existe une variété de constituants qui peuvent être utilisés sur les sites cationiques et anioniques, par exemple  $M_xM_{2-2x}A_1A_{2-2x}$ , où M# représente un cation et A# représente un anion.

Il existe de nombreuses propriétés importantes et intéressantes inhérentes à ces matériaux. Les semiconducteurs sont d'abord classés selon

une relation entre l'écart de bande et le paramètre de réseau. Étant donné leur similitude dans la structure chimique et les propriétés, ces matériaux peuvent être obtenus d'une manière hétéro-épitaxiale où le paramètre de réseau des différents composants de jonction est proche de la valeur et la cohérence structurale est maintenue à travers l'interface. Ces structures associées au treillis conduisent à un nombre minimal de défauts étendus découlant d'interfaces entre des matériaux dissemblables dans la structure cristalline ou le paramètre en treillis. En outre, un alignement relatif avantageux à la fois de la bande de conduction et de la valence est souhaité sur la face hétérotébrale. Par exemple, dans une structure laser à puits quantiques, deux matériaux à large bande sont typiquement revêtus d'un matériau d'espace étroit conduisant à une nidification des écarts de bande [124].

Dans la plupart des appareils, des couches électriquement conductrices sont requises et, idéalement, la productivité des électrons et des trous peut être obtenue par dopage extrinsèque via un dopant approprié. Beaucoup de ces propriétés sont présentées dans un diagramme de McCaldin [125] qui illustre certaines de ces informations nécessaires sous forme graphique. Le zéro de l'énergie est considéré comme le maximum de la bande de valence de GaAs [126,129].

La formation d'alliages multinationaux présente des défis technologiques additionnels. Le contrôle de la composition lors d'un processus de synthèse peut être difficile lorsque plusieurs éléments sont incorporés. Une complication supplémentaire est la large gamme d'immiscibilité exhibée dans de nombreux systèmes en alliage. Tous les alliages potentiels III-V ne sont pas thermodynamiquement stables. En fait, la plupart des systèmes ternaires présentent une certaine immiscibilité à

proximité des conditions utilisées pour la croissance épitaxiale. Les conditions de stabilité thermodynamique d'une solution solide sont incorporées dans l'énergie libre du système [128,129]. Les composés III-V et les alliages ont été largement utilisés dans les applications si la structure de la bande et la polyvalence dans la composition et la conception ultérieure de l'hétérostructure peuvent jouer un rôle clé. La disponibilité de substrats hautement résistifs et conducteurs combinés à la croissance épitaxiale a permis la formation de dispositifs utiles dans les domaines de l'optoélectronique et télécommunication aux micro-ondes et aux appareils à haute puissance. La disponibilité de techniques de croissance épitaxiale de haute précision a également permis de développer des structures uniques et tridimensionnelles uniques, allant des points quantiques et des nanofils aux structures de super-réseaux complexes au sein d'un laser en cascade quantique [127,128]. Les semiconducteurs III-V et leurs alliages forment une classe de matériaux riches qui a dominé la formation d'appareils électroniques optiques et à grande vitesse. La gamme de compositions de matériaux offertes par la formation de systèmes ternaires, quaternaires et alliages supérieurs permet de concevoir de nouvelles structures de matériaux dans lesquelles des propriétés critiques, telles que l'écart de bande, le paramètre de réseau et les discontinuités de la bande d'hétérojonction, peuvent être choisis quasiment indépendamment. Ces matériaux peuvent être formés en structures sous-3-D-dimensionnelles qui permettent d'accéder à des effets quantiques intéressants et importants dans le dispositif.

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

Depuis l'observation de la phosphorescence à partir de cristaux de ZnS en 1866, les semiconducteurs du groupe II-VI ont été intensément étudiés, surtout depuis les années 1920. Au cours des deux dernières décennies, les

nanofils semiconducteurs composés du groupe II-VI, bénéficiant du succès continu et du développement rapide de la nanotechnologie, ont attiré beaucoup d'attention pour le développement de nouveaux dispositifs optoélectroniques, attribués à leurs excellentes propriétés optiques et électriques supérieures aux homologues en totalité [130]. La famille riche de semiconducteurs du groupe II-VI (y compris ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe) couvre généralement tout le spectre allant de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge lointain (IR).

Les DMS en totalité ont été développés dans les années 1970 en introduisant des impuretés Mn dans les semiconducteurs II-VI, et de bons articles de revue apparurent dans les années 1980 [131]. Ces semiconducteurs sont formés avec un cation de la colonne II (Zn, Cd ou Hg) et un anion de la colonne VI (Te, Se, S, et plus récemment, même O). Ces composés assument la structure de zinc-blende ou, pour la plupart des composés ioniques, la structure de wurtzite étroitement liée. Les impuretés au manganèse prennent la configuration électronique  $d^5$  et remplacent les cations jusqu'à 100%. L'état fondamental est de  ${}^6S$  (ou  ${}^6A_1$  en symétrie cubique ou hexagonale), en introduisant des spins isotropes localisés avec  $S = 5/2$ .

Le DMS de type II-VI a également été utilisé pour étudier les aspects fondamentaux de l'injection de spin et du transport de spin dans les semiconducteurs. (Zn, Mn, Be) Se et (Zn, Mn), les couches épaisses ont d'abord été utilisées comme agents de spin efficaces à basse température [132]

Récemment, les tunnels résonnants dépendant du spin ont également été démontrés avec des jonctions tunnel (Zn, Mn) Te / (Zn, Be) Se à double barrière, qui pourraient être de bons candidats à réaliser dans

les futurs filtres à spin volontarité au Basse température [133]. Les bandgues peuvent également être réglées en continu en ajustant les composés ternaires ou quaternaires, ce qui rend possible la construction de dispositifs optoélectroniques dans différentes longueurs d'ondes. Avec des procédés de synthèse à la fine pointe de la technologie pour fabriquer des nanofils semiconducteurs de groupe II-VI monocristallin de haute qualité, une forte émission de bord de bande (c'est-à-dire la photoluminescence (PL)) a été observée en raison de leur nature de bande interdite directe. Beaucoup de ces semiconducteurs composés possèdent une forte énergie de liaison exciton proche ou plus grande que l'énergie thermique de la température ambiante de cette manière. En tant que tel, l'effet excitonique doit être considéré même à température ambiante. En outre, les excitons couplent fortement au champ de rayonnement.

La production de matériel est la première étape importante dans la recherche matérielle. La recherche dans les nanofils semiconducteurs IIeVI n'est pas différente; Il est de la plus haute importance d'allouer un effort sérieux pour produire des nanofils semiconducteurs de haute qualité pour permettre d'approfondir les études sur les propriétés et l'exploration dans les applications [134]. D'autre part, il est également essentiel de considérer l'évolutivité et la stabilité de la production de production de nanofil, ce qui permet une production rentable avec de meilleures performances que la technologie des semiconducteurs existants [135].

L'utilisation de la technique laser a trouvé des applications pour la synthèse des nanofils II-VI [136], bien qu'il ne soit pas aussi apprécié que la méthode CVD et est également très réussie dans la production de nanofils II-VI de haute qualité dans des zones à grande échelle [137]. Une technique plus avancée est l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), qui introduit le

précurseur du substrat de façon lente et contrôlée [138]. MBE utilise la cellule Knudsen et le vide ultra-élevé dans la chambre de réaction, afin de produire des échantillons de nanofils II-VI à haute pureté et qualité cristalline [139]. Cependant, le taux de production de l'échantillon dans le MBE est généralement plus lent par rapport aux autres méthodes de synthèse, et l'utilisation de MBE pour la croissance des Nanofils II et VI n'est pas aussi répandue que pour la famille des nanofils III-V.

Bien que certains composés de II-VI possèdent un choix assez établi de substrat pour l'hétéroépitaxie, par exemple ZnO, le déséquilibre existant du réseau, même si minime [140], contribue à un effet plus important de la contrainte sur le système à des dimensions de nanofils plus grandes, obligeant finalement la nucléation des défauts comme voie plus énergiquement favorable pour détendre partiellement la souche.

Il est également possible de combiner plusieurs composés II-VI dans une seule structure de nanofils. Dans le cas où les composés constitutifs ne sont pas mélangés et chacun reste sous forme binaire, il devient une hétérostructure de nanofil [141]. L'hétéro-structure est généralement réalisée en effectuant une synthèse à plusieurs étapes, où le précurseur pour chaque constituant est introduit séparément dans une étape différente. Le constituant sera ensuite connecté de manière épitaxiale au constituant synthétisé dans les étapes précédentes. L'épitaxie est permise par le fait que la relaxation du réseau en diamètre nanométrique est logée efficacement. De plus, les constantes de réseau des semiconducteurs II-VI ne sont pas trop différentes les unes des autres; À l'exclusion de ZnO, les constantes de réseau vont de 5,4 Å en ZnS à 6,5 Å dans CdTe (toutes deux dans <01-10> de la phase hexagonale) [142]. D'autre part, d'autres chercheurs ont également signalé que la synthèse en une étape est également possible, comme la croissance de

MOCVD des nanofils CdS / ZnS coreshell [143], en raison de la différence de réactivité de chaque précurseur.

Les hétérostructures de Nanowire peuvent être divisées en hétérostructures axiales et hétérostructures axiales (radiales), selon la façon dont les deux constituants ou plus sont disposés dans le nanofil. Pour les nanofils II-VI, les deux formes d'hétérostructures présentent un grand intérêt pour l'électronique et les applications optoélectroniques. Par exemple, les nanofils axiaux ZnO / ZnS ont été utilisés pour récolter de l'énergie mécanique en électricité [144]. Étant donné que les semiconducteurs II-VI possèdent une bande interdite qui est dans la gamme visible, les hétérostructures de nanofils II-VI ont été considérées comme le bloc de construction des dispositifs de cellules solaires, tels que ZnO / CdS , ZnO / ZnS , ZnO / ZnSe et ZnO / ZnTe. D'autres applications optoélectroniques sont également signalées, telles que leur utilisation en photoélectrochimie mis à part la synthèse des matériaux II-VI purs, il est intéressant de produire des nanofils alliés avec une combinaison de deux composés différents. Certains composés II-VI (par exemple, CdS et CdSe, CdSe et ZnSe) ont une bonne solubilité l'un de l'autre, de sorte que l'alliage peut être effectué sans désintégration des composés constitutifs. En conséquence, de tels composés peuvent être transformés en un seul nanofil d'alliage avec une composition chimique uniforme sans ségrégation de phase. En contrôlant soigneusement le rapport de flux des précurseurs pendant la synthèse, il est même possible de synthétiser un nanofil de composition graduée, où la stoechiométrie du fil allié change d'une extrémité à l'autre [145]

Dans les nanofils II-VI, alliage quaternaire (par exemple,  $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ , avec  $0 < x, y < 1$ ) [146] et l'alliage ternaire (par exemple  $CdS_xSe_{1-x}$  [147] et  $Zn_xCd_{1-x}Se$  [148]) ont tous deux été rapportés. Souvent, les paramètres en

cristal de réseau de l'alliage sont dimensionnés proportionnellement à la concentration des composés constitutifs, une règle communément appelée loi de Vegard. Une caractéristique plus utile d'un alliage semi-conducteur est que le bandgap de l'alliage est fonction de la concentration du constituant, permettant ainsi d'accorder la longueur d'onde d'émission du nanofil. Par exemple, l'émission de nanofils ZnCdSSe pourrait aller de 350 nm (ZnS pur) à 710 nm (CdSe pur), couvrant la gamme visible d'émissions. En raison de la modification des paramètres du réseau avec la composition, il est également utile d'exploiter l'épitaxie van der Waals dans la réalisation d'un réseau de nanofils alliés sur toute la portée de la composition, car une hétérotéportivité conventionnelle aurait dicté que le substrat pouvait accueillir une gamme de désordre de réseau Valeur.

Pour les semiconducteurs II-VI à bande interdite directe, la recombinaison radiative se produit dans la transition bande-bande dans la plupart des cas. Les défauts ou les impuretés inévitablement formés entraînent des états électroniques supplémentaires à l'intérieur du bandgap. La recombinaison d'excitons peut être réalisée via les états de défauts intermédiaires avec la libération de photons. Cependant, les états de défauts, ainsi que les états de surface, entraînent une transition non radiale notable, ce qui entrave les performances optiques et optoélectroniques du dispositif semi-conducteur. Par exemple, la transition non radioactive réduit l'intensité des émissions et l'efficacité quantique de la luminescence, ce qui n'est pas bon pour les LED, le laser, le refroidissement optique, etc. [149]. En outre, le taux de transition non radioactive est généralement plus rapide que le taux radiatif, ce qui entraîne une diminution de la durée de vie totale du transporteur et réduit ainsi l'efficacité des dispositifs optoélectroniques tels

que les cellules solaires. Dans les nanostructures, de grandes quantités d'états de surface existent en raison du grand rapport surface / volume [149].

Les semiconducteurs II-VI ont été largement étudiés en raison de leur utilisation efficace dans l'industrie optoélectronique. Ces composés sont couramment utilisés dans de nombreux dispositifs commerciaux électroniques et optoélectroniques établis fonctionnant dans des régions spectrales bleues à ultraviolet telles que des affichages visuels, des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs laser à semiconducteurs, des photodétecteurs, des cellules solaires, etc. Ces composés cristallisent dans les structures de zinc-blende (B3), de wurtzite (B4) et de sel de roche (B1) [150, 151]. La connaissance des propriétés optiques de ces matériaux est essentielle pour la conception et l'analyse des dispositifs optoélectroniques basés sur II-VI. Par conséquent, les propriétés optiques de ces composés ont été largement étudiées expérimentalement et théoriquement.

Quand les semiconducteurs II-VI sont largement utilisés dans de nombreux appareils optiques et optoélectroniques, leur compréhension est donc extrêmement importante. La plupart des résultats théoriques de ces composés sont trop éloignés des valeurs mesurées expérimentalement et ne sont donc pas fiables. Les structures de la bande et les propriétés électroniques de ces composés sont étudiées par l'approximation de la densité locale (LDA), généralisent l'approximation du gradient (GGA) et GW [152, 153]. Dans le cas des matériaux II-VI, il est important d'inclure l'orbitale localisé 'd' dans le cation. Les orbitales «d» localisées jouent un rôle important dans le processus de liaison; D'où leur inclusion comme orbite de valence est essentielle pour une structure de bande correcte [154] et des spectres optiques.

Le DMS contenant des métaux de transition de manganèse (TM) n'a jamais attiré autant d'attention que les matériaux à base de Mn. Parmi les nombreuses raisons, les facteurs cruciaux sont les problèmes technologiques liés à une très faible solubilité de la plupart des ions TM dans les composés à semiconducteurs binaires. À partir du manganèse avec sa coquille 3d à moitié remplie, la solubilité de la TM dans les matrices II-VI diminue fortement avec l'augmentation du remplissage de l'orbite de la coque 3D. Par exemple, alors que la limite de solubilité de Mn dans la majorité des composés II-VI est proche de 1, la limite de solubilité de Fe atteint pas beaucoup plus de 20 à 30% et, enfin, la limite de solubilité de Ni est seulement de 2 -3 at.% [155]. Une étude détaillée des spectres d'absorption de rayons X doux à proximité de plusieurs cristaux mixtes  $Zn_{1-x}M_xS$  (où  $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) [156] a fourni l'explication de ce phénomène. On a constaté que lorsque l'orbite 3d TM devient plus fermée, les électrons 3D assument un caractère plus central et leur capacité à participer à des diminutions de liaison. On sait que la solubilité diminue rapidement aussi lorsque le nombre d'électrons 3D devient inférieur à 5 [157] ont étudié la division libre d'excitons et la rotation de Faraday du système  $Zn_{1-x}Cr_xSe$  pour  $x \leq 0,005$ , et a constaté que le fractionnement de la bande de valence est inversé par rapport aux matériaux avec Mn, Co ou Fe. Ce fait indique fortement un échange ferromagnétique p-d. C'était la première observation expérimentale d'une telle propriété dans II-VI DMS confirmant les prédictions théoriques [158]. La modification du signe de l'intégrale d'échange  $N_0\beta$  est vraisemblablement due à l'emplacement du niveau  $d^4 / d^5$  Cr au-dessus du haut de la bande de valence (contrairement à la situation se produisant dans MMS, Co et DMS basé sur Fe).

Au cours de la dernière décennie, les études des DMS étroits II-VI étaient pratiquement limitées aux études de  $Hg_{1-x}Fe_xSe$  et à base de cristaux

quaternaires  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ . L'intérêt pour le système  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  est lié au fait qu'un atome de fer substitutif forme un état donneur résonnant dont l'énergie est superposée au continuum de la bande de conduction. Les comportements anormaux résultants du taux de diffusion d'électrons, c'est-à-dire une forte amélioration de la mobilité des électrons (ou la baisse de la température de Dingle), qui se produisent dans  $\text{Hg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$  à basse température dans une certaine plage de concentration de Fe [159].

Waldmann et al. [160] (1993) ont étudié les comportements magnétiques locaux des impuretés Fe et Ni isolées dans les deux semiconducteurs II-VI ZnS et ZnTe directement après l'implantation du recul. À partir des propriétés magnétiques mesurées, qui ont été détectées par l'observation de la répartition angulaire perturbée, les contributions orbitales au champ hyperfine ainsi que les contributions du magnétisme de spin se sont révélées présentes dans les deux impuretés. Une interprétation effectuée sur la base du modèle de champ de ligand intermédiaire suggère que les ions Fe et Ni existent dans les états  $2^+$  et  $1^+$  et que les excitations électroniques peuvent jouer un rôle significatif même des microsecondes après l'implantation.

Le MBE nous permet de développer des nanostructures quantiques qui présentent des propriétés optiques, y compris celles incorporant des impuretés magnétiques. Plus récemment, la technologie du dopage électrique des composés II-VI est devenue raisonnablement mature et de nombreuses caractéristiques spécifiques de la spectroscopie de la nanostructure dopée ont été découvertes dans les semiconducteurs II-VI, l'exemple le plus important étant l'excitation chargée [161]. Le problème des contacts, en particulier des contacts ohmiques, reste difficile, ce qui explique que les études de transport dans les structures quantiques II-VI restent rares.

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

Les semiconducteurs magnétiques à base de groupe IV ont été étudiés en raison de leur compatibilité avec la plate-forme de silicium existante. La croissance de Si dopé polycristallin avec de la composition de Mn supérieure à 0,1 a été effectuée sur un substrat de Si (001) à  $T_s = 300$  C en utilisant une source de gaz MBE [162]; Il a été démontré par la suite qu'il existe une formation de précipités riches en Mn pendant la croissance de MBE même à  $T_s = 150$  C [163]. Il semble que d'autres études soient nécessaires pour la croissance réussie des semiconducteurs magnétiques à base de Si. Ge est différent de Si. Cela peut être lié à la tendance des impuretés métalliques occupant des sites interstitiels dans Si et un site de substitution dans Ge [164]; La solubilité des métaux de transition ainsi que la préparation à la formation de précipités sont très différentes entre Si et Ge.

Le premier rapport sur l'effet du champ électrique sur le magnétisme du Ge doublé par Mn avec la composition de  $Mn_x$  jusqu'à 0,033, qui a été cultivé sur des substrats de Ge et GaAs par LT-MBE [165], a été suivi d'une grande recherche sur Ge à base de semiconducteurs magnétiques. Les précipités de nanoclusters amorphes dans le Ge de dopage Mn cultivé à  $T_s = 100$  C ont été plus tard trouvés et attribués comme source du ferromagnétisme observé inférieur à 100 K [166]. Des nanocolonnes riches en Mn ont été observées [167] dans le Ge Dopé Mn avec  $x=0,06$  cultivé à  $T_s \sim 130$  C par LT-MBE. Ces nanocolonnes possédaient une structure en diamant et leur diamètre et leurs espacements moyens étaient respectivement de 3 nm et 10 nm. Mn-dopé Ge avec les nanocolonnes a montré un ferromagnétisme avec  $TC > 400$  K. On peut cultiver des points quantiques géants dopés de Mn sur des substrats Si (001) à  $T_s = 450^\circ\text{C}$  avec ferromagnétisme de  $TC > 400$  K [168]. On a signalé que le gène dopé de Fe cultivé par LT-MBE présente un ferromagnétisme

intrinsèque, où TC a augmenté linéairement avec la composition de  $Fe_x$  et a atteint 170 K à  $x = 0,175$  [169]. Une révision récente des semiconducteurs magnétiques à base de IV peut être trouvée dans Ref [170].  $Fe_{1-y}Co_ySi$  avec structure cubique B-20 a été développé et a signalé pour montrer les propriétés semi-conductrices et le ferromagnétisme avec TC <53 K [171]. Les matériaux cubes B-20 basés en Si et Ge sont attirés par l'attention car ils montrent des skyrmions magnétiques, des textures de spin topologiquement non triviales [172].

La première enquête sur les FMS du groupe IV a été signalée il y a plusieurs années [173], décrivant la croissance épitaxiale des films minces  $Ge_{1-x}Mn_x$  et leur magnétisme, y compris l'effet Hall anormal et le contrôle du champ électrique de l'aimantation. Après cela, de nombreuses recherches sur les FMS du groupe IV, en particulier les SGF basés sur Ge, ont été rapportées [174-175]. Cependant, il y avait peu de rapports qui faisaient l'étude systématique de la relation entre leur structure cristallographique et leur structure de bandes. (En général, la structure cristallographique des SGF se rapporte fortement à leur ferromagnétisme). En outre, plusieurs recherches récentes ont fait valoir que le ferromagnétisme des films  $Ge_{1-x}Mn_x$  développés épitaxialement était dû à des précipités ferromagnétiques tels que les grappes  $Mn_5Ge_3$  [175-176] ou amorphes- $Ge_{1-x}Mn_x$  [177] clusters dans la couche épitaxiale.

Récemment, un nouveau groupe-IV FMS,  $Ge_{1-x}Fe_x$ , a été développé par LT-MBE [178]. L'étude utilisant MCD a montré que les caractéristiques spectrales MCD aux points critiques (énergies de transition) du film  $Ge_{1-x}Fe_x$  reflétaient bien celles de Ge en totalité, et l'intensité MCD aux points critiques était considérablement améliorée. Ceux-ci indiquent que la grande fraction de

spin du bord de la bande de l'hôte Ge provient de l'interaction s, p-d induites par l'incorporation d'atomes de Fe.

La recherche et le développement de nouveaux dispositifs semiconducteurs qui permettent un fonctionnement à haute vitesse et / ou une dissipation de puissance ultraléger sont fortement nécessaires pour surmonter la limite de mise à l'échelle de la performance CMOS (oxyde de métal-semiconducteur complémentaire). Conformément à cela, les technologies d'hétérostructure à base de semiconducteurs groupés IV (Si, Ge) ont été largement développées dans un quart de siècle. Parmi eux, le développement de la technique de l'hétéroépitaxie de SiGe sur des substrats de Si et / ou de Ge a permis de moduler les structures de puits quantiques et de modulation, ce qui a permis une amélioration significative de la mobilité des porteurs et de l'efficacité de l'électroluminescence [179-180]. Et aujourd'hui, le Si tressé Si épitaxialement cultivé sur des couches de tampon SiGe détendu devient le courant dominant des structures CMOS [181, 182].

Les résultats expérimentaux sont difficiles à reproduire car les surfaces semi-conductrices du groupe IV bien classées sont difficiles à préparer. Les surfaces de clivage sont métastables et ont tendance à former des structures de domaine mal reproductibles stabilisées par des étapes de clivage. Les surfaces recuites sont irréversiblement endommagées par le nettoyage par bombage ionique et présentent plusieurs structures énergétiquement très étroites (par exemple, des phases thermo-désactivées et des phases imprégnées d'impuretés). Dans ce qui suit, des résultats de photoémission raisonnablement bien établis pour la structure électronique seront montrés et leurs implications sur la géométrie de surface discutée.

Les éléments du groupe IV ont été préférés pour la majorité de la technologie des appareils électroniques depuis l'invention du transistor. Au

cours des dernières années, malgré une recherche approfondie sur les semiconducteurs composés, l'introduction de méthodes de préparation à faible coût et à couche mince pour le silicium et le germanium leur a permis de rester le choix pour une large gamme d'applications. Les nouvelles techniques d'alliage pour substituer Ge et C in Si offrent de nouvelles opportunités pour leur application technologique continue. De tels dispositifs nécessitent une liaison à des matériaux ayant une expansion thermique inférieure ou supérieure. La contraction différentielle après refroidissement après collage à haute température entraîne des contraintes résiduelles. En conséquence, des contraintes se produisent si une liaison à basse température est mise en service à haute température [183].

La surface (111) est la surface de clivage pour C, Si et Ge. Ces matériaux présentent une reconstruction métastable de  $2 \times 1$  après clivage les différentes structures stables après le recuit. Le modèle de chaîne  $\pi$ -bonded proposé par Pandey [184] explique avec succès toutes les propriétés observées expérimentalement de ces surfaces. Le modèle transforme la séparation  $3.85\text{\AA}$ . Des liens existants sur la surface Si sont idéale quand la séparations de  $2,35 \text{\AA}$ , ce qui entraîne une augmentation significative de l'interaction de liaison  $\pi$  qui aide à stabiliser la surface [185]. L'anisotropie de l'absorption optique [186-187], les spectres de photoémission à résolution d'angle [185, 188], les données de rétrodiffusion d'ions et plus récemment STM appuient fortement ce modèle. Les reconstructions primaires des surfaces nettes et basses des semiconducteurs du groupe IV sont toutes caractérisées par une augmentation de l'ordre des liaisons à la surface. [189-191]

## References

- [1] J. K. Furdyna. *J. Appl. Phys.* 64, R29. (1988)
- [2] Rahman, G., Cho, S., Hong, S.C.: Half metallic ferromagnetism of Mn doped AlSb: a first principles study. *Phys. Stat. Sol. (b)* 244, 4435–4438 (2007)
- [3] Saeed, Y., Shaukat, A., Nazir, S., Ikram, N., Reshak, A.H. *J. Solid State Chem.* 183, 242–249 (2010).
- [4] d'Albert Fert and Peter Grnberg. Nobel du disque dur, magnéto-résistance géante. Octobre (2007)
- [5] Baibich M N, Broto J M, Fert A, *Phys. Rev. Lett.* , 61(21), 2472–2475 (1988)
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000);
- [7] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. B*, 55(6) : R3347–R3350, (1997)
- [8] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L.L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (17), 1849 (1989)
- [9] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. in 27th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J. Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005)
- [10] B. Lee, T. Jungwirth, A.H. MacDonald, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 393 (2002)
- [11] K.Y. Wang, R.P. Campion, K.W. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C.T. Foxon, and B.L. Gallagher. in 27th International Conference on the Physics of semiconductors, Flagstaff, July 2004, ed. by J. Mendez, C. Van de Walle, p.333, (2005)
- [12] Prinz G A, *Science*, 282 (5394), 1660–1663 (1998).
- [13] Parkin S, Jiang X, Kaiser C, Panchula A, *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 661– 680 (2003)
- [14] Baibich M N, Broto J M, Fert A, *Phys. Rev. Lett.* , 61(21), 2472–2475 (1988)
- [15] Berkowitz A E, Mitchell J R, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (25), 3745–3748 (1992)
- [16] V. A. Ivanov, *Advances and Modern Problems in General and Inorganic Chemistry*, Ed. N. T. Kuznetsov, Nauka, Moscow, p. 150 (2004)
- [17] W. Heisenberg, *Z. Physik*49, 619 (1928).

- 
- [18] S. Kuroda, Y. Shirai, K. Kojima, K. Uchida, N. Miura, K. Takita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (Suppl. 32–33) 364. (1993)
- [19] Y. Terai, S. Kuroda, K. Takita, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2400. (2000)
- [20] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Bercker, G. Landwehr, *J. Crystal Growth* 131 607. (1993)
- [21] A.K. Battacharjee, *Phys. Rev. B* 46 5266. (1992)
- [22] I.A. Merkulov, E.R. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, *Phys. Rev. Lett.* 83 1431. (1999)
- [23] A.K. Battacharjee, *Phys. Rev. B* 58 15 660. (1998)
- [24] G. Mackh, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, *Phys. Rev. B* 54 R5227. (1989)
- [25] J. H. V. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Clarendon Press. Oxford (1932).
- [26] C. Zener, *Phys. Rev.* B81, 440 (1951)
- [27] J. Kossut, *Phys. Status Solidi* B78, 536 (1976)
- [28] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman, and B. Coqblin, *Physica* B117, 449 (1983)
- [29] T. Dietl, *Handbook of Semiconductors*, edited by S. Mahajan, North-Holland, Am-sterdam, Vol. 3B, p. 1251, (1994)
- [30] C. Zener, *Phys. Rev.* B82, 403 (1951)
- [31] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, (1985)
- [32] P.J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 29 703. (1984)
- [33] P. Blaha, J. Callaway, *Phys. Rev. B* 33 1706. (1986)
- [34] D. Guenzburger, D.E. Ellis, *Phys. Rev. Lett.* 67 3832. (1991)
- [35] X.S. Chen, J.J. Zhao, G.H. Wang, *Z. Phys. D* 35 149. (1995)
- [36] Q. Sun, X.G. Gong, Q.Q. Zheng, D.Y. Sun, G.H. Wang, *Phys. Rev. B* 54 10896. (1996)
- [37] D. Bagayoko, P.-M. Lam, N. Brener, J. Callaway, *Phys. Rev. B* 54 12184. (1996)
- [38] E.B. Krissinel, J. Jellinek, *Int. J. Quantum Chem.* 62 185. (1997)
- [39] S.-Y. Wang, J.-Z. Yu, H. Mizuseki, Q. Sun, C.-Y. Wang, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 70 165413. (2004)
-

- 
- [40] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R.E. Silverans, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* 90 033401. (2003)
- [41] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R.E. Silverans, P. Lievens, *New J. Phys.* 5 46. (2003)
- [42] H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, R.E. Silverans, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* 125 2862. (2003)
- [43] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R.E. Silverans, P. Lievens, *Phys. Rev. B* 69 085402. (2004)
- [44] E. Janssens, S. Neukermans, H.M.T. Nguyen, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* 94 113401. (2005)
- [45] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 124 41. (1961)
- [46] A. Terasaki, A. Matsushita, K. Tono, R.T. Yadav, T.M. Briere, T. Kondow, *J. Chem. Phys.* 114 9367. (2001)
- [47] A. Terasaki, T.M. Briere, M. Kulawik, S. Minemoto, K. Tono, A. Matsushita, T. Kondow, *J. Chem. Phys.* 118 2180. (2003)
- [48] T. Majima, K. Tono, A. Terasaki, Y. Kawazoe, T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* 43 23. (2007)
- [49] A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* 111 7671. (2007)
- [50] C. Bréchnignac, in: H. Haberland (Ed.), *Clusters of Atoms and Molecules I*, Springer-Verlag, Berlin, p. 255. (1995)
- [51] M.F. Jarrold, in: H. Haberland (Ed.), *Clusters of Atoms and Molecules I*, Springer-Verlag, Berlin, p. 288. (1995)
- [52] F. Fröhlich and F. R. N. Nabarro, *Proc. Roy. Soc. (London), A*, 275, 382. (1940)
- [53] K. Koyasu, Y. Naono, M. Akutsu, M. Mitsui, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* 422 62. (2006)
- [54] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403. (1951)
- [55] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, 100, 675. (1955)
- [56] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.*, 118, 141. (1960)
- [57] X. Li, B. Kiran, L.-F. Cui, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 95 253401. (2005)
- [58] S. Schubin and S. Wonsowsky, *Sov. Phys.*, 7 292. (1935)
- [59] S. V. Vonsovsky, *Zhurn. Eksp. Teor. Fiziki*, 16, 981 (in Russian). (1946)
- [60] S. Vonsovsky, *J. Phys.*, 10, 486. (1946)
- [61] C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, 440. (1951)
-

- 
- [62] Yu. P. Irkhin and E. A. Turov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 4 , 9 Phys. Metals Metallography, 4 (Engl. Transl.). (1957)
- [63] Yu. P. Irkhin, *Fizika metallov i metallovedenie*, 7, 3 Phys. Metals Metallography, 7 (Engl. Transl.) (1959)
- [64] E. A. Turov and Yu. P. Irkhin, *Fizika metallov i metallovedenie*, 9 , 488 Phys. Metals Metallography , 9 (Engl. Transl.). (1960)
- [65] E. L. Nagaev, *Fizika magnitnykh poluprovodnikov [ Physics of Magnetic Semiconductors]*, Nauka, Moscow, 432 pp. (in Russian). (1979)
- [66] H. KatayamaYoshida and K. Sato, *Physica B*, 327 337. (2003)
- [67] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science*, 287 , 139. (1998)
- [68] T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. H. Lee, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev., B*, 59, 9818. (1999)
- [69] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev., B*, 63, 195205, (2001)
- [70] S. Sanvito, P. Ordejon, and N. A. Hill, *Phys. Rev., B*, 63, 165206. (2001)
- [71] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara, *Phys. Rev., B*, 57, 2037 (1998)
- [72] J. Szczytko, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, P. Becla, and J. Tworzydło, *Solid State Commun.*, 99, 927. (1996)
- [73] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, *Phys. Rev., B*, 58, 4211. (1998)
- [74] J. Szczytko, W. Bardyszewski, and A. Twardowski, *Phys. Rev., B*, 64, 075306. (2001)
- [75] Z. V. Popovic, V. A. Ivanov, M. J. Konstantinovic, A. Cantarero, J. MartínezPastor, D. Olgúin, M. I. Alonso, M. Garriga, O. P. Khuong, A. Vietkin, and V. V. Moshchalkov, *Phys. Rev., B*, 63, 165105. (2001)
- [76] Y. H. Matsuda, G. A. Khodaparas, M. A. Zudov, J. Kono, Y. Sun, F. V. Kyrychenko, G. D. Sanders, C. J. Stanton, N. Miura, S. Ikeda, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, H. Phys. Rev. B 70, 195211 (2004)
- [77] G.K. Reddy, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, Unexpected behavior of copper in modified ferrites during high temperature WGS reaction-aspects of Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> redox chemistry from Mössbauer and XPS studies, *J. Phys. Chem. C*. 116 11019–11031. (2012)
- [78] A. Lopez-Ortega, E. Lottini, C. de Julian Fernandez, *C. Chem. Mater.* 27 4048–4056. (2015)
-

- 
- [79] A.L. Tiano, G.C. Papaefthymiou, C.S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A.M.M. Abeykoon, S.J.L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munacyo, R.B. Scorzelli, P. Burnham, A.J. Viescas, S.S. Wong, *Chem. Mater.* 27 3572–3592. (2015)
- [80] K.K. Bharathi, G. Markandeyulu, C.V. Ramana, *J. Phys. Chem. C* 115 554–560. (2011)
- [81] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, P. Sharma, V. Sharma, *J. Alloy. Compd.* 684 569–581 (2016)
- [82] M. Saha, S. Mukherjee, S. Kumar, S. Dey, A. Gayen, *RSC Adv.* 6 58125–58136 (2016)
- [83] *Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 53, No. 11, November, (2004)*
- [84] *A Fert. Thin Solid Films.* 517, 2-5 (2008)
- [85] Andrei Kirilyuk, A.V. Kimel, Theo Rasing, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 2731.
- [86] I. Radu, et al., *Nature* 472 205–208. (2011)
- [87] M. A. Rudermann and C. Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954)
- [88] K. Sato, H. Katayama – Yoshida, *Physica E* 10 , 251 (2001)
- [89] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 323. (2004)
- [90] H. Y. Inoue, K. Harii, K. Ando, K. Sasage, E. Saitoh, *J. Appl. Phys.* 102 083915. (2007)
- [91] R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57 1377-1380. (1986)
- [92] H. Ohno, *Science* 281 951-956. (1998)
- [93] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. Van Wees, *Phys. Rev. B* 62 R4790. (2000)
- [94] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 2024. (1983)
- [95] M. S. Anwar, F. Czeschka, M. Hesselberth, M. Porcu, J. Aarts, *Phys. Rev. B* 82 100501. (2010)
- [96] H.P. Wu, R.F. Lu, W.S. Tan, C.Y. Xiao, K.M. Deng, Y. Qian, *Solid State Commun.* 152 288-291. (2012)
- [97] S.H. Lv, H.P. Li, X.J. Liu, D.M. Han, Z.J. Wu, J. Meng, *J. Phys. Chem. C* 114 16710-16715. (2010)
- [98] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, K. Ando, *Phys. Rev. Lett.* 90 207202. (2003)
-

- 
- [99] H. Ohno, A. Shen, F. Matuskura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 69 363. (1996)
- [100] L. Kahal, M. Ferhat, *J. Appl. Phys.* 107 043910. (2010)
- [101] S. Galehgirian, F. Ahmadian, *Solid State Commun.* 202 52-57. (2015)
- [102] N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, K.A. Belozerova, H.W. Weber, *Curr. Appl. Phys.* 15 839-843. (2015)
- [103] D.C. Gupta, I.H. Bhat, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 209-213. (2015)
- [104] H.M. Huang, S.J. Luo, K.L. Yao, *J. Appl. Phys.* 115 043713. (2014)
- [105] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, O. Benhelal, *Comput. Mater. Sci.* 69 229-233. (2013)
- [106] I. Galanakis, Surface half-metallicity of CrAs in the zinc-blende structure, *Phys. Rev. B* 66 012406. (2002)
- [107] J.I. Lee, Y. Byun, Y.R. Jang, *Surf. Sci.* 600 1608. (2006)
- [108] A.H. Tabatabaeifar, S. Davatolhagh, M. Foroughpour, *J. Appl. Phys.* 114 213705. (2013)
- [109] Wang, Xiaotian, et al. "Origin of the half-metallic band-gap in newly designed quaternary Heusler compounds ZrVTiZ (Z= Al, Ga)." *RSC Advances* 6 57041-57047. (2016)
- [110] Wang, X. T., et al. "Electronic structures and magnetism of Rh<sub>3</sub>Z (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb) with DO<sub>3</sub> structures." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378 16-23. (2015)
- [111] Royer M. *Lect Note Phys*;133:532. (1980)
- [112] Partin DL. In: Pearsall TP, editor . *Semiconductors and semimetals*, vol. 33. Boston: Academic Press; p. 311–36. (1991)
- [113] Goltsov WC, Nurmikko AV, Partin DL. *Solid State Commun* 1986;59:183.
- [114] N. Kumar, U. Parihar, R. Kumar, K.J. Patel, C.J. Panchal, N. Padha, *J. Mater. Sci.* 2 41–45. (2012)
- [115] A. Marcela, N. Danu, A. Recnik, J. Durisin, P. Balaz, M. Fabian, J. Kovac, A. Satka, *Chem. Pap.* 63 562–567. (2009)
- [116] Rosangliana Lalmuanpuia, R.K. Thapa, *Sci. Vis.* 10 143–147. (2010)
- [117] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, *Phys. Solid State* 51 2375–2383. (2009)
- [118] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent, *Phys. Rev. B* 80 024304–024312. (2009)
- [119] Springholz et al., *Science*. 23;282(5389):734-7. Oct(1998)
-

- 
- [120] P. Lefebvre, B. Gil, H. Mathieu. Microstructures III-V sous pression hydrostatique. *Revue de Physique Appliquee*, 22 (8), pp.859-866. (1987)
- [121] J.A. del Alamo, Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors, *Nature* 479 317-323, doi:10.1038/nature10677. (2011)
- [122] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry, *Phys. Rev. B* 49 11159-11167, doi:10.1103/PhysRevB.49.11159. (1994)
- [123] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, second ed., VCH, NewYork, Weinheim, Federal Republic of Germany. (1993)
- [124] P. Bhattacharya (Ed.), *Properties of III-V quantum wells and superlattices*, INSPEC, Stevenage, (1996)
- [125] M.W. Wang, J.O. McCaldin, J.F. Swenberg, T.C. McGill, R.J. Hauenstein, *Phys. Lett.* 66 1974-1976. (1995)
- [126] K. Shi, X.L. Liu, D.B. Li, J. Wang, H.P. Song, X.Q. Xu, et al., *Appl. Surf. Sci.* 257 8110-8112. (2011)
- [127] S.H. Wei, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.* 69 2719-2721. (1996)
- [128] E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.C. McGill, in: E. Henry, T. David (Eds.), *Solid State Physics*, Academic Press, pp. 1-146. (1992)
- [129] J.D. Kirch, C.-C. Chang, C. Boyle, L.J. Mawst, D. Lindberg, T.Earles, et al., *Appl. Phys. Lett.* 106 151106. (2015)
- [130] N Fang, D XI, J XU, M Ambati, W Srituravanich, et al. *Letters*, doi:10.1038/nmat1644 April (2006)
- [131] J KFurdyna. *Journal of Applied Physics* 64, R29 (1988)
- [132] R Fiederling, M.Kelm, G.Reuscher, W.Ossau, G.Schmidt and L.W.Molenkay., *Nature* 402,787 (1999)
- [133] Gruber et al., *Appl. Phys. Lett.* 78, 1101 (2001)
- [134] M I B Utama, F J Belarre, C Magen, B Peng, J Arbiol, Q Xiong., *Nano Letters*, 12 4 2146-2152, (2012)
- [135] P Yang, R Yan and M Fardy, 2010., *Nano Letters*. 10 5 1529 (2010)
- [136] Yi Cui, Xiangfeng Duan, Jiangtao Hu, and Charles M. Lieber., *J. Phys. Chem. B*, 104 (22), pp 5213-5216 (2000)
- [137] Zhang, Liu, Leung, Li et Hark., *Applied Physics Letters* 83(26):5533-5535 (2003)
-

- 
- [138] A.Y.ChoJ.R.Arthur., Progress in Solid State Chemistry. Volume 10, Part 3, Pages 157-191 (1975)
- [139] Jan Ambjorn, Romuald A. Janik, Charlotte Kristjansen., Nucl.Phys.B736:288-301, (2006)
- [140] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber , P. Yang., Advanced Materials. (2001)
- [141] L. J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, Charles M. Lieber., Mathematical, Physical and Engineering sciences. DOI: 10.1098/rsta.2004.1377 (2004)
- [142] Wolfgan Brutting, Chihaya Adachi., Physics of organic Semiconductor, 2nd, Completely New Revised Edition. ISBNB :978-3-527-41053-8 657 pages (2012)
- [143] P. I. Hsu, M. Huang, Z. Xi, S. Wagner, Z. Suo, and J. C. Sturm. Journal of Applied Physics 95, 705 (2004)
- [144] Wen-Yu,Shan, Hai-Zhou,Lu, Shun-Qing,Shen.,Mesoscale and Nanoscale Physics., New J. Phys. 12 043048 (2010)
- [145] Gu Zhengfei Deng Ting Li Junqin Cheng Gang Geng Shengdong Gao Xinqiang Ao Daichao Du Yusong., Materials Chemistry and Physics. Volume 131, Issues 1-2, 15 Pages 60-63 (2011)
- [146] Anlian Pan, Ruibin Liu, Minghua Sun and Cun-Zheng Ning., ACS Nano, 4 (2), pp 671-680 (2010)
- [147] Hui Pan, Yuanping Feng, Jianyi Lin., Physical Review B, 72 8 (2005)
- [148] Rayapati Venugopal, Ping-I Lin, Chung-Chan Liu, and Yit-Tsong Chen., J. Am. Chem. Soc., 127 (32), pp 11262-11268 (2005)
- [149] B.Guzelturk, P.L Hemandez, Q Zhang, Q Xiong, H Sun et al., Laser Photonics Rev. 8, 73 (2014)
- [150] Fan H, Barnard A S, Zacharias M Appl. Phys Lett. 90, 143116. (2007)
- [151] Segura A, Sans J A, Manjon F J, Munoz A, Herrera-Cabrera M J Appl. Phys. Lett. 83, 278. (2003)
- [152] Aulbur W G, Stadele M, Gorling A Phys. Rev. B 62, 7121 (2000)
- [153] Shishkin M, Marsman M, Kresse G Phys. Rev. Lett. 99, 246403. (2007)
- [154] Schroer P, Kruger P, Pollmann J Phys. Rev. B 47, 6971. (1993)
- [155] R.J.IwanowskiK. ławniczak-Jabłońska I. Winter J. Hormes., Solid State Communications., Volume 97, Issue 10, Pages 879-885 (1996)
-

- [156] Lawniczak-Jablonska et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 286(s 1–2):71–75 · May (1999)
- [157] R. R. Galazka, in *Proceedings of the 14th International Conference on the Physics of Semiconductors* (ed. Wilson, B. L. H.) 133 (Institute of Physics, Bristol) (1978)
- [158] J. Blinowski, P. Kacman, J. A. Majewski., *Journal of Crystal Growth*, Volume 159, Issues 1–4, 2, Pages 972–975 (1996)
- [159] J. Kossut, W. Dobrowolski., *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier Science, North-Holland 7, 231 (1993)
- [160] Waldmann, O., *Inorg. Chem.* 46 10035 (2007)
- [161] K. Kheng, R. T. Cox, Merle Y. d' Aubigné, Franck Bassani, K. Saminadayar, and S. Tatarenko., *Phys. Rev. Lett.* 71, 1752 (1993)
- [162] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. *Thin Solid Film*;395:230. (2001)
- [163] Zhang Y, Jiang Q, Smith DJ, Drucker J. *J Appl Phys*;98:033512. (2005)
- [164] Portavoce A, Abbes O, Rudzevich Y, Chow L, Le Thanh V, Girardeaux C. *Scr Mater*;67:269. (2012)
- [165] Park YD, Hanbicki AT, Erwin SC, Hellberg CS, Sullivan JM, Mattson JE, et al. *Science*;295:651. (2002)
- [166] Sugahara S, Lee KL, Yada S, Tanaka M. *Jpn J Appl Phys*;44(Part 2):L1426. (2005)
- [167] Jamet M, Barski A, Devillers T, Poydenot V, Dujardin R, Bayle-Guillemaud P, et al. *Nat Mater*; 5:653. (2006)
- [168] Xiu F, Wang Y, Kim J, Hong A, Tang J, Jacob AP, et al. *Nat Mater*;9:337. (2010)
- [169] Shuto Y, Tanaka M, Sugahara S. *J Appl Phys*;99:08D516. (2006)
- [170] Ozer MM, Zeng C, Weiering HH. *Magnetic doping of group IV semiconductors*. In: Chen WM, Buyanova IA, editors. *Handbook of spintronic semiconductors*. Singapore: Pan Stanford Publishing; p. 194–223. (2010)
- [171] Manyala N, Sidis Y, Ditusa JF, Aeppli G, Young DP, Fisk Z. *Nat Mater*;3:255. (2004)
- [172] Muhlbauer S, Binz B, Jonietz F, Pfleiderer C, Rosch A, Neubauer A, et al. *Science*;323:915. (2009)
- [173] Park YD, Hanbicki AT, Erwin SC, et al. *Science* 295: 651–654. (2002)

- [174] Kioseoglou G, Hanbicki AT, Li CH, Erwin SC, Goswami R, and Jonker BT. Applied Physics Letters 84: 1725–1727. 2. (2004)
- [175] Bihler C, Jaeger C, Vallaitis T, et al. Structural and magnetic properties of Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> clusters in a dilute magnetic germanium matrix. Applied Physics Letters 88: 112506/1–3 (2006)
- [176] Li AP, Shen J, Thompson JR, and Weitering HH., Ferromagnetic percolation in Mn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> dilute magnetic semiconductor. Applied Physics Letters 86: 152507/1–3. (2005)
- [177] Sugahara S, Lee KL, Yada S, and Tanaka M Japanese Journal of Applied Physics 44: L1426–L1429. (2005)
- [178] Masanobu Miyao and Kiyokazu Nakagawa., Japanese Journal of Applied Physics, Volume 33, Part 1, (1994)
- [179] M. Miyao, K. Nakagawa, Jpn. J. Appl. Phys. 33 3791 (1994)
- [180] M. Miyao, E. Murakami, H. Etoh, K. Nakagawa, A. Nishida, J. Cryst. Growth 111 912. (1991)
- [181] M. Miyao, K. Nakagawa, Y. Kimura, M. Hirao, J. Vac. Technol. B 16 1529. (1998)
- [182] T. Irisawa, S. Koh, K. Nakagawa, Y. Shiraki, J. Cryst. Growth 215 670. (2003)
- [183] T. Mizuno, S. Takagi, N. Sugiyama, H. Satake, A. Kurobe, A. Toriumi, IEEE Electron Device Lett. 21 230. (2000)
- [184] M. Miyao, M. Tanaka, I. Tsunoda, T. Sadoh, T. Enokida, H. Hagino, M. Ninomiya, M. Nakamae, Appl. Phys. Lett. 88 142105. (2006)
- [185] R.M. Tromp, L. Smit and J.F. van der Veen, Phys. Rev. B30 6235. (1984)
- [186] K.C. Pandey, Phys. Rev. Letters 47 (1981)1913: 49 223. (1982)
- [187] J.E. Northrup and M.L. Cohen, Phys. Rev. Letters 49 1349. (1982)
- [188] P. Chiaradia, A. Cricenti, S. Selci and G. Chiarotti, Phys. Rev. Letters 52 1145. (1984)
- [189] M.A. Olmstead and N. Amer, Phys. Rev. Letters 52 1148. (1984)
- [190] R.I.G. Uhrberg, G.V. Hanssnn, J.M. Nicholls and S.A. Flodstrom, Phys. Rev. Letters 48 1032. (1982)
- [191] R.M. Feenstra, W.A. Thompson and A.P. Fein, Phys. Rev. Letters 56 608. (1986)

*Chapitre II*

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

## II-1. Les approximations élémentaires

### II-1.1 Hamiltonien exact d'un matériau :

Soit un système en mécanique quantique a plusieurs particules en interaction (  $N$  noyaux +  $M$  électrons), on définit l'Hamiltonien total ( $\hat{H}_T$ ) associé à ce système, comme étant la somme de l'opérateur énergie cinétique total,  $\hat{T}_T$ , et l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes,  $\hat{V}_T$  [1-5]:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \dots\dots\dots (II.1)$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, est donné par l'expression :

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

Dans laquelle les termes  $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$  conviennent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron- électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau.}$$

Soit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\sim 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de  $\sim 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- l'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation) ;
- 2- l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation) ;
- 3- les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

### II-1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Le calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide par les différentes méthodes portent essentiellement sur un certain nombre d'approximations, selon Born et Oppenheimer [1,2], on doit négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport  $M_n/m_n \approx 1800$ , cette constatation présente une alternative de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. la fonction d'onde totale du système, dans ce cas précis,  $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$  peut être décrite comme le

produit d'une fonction d'onde présentant les noyaux,  $\Phi(\vec{R})$ , et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_R(\vec{r})$  [5,6].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Dans cette approximation, nous pouvons traiter les électrons de façon adiabatique [1,2]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ( $i \neq j$ ) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_R(\vec{r})$ , et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les résultats de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation II.5 et II.6) [5- 8].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

**II-1.3. Approximation de Hartree :**

L'approximation DOUGLAS HARTREE a été aperçue en 1928 [9, 10], et qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il est donc clair que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est ainsi divisée en un produit de fonctions d'onde simples décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \dots\dots\dots(II.7)$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

L'équation de Schrödinger correspondante à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \dots\dots\dots(II.8)$$

où :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(II.9)$$

$V_{ext}(\vec{r})$  Indique en même temps le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système,  $V_i(\vec{r})$ , et le potentiel de Hartree pour le  $i^{ème}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [12,13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il est une densité des électrons  $\tilde{\rho}_j$  associée à chaque électron. Cette densité n'est que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \dots\dots\dots(II.10)$$

La densité d'électrons  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Où la somme est étendue aux  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

En remplaçant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.08), on obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots\dots(\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree  $V_i(\vec{r})$ , présenté par la relation (II.10), qui détermine les fonctions d'onde mono-électroniques  $\psi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). Pour cette raison, cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [11].

Pour déterminer une solution auto-cohérente en utilisant la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono-électroniques occupés  $N_e$  utilisé est très grand, la densité mono-électronique  $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$  est supposée égale à la densité électronique totale  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ .

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

#### II-1.4. Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré que les solutions de l'hamiltonien sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI [14], puisque les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons, comme il est indiqué dans l'équation ci-après :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = - \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Ce principe d'anti-symétrisation obéit donc au fondement d'exclusion de Pauli qui exige que deux électrons de mêmes nombres quantiques ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Par contre, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas vrai, puisque l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock [15] ont montré que le concept de Pauli sera respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «déterminant de Slater» [16].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \dots(\text{II.15})$$

Où  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

La fonction  $\psi$  donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [1-4] :

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \dots(\text{II.16})$$

Les équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié dispose d'un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons créent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

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

### II-2.1. Introduction :

La théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [3] présente une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide, et qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est défini comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons [18].

En principe, la détermination des propriétés électroniques d'un système à  $N$  électrons revient à la détermination de la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , où  $r_i$  représente la position de chaque électron  $i$ . La fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est une solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots(II.17)$$

Où l'hamiltonien  $H$  du système d'électrons (de masse  $m_e$  et charge  $e$ ) en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , les noyaux étant considérés comme immobiles, est la somme des trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad \dots\dots\dots(II.18)$$

Où :

$T$  : désigne l'énergie cinétique du système ;

$V_{ee}$  :le potentiel d'interaction entre les électrons ;

$V_{ext}(r)$  : Le potentiel externe. Dans le cas présent, le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux est repéré par un indice  $\alpha$  :

$$V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très rapidement complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, ( $V_{ee}$ ). La DFT constitue donc, une alternative idéale à ce problème complexe.

### II-2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

#### Théorème1:

La densité électronique  $\rho(r)$  du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \dots \text{(II.19)}$$

détermine de manière unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.19), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2 :**

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] dépend du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité,  $F[\rho]$ , indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , qui est présenté comme suit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

Où

$T[\rho]$  : la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique ;

$V_{ee}[\rho]$  : la fonctionnelle de la densité de l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

et ces propriétés sont :

**a)** La valeur minimale de  $E[\rho]$ , où  $\rho(r)$  est normalisée par  $\int dr \rho(r) = N$ , est obtenue par la densité électronique de l'état fondamental (Eq. II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise  $F[\rho]$  [2-5, 22].

**b)** La valeur minimale de la fonctionnelle déjà obtenue est représentée par l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces deux théorèmes, Hohenberg et Kohn arrivent à cerner le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est donc facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe

donné. Tout le problème réside maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle  $F[\rho]$ .

### II-2.3. Le concept de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont eu l'idée de considérer un système fictif de  $N$  électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les  $N$  orbitales  $\psi_i$  des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du système réel d'électrons en interaction, [23], et ceci en s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système.

Donc, la densité électronique est déterminée en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est qu'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\psi_i$  :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \dots\dots\dots(\text{II.23})$$

(L'indice  $s$  fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

On précise que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \dots\dots(II.26)$$

où la densité électronique est définie par l'expression (II.22).

#### II-2.4. Equations de Kohn et Sham :

Afin de bien mener le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à  $\rho(r)$ , mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme).

$$\int \psi_i^*(r)\Delta\psi_j(r) dr = \delta_{ij} \dots\dots\dots(II.27)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(r)\psi_j(r) dr ,$$

Où les coefficients  $\varepsilon_{ij}$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de  $E(\rho)$  avec les contraintes (Eq. II.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \dots\dots\dots(II.28)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.29)$$

On appelle  $V^{eff}(r)$ , aussi le potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie en fonction d'une densité, et qui sont tous des réels), le Hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique. Par conséquent la matrice  $\epsilon_{ij}$  est hermitique et donc on peut la diagonaliser. A partir de cette simplification, on obtient les équations de Kohn-Sham [25]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \epsilon_{ij} \psi_i \dots\dots\dots (II.30)$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques, la minimisation de l'énergie totale du système, en utilisant la DFT, se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (II.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30]:

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II.31)$$

$V_{xc}(r)$  : est le potentiel d'échange et de corrélation

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

La LDA (Approximation de la Densité Locale) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  [37, 11] (Eqs. II.25 et II.29) elle permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée et très utile.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr, \dots\dots\dots(\text{II.32})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.31) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots\dots(\text{II.33})$$

La résolution auto-cohérente des équations (II.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.34})$$

Les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27] ont donné des valeurs précises de  $\varepsilon_c(\rho)$ . Ces valeurs ont été interpolées sous

une forme analytique de  $\varepsilon_c(\rho)$  [22]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de  $\varepsilon_c(\rho)$ . L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Afin d'utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système hétérogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune  $\varepsilon_c(\rho) dr$  électrons, puis on étale sur tout l'espace les contributions individuelles  $\varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$ . On peut appliquer LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. La méthode de LDA en physique des solides a été très limitée jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides avec une très bonne précision.

N.B : En 1951, Slater a proposé la méthode  $X_\alpha$  comme une simplification de la méthode Hartree-Fock [31], en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons, et ceci bien avant que la méthode LDA. Cette simplification est l'origine de l'équation suivante :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots \text{(II.35)}$$

avec le potentiel local  $X_\alpha$

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.36})$$

Dans l'expression (II.36),  $\alpha$  désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué en 1972 par Schwarz, [32] de façon auto-cohérente pour tous les atomes neutres. Kohn et Sham ont montré que l'équation  $X_\alpha$  était équivalente à leur approximation de la densité locale, si on ignore la corrélation et si  $\alpha = 2/3$ . La méthode  $X_\alpha$  peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

La dérivée fonctionnelle de (II.37) donne le potentiel de l'équation (II.36).

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

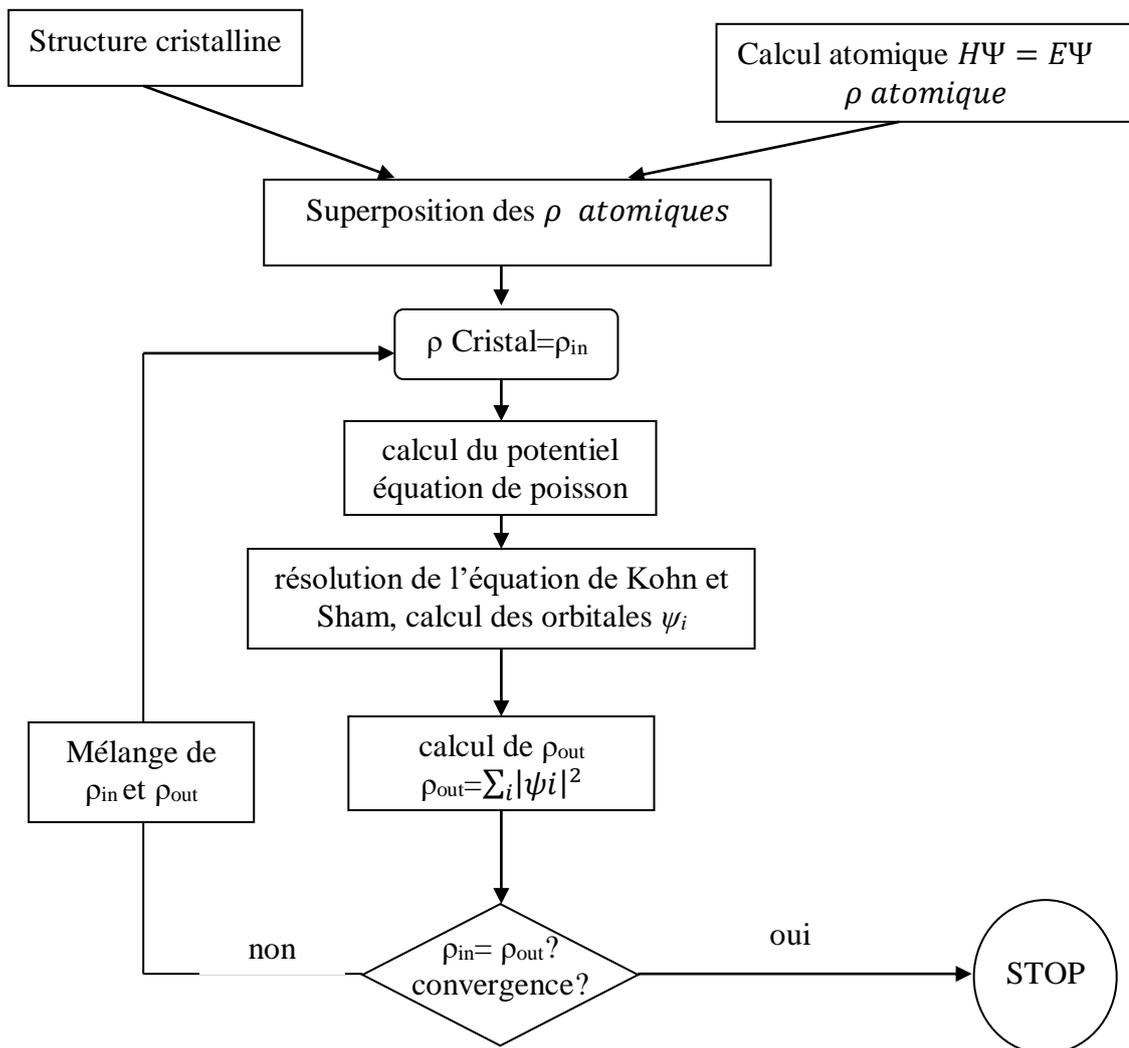
Pour devancer de la LDA, un terme d'échange et de corrélation est reconsidéré en utilisant le gradient de la densité en  $r$ . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction  $f_{xc}$  qui dépend de la densité en  $r$ , et du gradient de la densité en  $r$  :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \dots\dots\dots(\text{II.38})$$

Il existe différentes paramétrisations de la GGA [11, 21], une grande similarité que celle de LDA. Il faut préciser que l'approximation GGA ne conduit pas obligatoirement à des meilleurs résultats que la LDA, elle dépend formellement de la propriété qu'on calcule et du système qu'on étudie.

### II-3. Le schéma d'auto-cohérence du calcul du potentiel :

Afin de calculer le potentiel auto-cohérent, ou d'une densité électronique auto-cohérente, il faut résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente (Self consistent field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1.



**Figure II.1** : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

On commence le calcul d'auto-cohérence à partir d'une structure cristalline, ou plus souvent à partir des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge à la base d'un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui mène à une densité du cristal qu'on appelle  $\rho_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence commence à partir de  $\rho_{in}$ , en premier lieu, on calcule un potentiel pour faire la résolution numérique de l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation aux valeurs propres du système d'équations. Les vecteurs propres obtenus sont les fameuses orbitales  $\psi_i$  de Kohn et Sham, à partir de là, on détermine une nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  (Eq. II.22). On compare ensuite  $\rho_{out}$  à  $\rho_{in}$ . Si  $\rho_{out} \neq \rho_{in}$  (ce qui est le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $\rho_{in}$  en mélangeant  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$ , On recommence le cycle à nouveau. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer :  $\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n$ , où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $\rho_{out}$  est égal à  $\rho_{in}$ .

La densité de charge obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Si le potentiel n'est pas auto-cohérent, on s'arrête le déroulement du cycle à partir de la première itération.

## II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

### II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW :

Andersen a développé la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) [33], cette méthode est considérée comme une nette amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34, 35].

Cette méthode a présenté une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [36] où elle a été ajoutée à la méthode LAPW pour permettre aux utilisateurs de traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

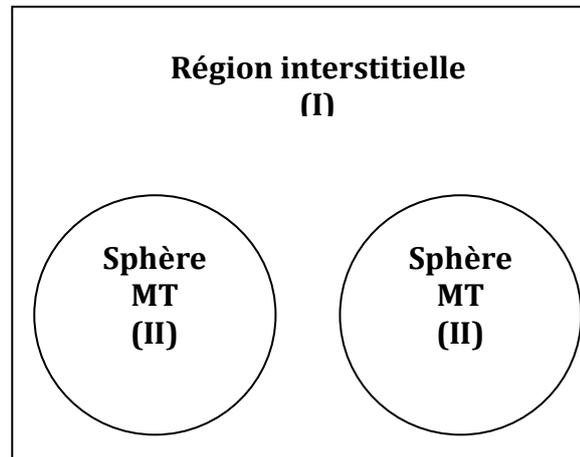
Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW »

Avant de présenter la méthode FP-LAPW, nous rappelons les bases de la méthode APW.

### II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans l'article de Slater [34], la méthode APW (Augmented Plane Wave) a été présentée de façon explicite et détaillée. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » ( *MT* ) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$ . Les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Par conséquent, les fonctions d'onde du cristal

sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère  $MT$  et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).



**Figure II.2** : Potentiel « Muffin-Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Où

$R_\alpha$  : représente le rayon de la sphère  $MT$  ;

$\Omega$  : le volume de la cellule ;

$C_G$  et  $A_{\ell m}$  : les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{\ell m}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{II.41})$$

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin ;

$E_\ell$  : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.41) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(\text{II.42})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.42) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_\ell$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Afin d'assurer une continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{\ell m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Donc, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \dots\dots\dots(\text{II.43})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{\ell m}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_\ell$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_\ell$ . Par conséquent, l'énergie  $E_\ell$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_\ell(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de (II.43). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_\ell$ , la valeur de  $U_\ell(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [37] et par Andersen [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ , donnant la naissance de la méthode FP-LAPW.

### II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Les fonctions de base dans les sphères  $MT$ , dans la méthode FP-LAPW, sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  par rapport à l'énergie [38-41]. Les fonctions  $U_\ell$  sont définies de la même manière que dans la méthode APW (II.41) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \dots\dots\dots(II.44)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.45)$$

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

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + O((E - E_\ell)^2) \quad (\text{II.45})$$

Où  $O((E - E_\ell)^2)$  donne l'erreur quadratique énergétique.

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

Une généralisation de la méthode LAPW dans la quelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées a été proposée par Takeda et Kubler [42]. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. L'inconvénient de cette méthode est que l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh

[43] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

#### II-4.3.1. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :

Les  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  se sont des fonctions orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence [38, 41]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

Pour ne pas modifier  $E_l$ , une solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande dispose le même  $l$ .

#### II-4.3.2. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les

fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT [38]. la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_\ell(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_\ell(r)$ .
- Les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites donnent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_\alpha G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

## II.5 Les implémentations de la DFT

Une description des principaux choix d'implémentation disponibles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour des calculs de molécules, de surfaces ou de solides est fournie dans le tableau II.1. Ces données sont également présentées de façon plus schématique sur la figure II.3 à partir de l'équation de Schrödinger. [44-60]

Potentiel	Echange-corrélation	Base
<b>Conditions aux limites</b> -Périodiques - Non périodiques	<b>Local</b> LDA GGA	-ondes planes -ondes planes augmentées -orbitales atomiques numériques -orbitales de type Slater
<b>Forme</b>	<b>Semi-local</b> Meta-GGA	-orbitales de type Slater augmentées -orbitales gaussiennes - orbitales gaussiennes +ondes planes
<b>Traitements des électrons de cœur</b> -Trous électrons - Pseudopotentiels	<b>Non local</b> -hybrides	-Sans base

Tableau II.1 : Le choix d'implémentation dans la DFT

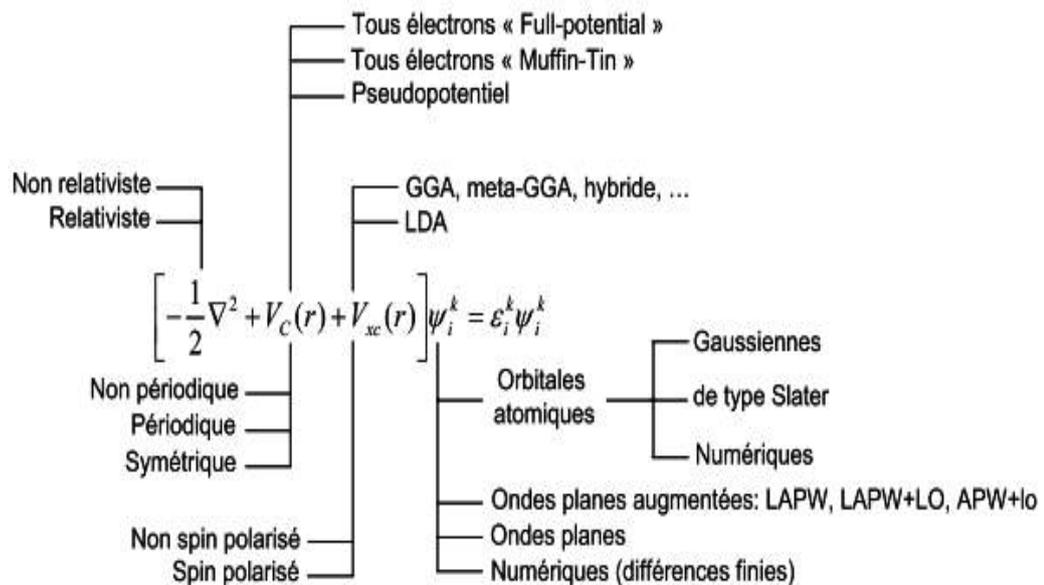


Figure II.3 : Les principaux choix d'implémentation de la DFT [55-60]

---

## References

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [4] Jenő Sólyom, Volume 1, *Structure and Dynamics*, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich Rössler, *Solid State Theory "An Introduction"*, Springer (2004).
- [6] Yves Quéré, *physique des matériaux*, paris (1988).
- [7] Jens P Dahl, *Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules*, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Dover Publications (2003).
- [9] Hans A. BETHE. *Intermediate Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin, (1964).
- [10] John C. SLATER. *Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1*. Mc Graw Hill, (1960).
- [11] M. Lannoo, *J. Phys*, 44, 1355. (1983).
- [12] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, *Mécanique Quantique*, edition ellipse, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (1930).
- [15] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, *Phys. Rev*, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17] E.P. Wigner, *Trans. Faraday Soc*, 34, 678 (1938).
- [18] Levente Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, "The EMTO Method and Applications"*, Springer London (2007).
- [19] J. Callaway and N. H. March. *Density functional methods: theory and applications*. *Solid State Physics*, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. Perdew Y.Wang, in *Electronic Structure of Solid 91* ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Bercke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev*, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev*, 137, N°6, (1965).

- 
- [25] D. J. Singh. Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid state Phys, 4:2064-2083, (1971).
- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566-569, (1980).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 16:2901-2926, (1977).
- [29] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15:5049-5065, (1977).
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978).
- [31] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev., 81:385-390, (1951).
- [32] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5:2466-2468, (1972).
- [33] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [34] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris (1986).
- [35] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [36] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, 864 (1981).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [38] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [39] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [40] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [41] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, Comput. Phys. Commun. 130, 233-243 (2000).
- [42] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [43] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [44] B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Phys. Rev. Lett., 70, 3971 (1993)
- [45] B. Hammer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 3487 (1995)
- [46] D.R. Hamann, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 76, 660 (1996)
- [47] C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 82, 4886 (1999)
- [48] R. Neumann, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett., 266, 16 (1997)
-

- [49] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 82, 5179 (1999)
- [50] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, J. Chem. Phys., 92, 5397 (1990)
- [51] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem., 75, 889 (1999)
- [52] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 104, 1040 (1996).
- [53] A.D. Becke, in Modern Electronic Structure Theory, D.R. Yarkony, Ed., World Scientific: Singapore (1995)
- [54] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B 37, 785 (1988)
- [55] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B, 47, RC558 (1993)
- [56] D. Vanderbilt, Phys. Rev., B 41, 7892 (1990)
- [57] R. Daudel, Quantum Theory of the Chemical Bond, Reidel, Dordrecht (1974)
- [58] L. De Santis, R. Resta, Solid State Commun., 111, 583 (1999)
- [59] M. Kohout, A. Savin, J. Comp. Chem., 18, 1431 (1997)
- [60] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, Can. J. Chem., 74, 1088 (1996)

*Chapitre III*

Résultats et interprétations

### III-1 Détails des méthodes de calculs :

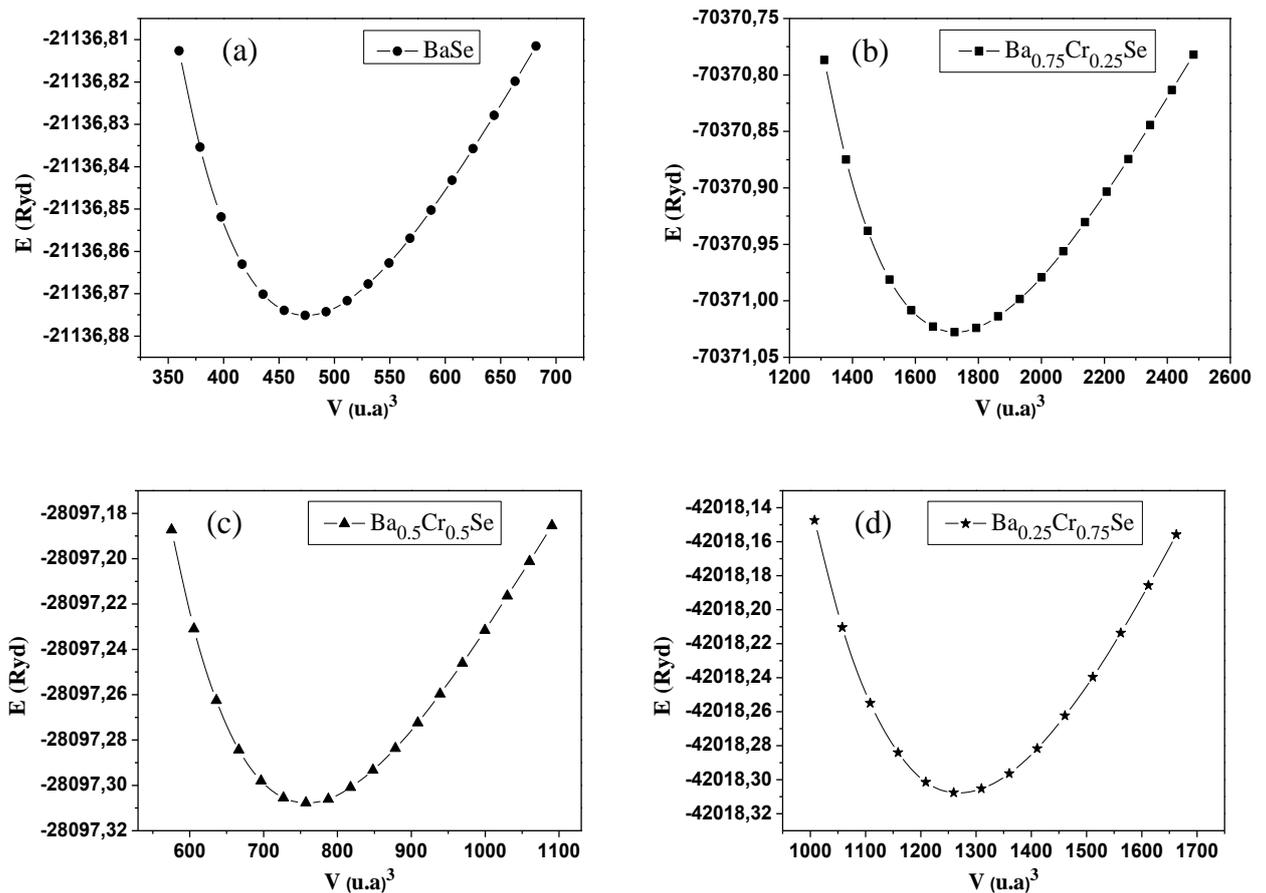
Les méthodes du premier principe telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) « DFT » [1, 2] et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) « FP-LAPW » [3] plus l'approximation du gradient généralisé du potentiel d'échange et corrélation de Wu-Cohen (GGA-WC) [5] implémentées dans le code de WIEN2k [4] ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  aux concentrations  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  à base de séléniure de baryum BaSe dopé au chrome (Cr).

Les moyens des rayons des les sphères Muffin-tin ont été choisis pour les atomes Ba, Cr et Se à condition que ces sphères ne se chevauchent pas. Les fonctions de base ont été étendues autour des sites atomiques, et les potentiels ont été décrits en combinaison d'harmoniques sphériques, c'est-à-dire un cutoff  $l_{max} = 10$  pour les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle, ils sont étendues en ondes planes avec un cutoff  $R_{MT}$   $k_{max} = 9$  (où  $R_{MT}$  est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [3]. Les états des atomes tels que les états de baryum ( $^{56}Ba$ ):  $5p^6 6s^2$ , de soufre ( $^{34}Se$ ):  $4s^2 3d^{10} 4p^4$  et de chrome ( $^{24}Cr$ )  $4s^1 3d^5$  ont été choisis comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées par rapport aux autres états.

L'intégration des points  $k$  spéciaux dans la zone de Brillouin a été réalisée par l'utilisation du maillage de Monkhorst et Pack [6, 7]. Nous avons utilisé le maillage de  $(4 \times 4 \times 4)$  des points  $k$  pour les matériaux BaSe,  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ , et un maillage de  $(4 \times 4 \times 3)$  des points  $k$  pour le composé  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ . Nous avons achevé la convergence des énergies des structures optimisées par le calcul du cycle self-consistant, qui mérite la

répétition de l'exécution du procédé d'itération jusqu'à la convergence de l'énergie totale vers une valeur inférieure à 1 mRyd. Il nous faut en moyenne entre huit et douze points spéciaux pour obtenir cette convergence.

L'équation de Murnaghan [8] a été utilisée pour déterminer les propriétés structurales de nos matériaux. Dans cette équation, nous avons ajusté les énergies totales en fonction des volumes montrés par les courbes des Figures III.1, afin de calculer les paramètres structuraux des composés BaSe, Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se, Ba<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Se et Ba<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Se.



**Figure III.1** : Variation de l'énergie totale des matériaux BaSe et Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se en fonction du volume. **(a)** BaSe, **(b)** Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se, **(c)** Ba<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Se et **(d)** Ba<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Se.

Nous avons déterminé les constantes des réseaux à partir des minimums de ces courbes en utilisant la relation III.1 suivante :

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

L'expression III.2 suivante a été utilisée pour calculer les modules de compressibilité ( $B$ ) :

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

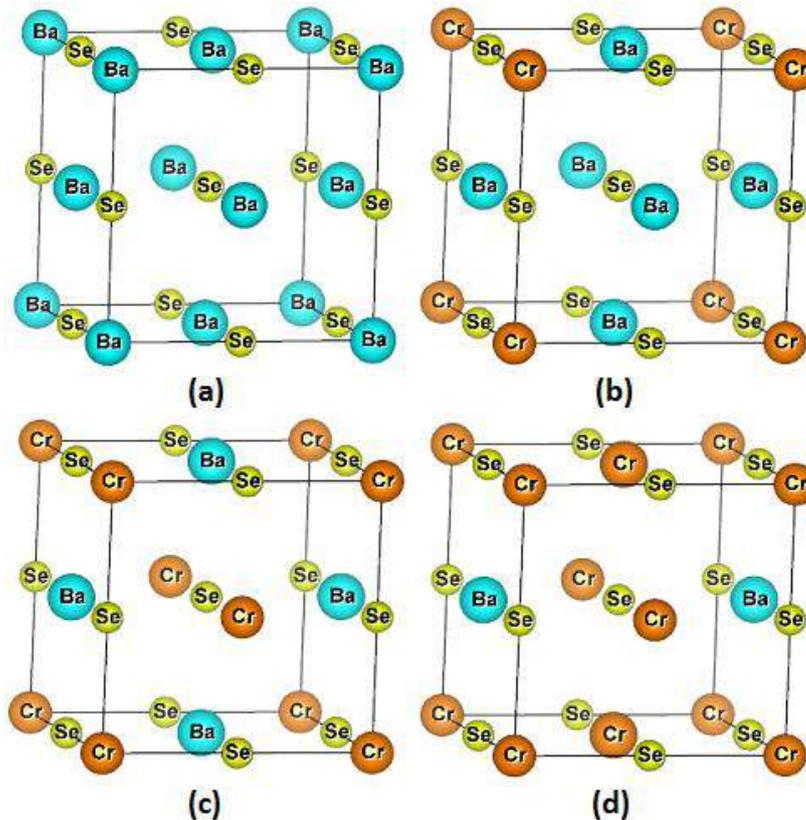
Nous avons calculé les premières dérivées des modules de compressibilités ( $B'$ ) à partir de la relation suivante :

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

### III-2.1 Structures cristallines des composés BaSe et Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se :

Le séléniure de baryum (BaSe) a été fabriqué en 1925 en réduisant le BaSeO<sub>3</sub> avec de l'hydrogène à une chaleur rouge [9]. Le BaSe est un composé qui appartient aux groupes chalcogénures alcalino-terreux IIA-VI, il cristallise dans la phase Rock-salt de type NaCl (B1) avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  No. 225. La structure conventionnelle de BaSe comporte deux types d'atomes Ba et Se, qui sont situés respectivement aux positions (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5). Nous avons créé les supermailles Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se de 8 atomes, telles que Ba<sub>3</sub>CrSe<sub>4</sub> pour la concentration  $x = 0.25$ , Ba<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> pour  $x = 0.5$  et BaCr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> pour  $x = 0,75$  en substituant respectivement un, deux et trois atomes de Cr sur les sites des atomes de Ba. Les supermailles Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se et Ba<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Se ont des structures cubiques avec le groupe d'espace de  $Pm\bar{3}m$ , tandis que la supermaille Ba<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Se possède une structure tétragonale de groupe d'espace de  $P4/mmm$  No. 123. Ces structures sont décrites par les supermailles complètement parfaites (voir la Figure III.2), mais les vraies

supermailles peuvent nécessairement avoir des effets secondaires comme des défauts. Cependant, nos prédictions ne sont valables que pour de meilleurs calculs pour de supermailles proches des structures stœchiométriques ordonnées des composés  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$  et  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ .



**Figure III.2 :** Structures cristallines des composés  $\text{BaSe}$  et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ .  
**(a)**  $\text{BaSe}$ , **(b)**  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ , **(c)**  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$  et **(d)**  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ .

### III.2.2 Paramètres structuraux :

Les matériaux  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$  et  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$  n'ont pas été étudiés ni expérimentalement et ni théoriquement. Cependant, nous avons calculé les énergies de formation pour vérifier leur stabilité à l'état solide dans la phase Rock-salt NaCl (B1). Les énergies de formation ( $E_{\text{form}}$ ) des systèmes dopés  $\text{Ba}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_4$  sont déterminées en utilisant l'expression suivante [10, 11]:

$$E_{form} = E_{totale}(\text{Ba}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_4) - \frac{(4-y) E(\text{Ba})}{8} - \frac{y E(\text{Cr})}{8} - \frac{4 E(\text{Se})}{8} \quad (\text{III.4})$$

où  $E_{totale}(\text{Ba}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_4)$  est l'énergie totale minimale par atome du matériau  $\text{Ba}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_4$  et  $E(\text{Ba})$ ,  $E(\text{Cr})$  et  $E(\text{Se})$  sont respectivement les énergies totales minimales par atome de composés purs Ba, Cr et Se, et  $y = 1, 2$  et  $3$  sont les nombres des atomes de Cr substitués dans les supermailles  $\text{Ba}_{4-y}\text{Cr}_y\text{Se}_4$ . Nous avons constaté que les énergies de formation sont respectivement de  $-4.5$ ,  $-4.83$  et  $-5.34$  eV pour  $\text{Ba}_3\text{CrSe}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{Se}_4$  et  $\text{BaCr}_3\text{Se}_4$ . Par conséquent, les énergies de formation négatives signifient que nos composés sont thermodynamiquement stables dans la phase ferromagnétique Rock-salt NaCl (B1).

Nous avons optimisé les structures de BaSe et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  aux différentes concentrations en ajustant l'équation d'état de Murnaghan [8] qui révèle les variations des énergies totales en fonction des volumes. Le Tableau III.1 résume les résultats prédits des propriétés structurales nos composés tels que les paramètres de réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilité ( $B$ ) et leurs premières dérivées ( $B'$ ) avec d'autres données théoriques [12-16] et expérimentales [17-19] à des fins de comparaison.

Les résultats de  $a$  et  $B$  de BaSe montrent le bon accord par rapport aux valeurs expérimentales [17-19] et aux calculs théoriques [12-14] trouvés par l'utilisation de la même approximation GGA-WC [5]. En raison de la meilleure performance du potentiel GGA-WC pour les propriétés structurales, nos calculs des paramètres  $a$  et  $B$  de BaSe sont améliorés par rapport aux valeurs théoriques [15, 16] trouvées par l'approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA -PBE) [20]. Pour les structures dopés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ , la différence entre les rayons ioniques de l'atome de Ba et l'impureté substitué de chrome (Cr) entraîne la diminution de la constante de réseau lorsque la concentration de Cr augmente. Il n'existe aucune études théorique

et expérimentale réalisée sur les paramètres structurales des composés dopés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  afin de les comparer à nos résultats.

**Tableau III.1 :**

Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs premières dérivées ( $B'$ ) des composés  $BaSe$ ,  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode
Nos calculs				GGA-WC
BaSe	6.550	38.701	4.639	
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$	6.345	41.090	4.690	
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$	6.078	46.629	4.656	
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$	5.732	57.325	4.105	
Autres calculs				
BaSe	6.563 [12]	40.89 [12]	4.534 [12]	GGA-WC
	6.561 [13]	38.667 [13]	6.561 [13]	GGA-WC
	6.563 [14]	40.89 [14]	3.781 [14]	GGA-WC
	6.668 [15]	34.00 [15]	5.06 [15]	GGA-PBE
	6.66 [16]			GGA-PBE
	$6.593 \pm 0.016$ [17]	$43.4 \pm 2.6$ [19]		Expérimentale
	6.600 [18]			

### III.3 Propriétés électroniques et demi-métalliques de $BaSe$ et $Ba_{1-x}Cr_xSe$ :

#### III.3.1 Structures des bandes :

Les structures électroniques des composés  $BaSe$  et  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  telles que les structures de bande et les densités d'états en spin polarisé ont été prédites en utilisant les constantes de réseaux théoriques optimisées. Les structures de bande de  $BaSe$ ,  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  sont présentées par les figures III.3, III.4, III.5 et III.6, respectivement.

Dans la figure III.3, nous avons remarqué que les spins majoritaires et minoritaires de BaSe montrent des structures de bande semi-conductrices similaires avec une bande interdite indirecte ( $E^{\Gamma-X}$ ) de 1.843 eV, qui se produit entre les points de haute symétrie  $\Gamma$  et X. Les figures III.4, III.5 et III.6 de  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  révèlent un caractère demi-métallique, résultant des natures métalliques et semi-conductrices des bandes des spins majoritaires et des bandes des spins minoritaires, respectivement. Les bandes des spins majoritaires des composés dopés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  ont des gaps demi-métalliques ferromagnétiques directs situés au point de haute symétrie  $\Gamma$ . Les composés  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  ont des gaps demi-métalliques ferromagnétiques de 1.832, 1.668 et 1.084 eV, respectivement. D'autre part, les bandes des spins minoritaires montrent un gap demi-métallique ( $G_{DM}$ ), défini comme le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires (*minoritaires*) par rapport au niveau de Fermi, et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des bandes de valence des spins majoritaires (*minoritaires*) [21, 22]. Le gap demi-métallique est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  entre le maximum des bandes de valence et le niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour le  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  et le  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , alors qu'il est situé entre le niveau  $E_F$  et le minimum des bandes de conduction pour  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .

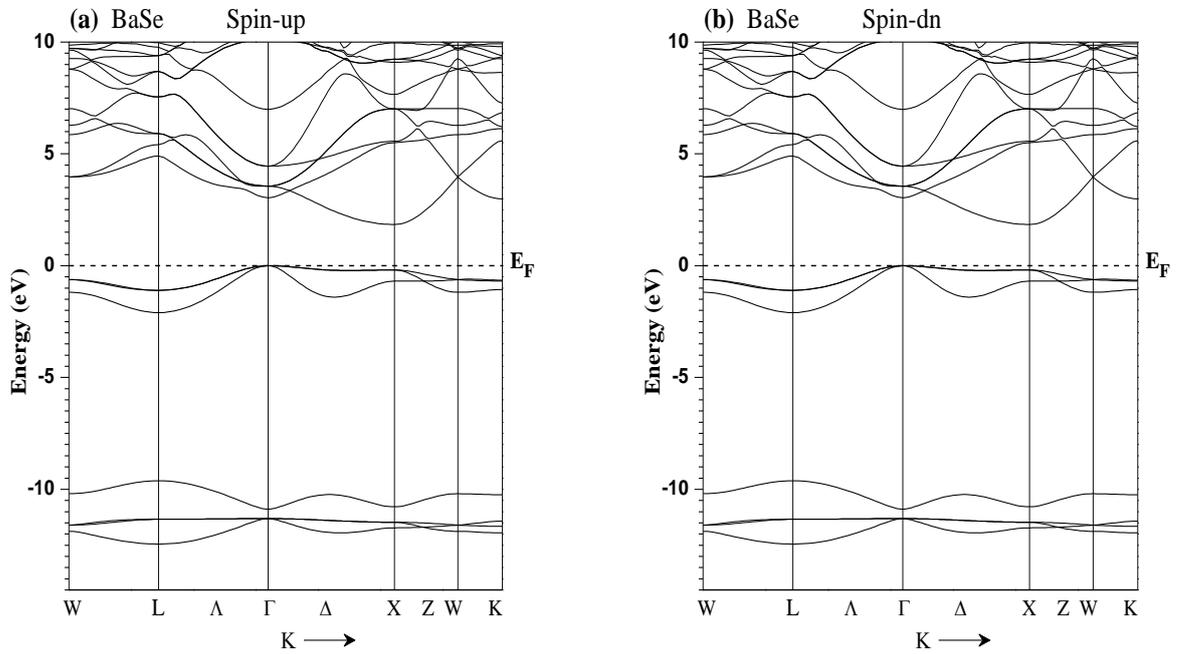
Le Tableau III.2 montre nos calculs de la bande interdite indirecte ( $E^{\Gamma-X}$ ) de BaSe, les gaps demi-métalliques ( $G_{DMF}$ ) et les gaps demi-métalliques ( $G_{DM}$ ) de  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  avec d'autres résultats théoriques [12-16] et expérimentaux [23, 24]. La bande interdite indirecte prédite de BaSe est en bon accord avec les calculs théoriques [14, 16], alors qu'elle est loin de celle des valeurs expérimentales [23, 24] car l'approche GGA sous-estime le gap [25, 26, 27]. Pour les systèmes dopés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$ , on constate que le gap demi-métallique

ferromagnétique diminue avec l'augmentation de la concentration de atome de chrome (Cr) en raison de l'élargissement des niveaux 3d de Cr autour de  $E_F$ .

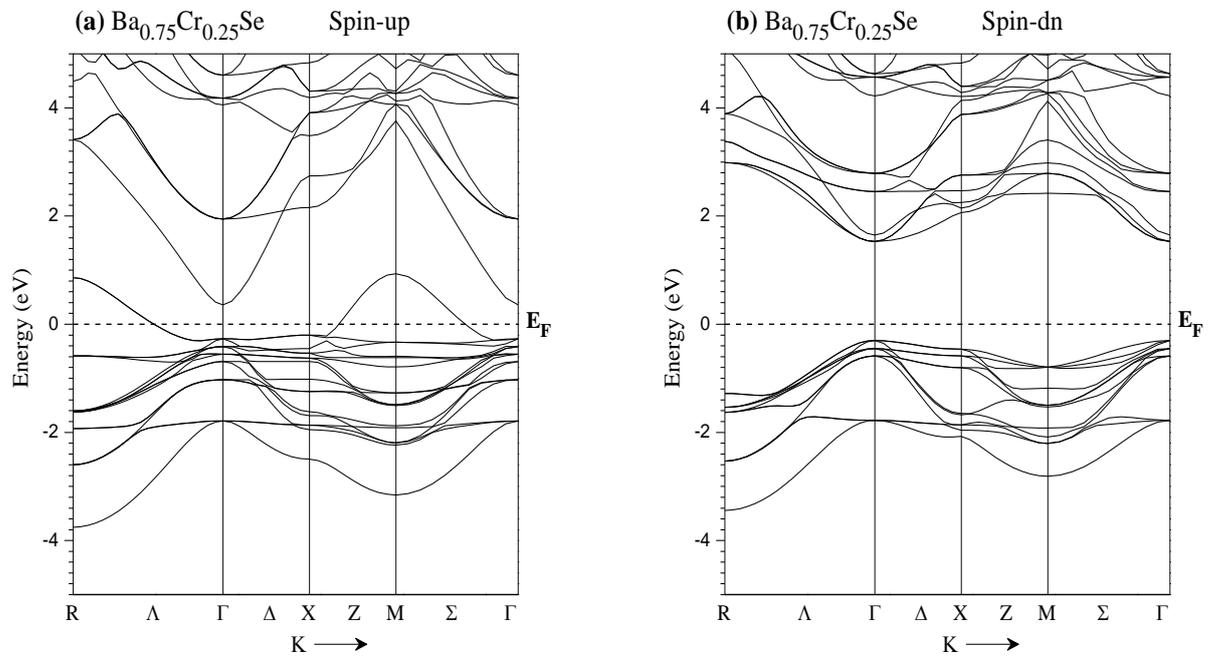
**Tableau III.2 :**

Les calculs de la bande interdite indirecte ( $E^{\Gamma-X}$ ) de BaSe, les gaps demi-métalliques ferromagnétiques ( $G_{DMF}$ ) et gaps demi-métalliques ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires des composés  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .

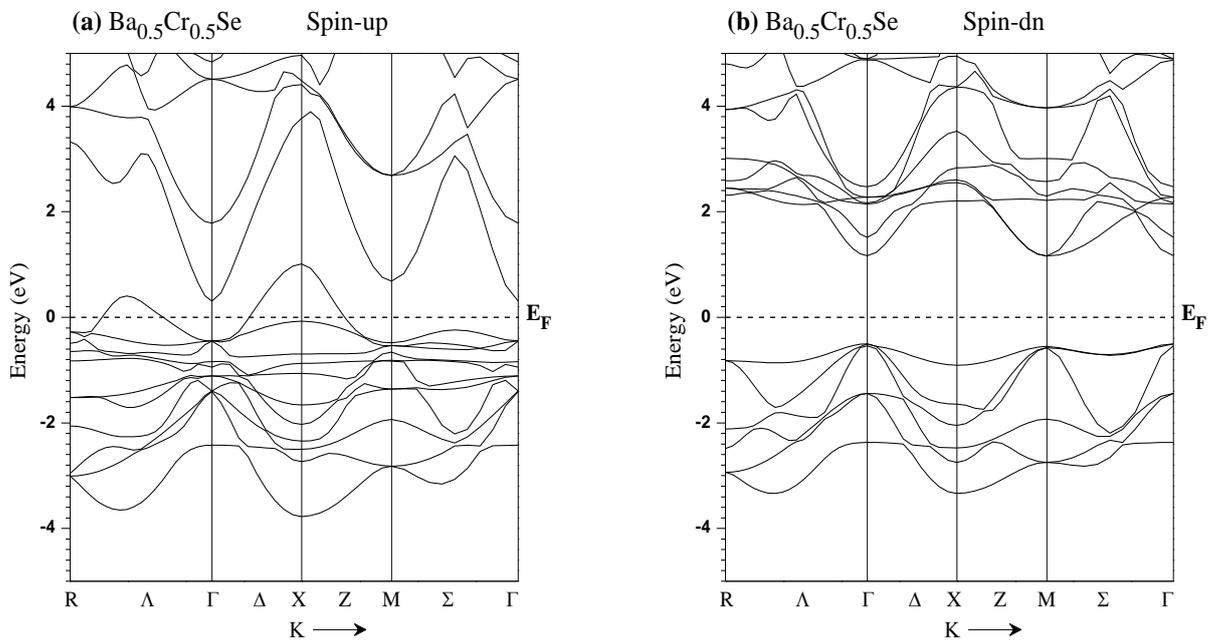
Composé	$G_{DMF}$ (eV)	$G_{DM}$ (eV)	$E^{\Gamma-X}$ (eV)	Méthode	Comportement
Nos calculs				GGA-WC	
Travail					
BaSe			1.843		
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$	1.832	0.300			DMF
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$	1.668	0.501			DMF
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$	1.084	0.536			DMF
Autres calculs					
BaSe			1.680 [12], 2.015 [13],	GGA-WC	
			1.812 [14]		
			2.028 [15], 1.986 [16]	GGA-PBE	
			3.58 [23], 3.6 [24]	Expérimentale	



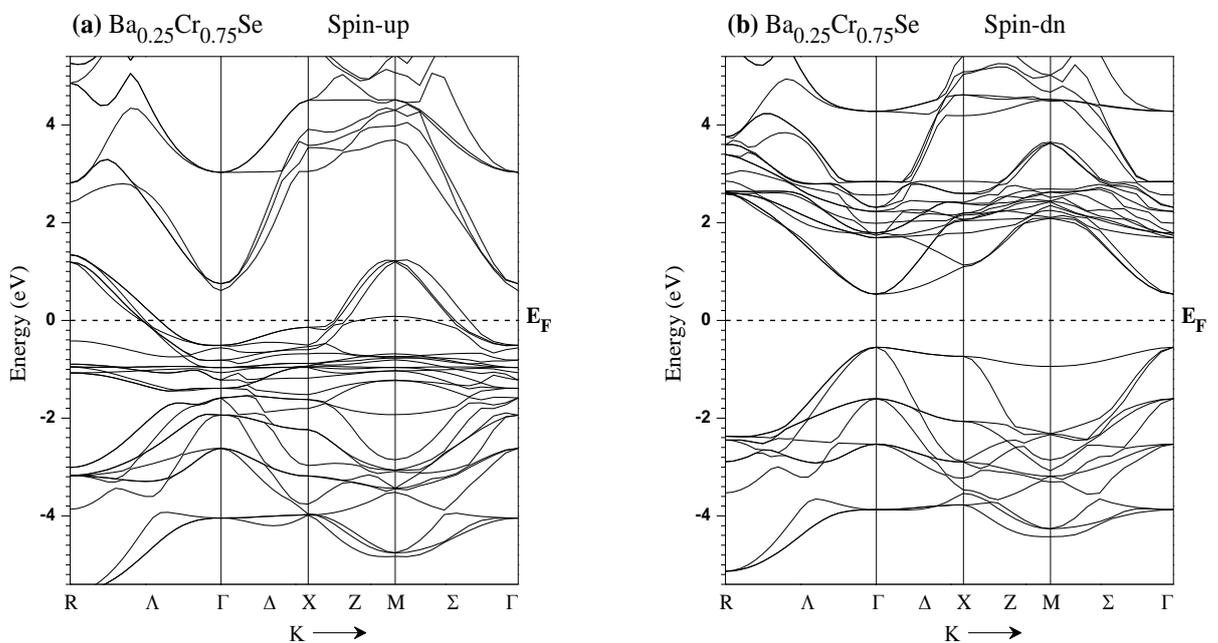
**Figure III.3** : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de BaSe



**Figure III.4** : Les structures des bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se



**Figure III.5 :** Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$



**Figure III.6 :** Les structures des bandes des spins majoritaires ( $up$ ) et spins minoritaires ( $dn$ ) de  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$

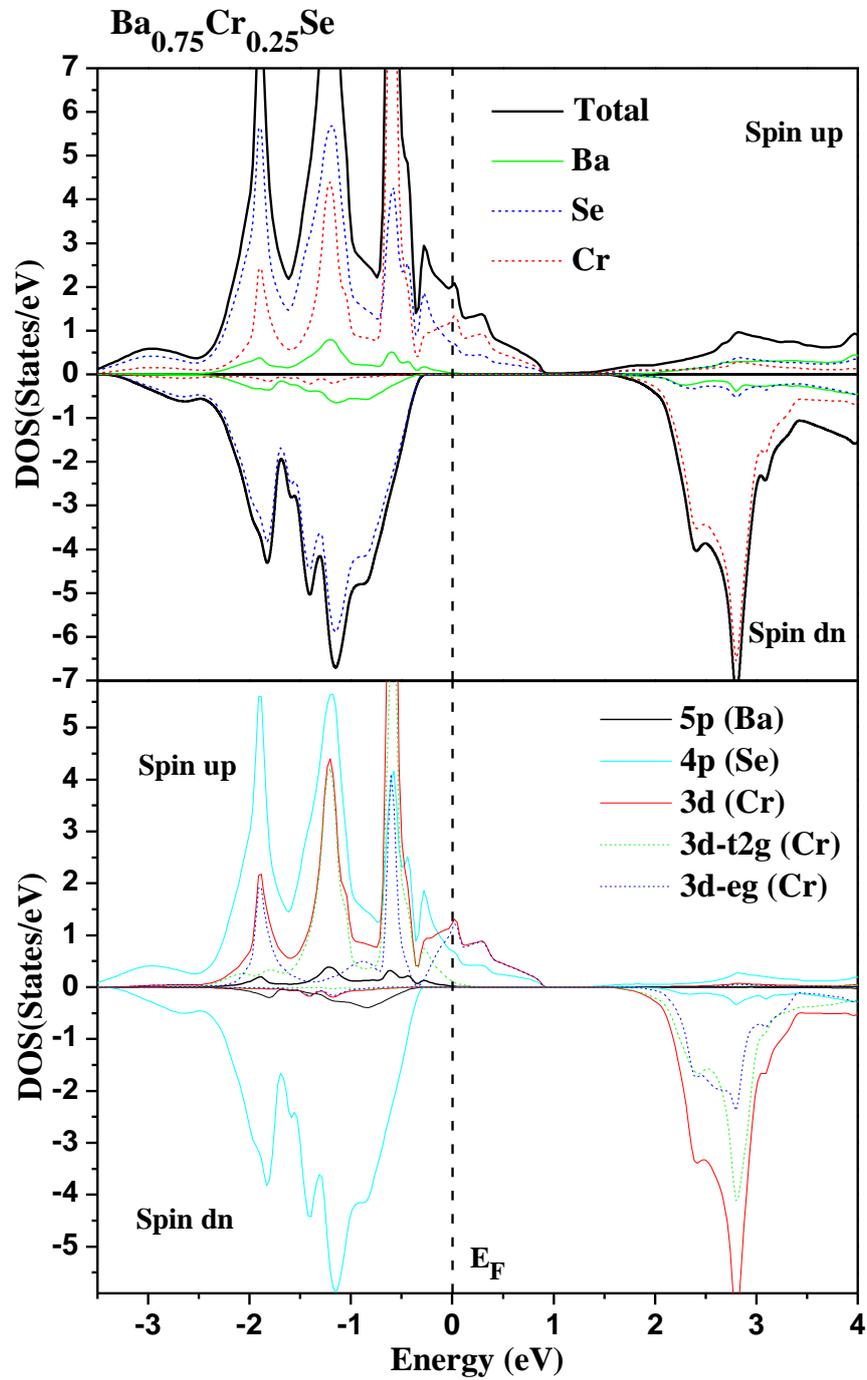
### III.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Pour expliquer l'origine du caractère demi-métallique dans les composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$ , nous avons étudié la contribution des densités d'états (DOS) autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les figures III.7, III.8 et III.9, montrent les densités d'états totales et partielles en spin polarisé des composés  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ , respectivement. Les DOS des états des spins majoritaires pour toutes les concentrations sont métalliques dû à la forte hybridation p-d entre les niveaux p de (Se) et d de (Cr). Simultanément, les spins minoritaires n'ont pas de densité d'états au niveau  $E_F$ . La figure III.7 montre une large splitting des états 3d de chrome (Cr) autour de  $E_F$  généré par le champ cristallin octaédrique des anions négatifs de (Se). Ce champ divise les niveaux 3d (Cr) en deux types d'états; un triplet des états de basses énergies  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz} \text{ et } d_{yz})$  et un doublet des états de hautes énergies  $e_g(d_{x^2} \text{ and } d_{x^2-y^2})$  symétriques [11, 28]. Les états  $t_{2g}$  sont situés au-dessus des états  $e_g$ , qui confirme que l'atome de Cr est positionnée dans un environnement octaédrique.

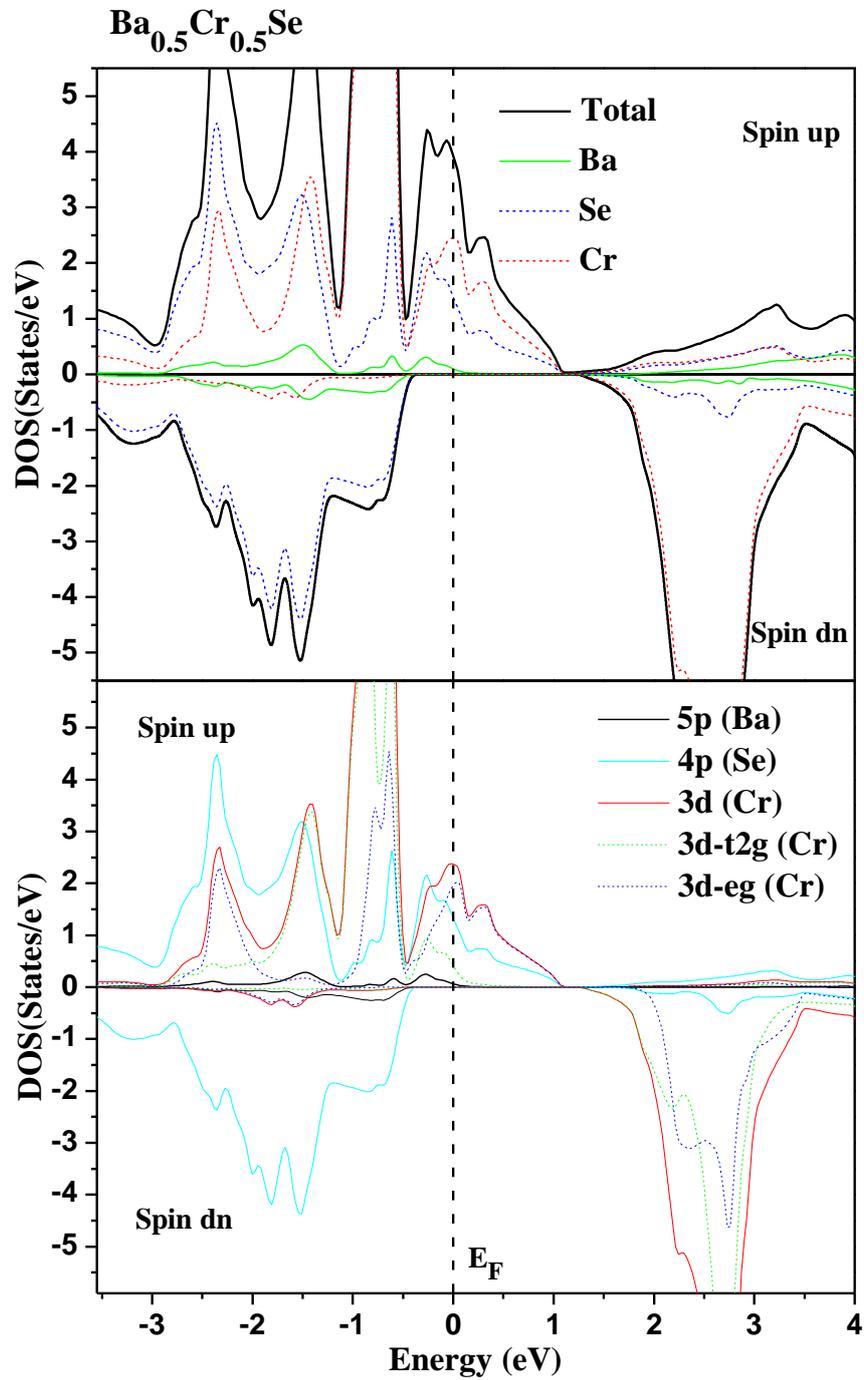
La contribution de la DOS des spins up et dn autour de spin  $E_F$  décrite la polarisation de spin ( $P$ ) du matériau, qui peut être déterminé par l'expression suivante [29]:

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} 100 \quad (\text{III.5})$$

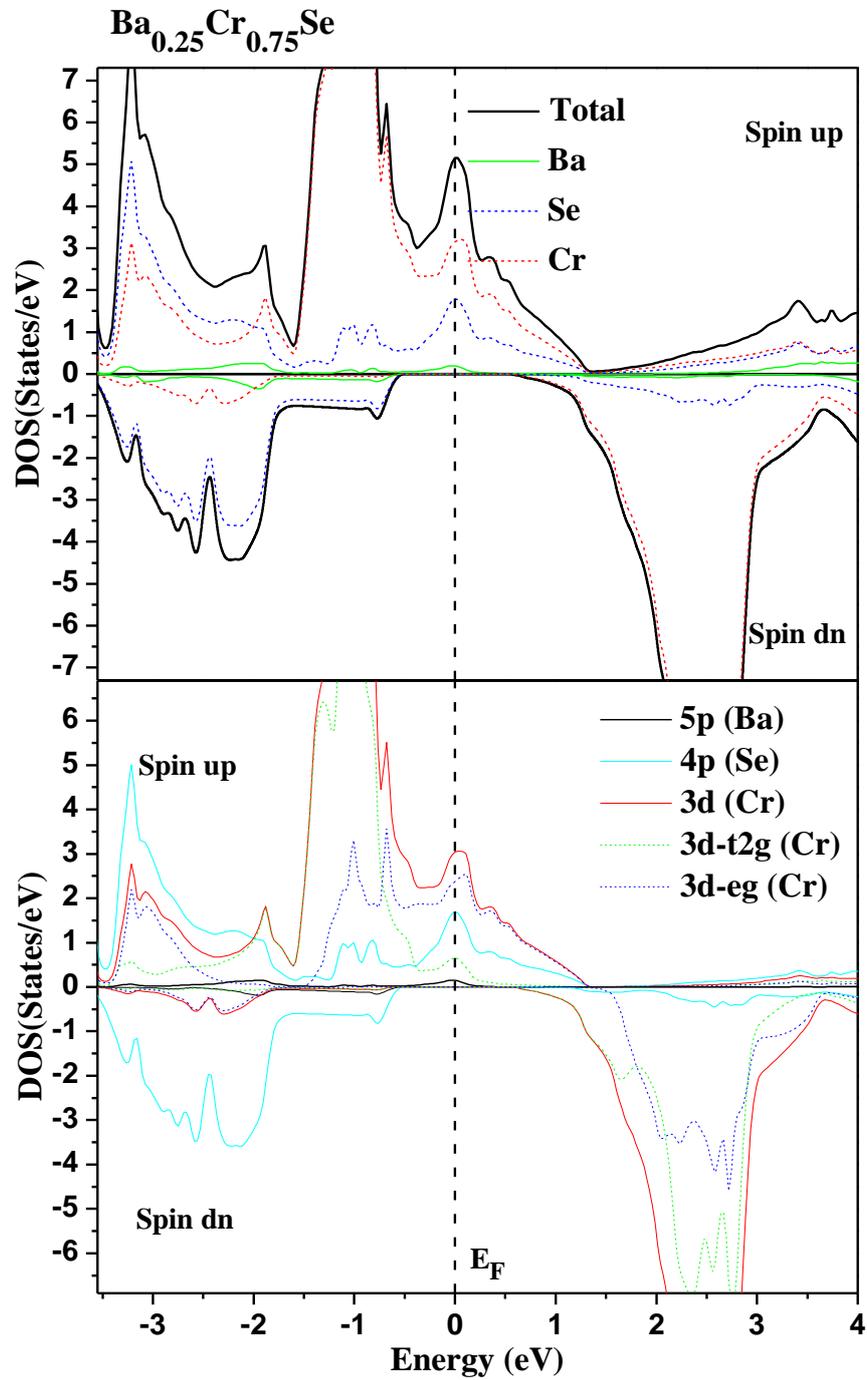
où  $N \uparrow (E_F)$  et  $N \downarrow (E_F)$  sont respectivement les DOS des spins up et dn au niveau  $E_F$ . La polarisation  $P=1$  pour les composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$ , résultant de la nature métallique des spins up et du caractère semiconducteur des spins dn. Donc, les matériaux  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100 %. Par, conséquent, ces matériaux sont des candidats prometteurs pour les applications en spintronique.



**Figure III.7** : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ .



**Figure III.8** : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ .



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

### III.4 Propriétés magnétiques des composés $Ba_{1-x}Cr_xSe$ :

#### III.4.1 Moments magnétiques :

Nous avons calculé les moments magnétiques locaux et totaux par atome de Cr des atomes de Ba, Cr et Se et sur les sites interstitiels des systèmes dopés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$ . Le tableau III.3 montre que le moment magnétique total de chaque composé est un magnéton de Bohr entier de  $4 \mu_B$ , formé principalement par le moment magnétique local de l'atome de Cr. Le moment magnétique total de  $4 \mu_B$  provient des états des spins majoritaires 3d de (Cr) partiellement remplis par quatre électrons. La large interaction d'échange p-d réduit le moment magnétique prédit de 3d (Cr) moins de  $4 \mu_B$  et induit des faibles contributions des moments magnétiques au niveau des sites Ba, Se et interstitiels. En outre, les moments magnétiques positifs des atomes de Cr et de Ba pour les matériaux  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  révèle que l'interaction est ferromagnétique entre Cr et Ba, mais elle est antiferromagnétique car les signes des moments magnétiques des atomes Cr et Se sont opposés.

#### Tableau III.3 :

Moments magnétiques totaux et locaux par atome de Cr (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ .

Composé	Total ( $\mu_B$ )	Cr ( $\mu_B$ )	Ba ( $\mu_B$ )	Se ( $\mu_B$ )	interstitiel ( $\mu_B$ )
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$	4	3.911	0.003	-0.144	0.233
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$	4	3.884	0.004	-0.218	0.331
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$	4	3.827	-0.002	-0.159	0.336

Nous avons utilisé les structures de bandes pour calculer des importants facteurs tels que l'échange de splittings (s-p-d)  $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  et  $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ , et les paramètres d'échange s-d et p-d décrits respectivement par les constantes d'échange  $N_0\alpha$  pour la bande de conduction et  $N_0\beta$  pour la bande de valence. Les constantes  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  sont calculés à partir de la théorie du champ moyen en utilisant les expressions suivantes [30, 31]:

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

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (\text{III. 7})$$

où les  $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  décrivent les énergies de séparation (le splitting de spin) entre les bords des bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires et les  $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  sont les énergies de séparation entre les bords des bandes de valence des spins minoritaires et majoritaires au point de haute symétrie  $\Gamma$ . Le  $\langle s \rangle$  est le demi-moment magnétique total par atome de Cr [30], et le  $x$  est la concentration de Cr.

Les calculs des échanges de splittings p-d et les constantes d'échanges  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  sont présentés dans le tableau III.4. La valeur positive de la constante  $N_0\alpha$  suggère que le couplage est ferromagnétique entre les états 3d du chrome (Cr) et les bandes de conduction. Les paramètres  $\Delta_x^v(pd)$  et  $\Delta_x^c(pd)$  déterminent la nature de l'attraction dans les composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$ . Cependant, l'échange de splitting négatif  $\Delta_x^v(pd)$  de  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  pour toutes les concentrations signifie que le potentiel des spins minoritaires est attractif par rapport aux spins majoritaires [32]. Il s'agit d'une propriété importante des matériaux polarisés en spin [32, 33].

**Tableau III.4 :**

Les splittings d'échanges  $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  et  $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ , et les constantes d'échanges  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$  et  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ .

Compound	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	1.173	-0.031	2.344	-0.062
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$	0.864	-0.052	0.864	-0.052
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	-0.073	-0.035	-0.049	-0.023

---

## References

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [3] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [4] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [5] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- [6] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [7] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [8] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [9] Slattery, M.K.: Phys. Rev., 25, 333–337 (1925)
- [10] Bai, J., Raulot, J.-M., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., Zuo, L.: Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 164103.
- [11] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: Sci. Semicond. Process. 32, 166–171 (2015)
- [12] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Mater. Chem. Phys. 199, 295-312 (2017)
- [13] Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: J. Alloy. Compd. 694, 1348-1364 (2017)
- [14] Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: J Phys. Chem. Solids 110, 15–29 (2017)
- [15] Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Phys. Scr. 92, 105701 (8pp) (2017)
- [16] Hajar Nejatipour and Mehrdad Dadsetani.: Phys. Scr. 90, 085802 (16pp) (2015)
- [17] Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: Phys. Rev. B. 27, 6502–6503 (1983)
- [18] Kaneko, Y., Morimoto, K., T.: J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2247-2254 (1982)
- [19] Ruoff, A.L., Grzybowski, T.A.: S. Minomura (Ed.), Solid State Physics Under pressure Terra Scientific, Tokyo, (1985)
- [20] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)

- 
- [21] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid State Commun.* 133, 301 (2005)
- [22] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007)
- [23] Zolweg, R.J.: Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, seleniums, and tellurides. *Phys. Rev.* 111, 113-119 (1958)
- [24] Saum, G.A., Hensley, E.B.: *Phys. Rev.* 113, 1019-1022 (1959)
- [25] R. W. Godby, M. Schlüter and L. J. Sham: *Phys. Rev. Lett.* 56, 2415 (1986)
- [26] Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Freysoldt, C., Scheffler, M.: *New J. Phys.* 7, 126–126 (2005)
- [27] Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Scheffler, M.: *Phys. Status Solidi (b)*, 245, 929–945 (2008)
- [28] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., A., Sayede, Tadjer, A.: *RSC Adv.* 112, 92328 (2015)
- [29] Soulen Jr., R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science.* 282, 85–88 (1998)
- [30] Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [31] Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: *J. Phys. Condens. Matter* 16, L457 (2004)
- [32] Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 394-399 (2011)
- [33] Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: Pergamon, New York (1978)

*Conclusion Générale*

## Conclusion :

Suite à des recherches approfondies effectuées sur le matériau BaSe dopé au Cr, nous n'avons pas trouvé des études expérimentales ou théoriques réalisées sur les propriétés magnétiques et électroniques du DMS à base de BaSe dopé au Cr. A cet effet, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques de  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  aux différentes concentrations  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ , en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT, le potentiel d'échange et de corrélation étant décrit par l'approximation du gradient généralisée de Wu et Cohen (GGA-WC), introduits dans le code WIEN2k.

Nous avons constaté que les énergies de formation des matériaux  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  et  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  sont négatives. Par conséquent, nos composés sont thermodynamiquement stables dans la phase ferromagnétique rock-salt NaCl (B1). Les paramètres structuraux calculés de BaSe sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs théoriques prédits par la même approche GGA-WC. Les structures électroniques des matériaux  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  montrent un comportement demi-métallique pour toutes les concentrations, Les structures électroniques montrent que les spins minoritaires ont un caractère semiconducteur, tandis que de la forte hybridation p-d autour du niveau de Fermi produit la nature métallique des spins majoritaires, conduisant à un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 %.

D'autre part, l'interaction d'échange p-d est ferromagnétique pour  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$  et  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ , mais elle devient antiferromagnétique pour  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$  avec des moments magnétiques totaux entiers de  $4 \mu_B$ , ce qui confirme la nature ferromagnétique et le comportement demi-métallique des composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ .

Compte tenu de ce qui précède, les composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  semblent être des candidats potentiels pour des applications en spintronique. Nous espérons donc que nos résultats serviront comme une référence de base aux futures recherches théoriques et expérimentales.

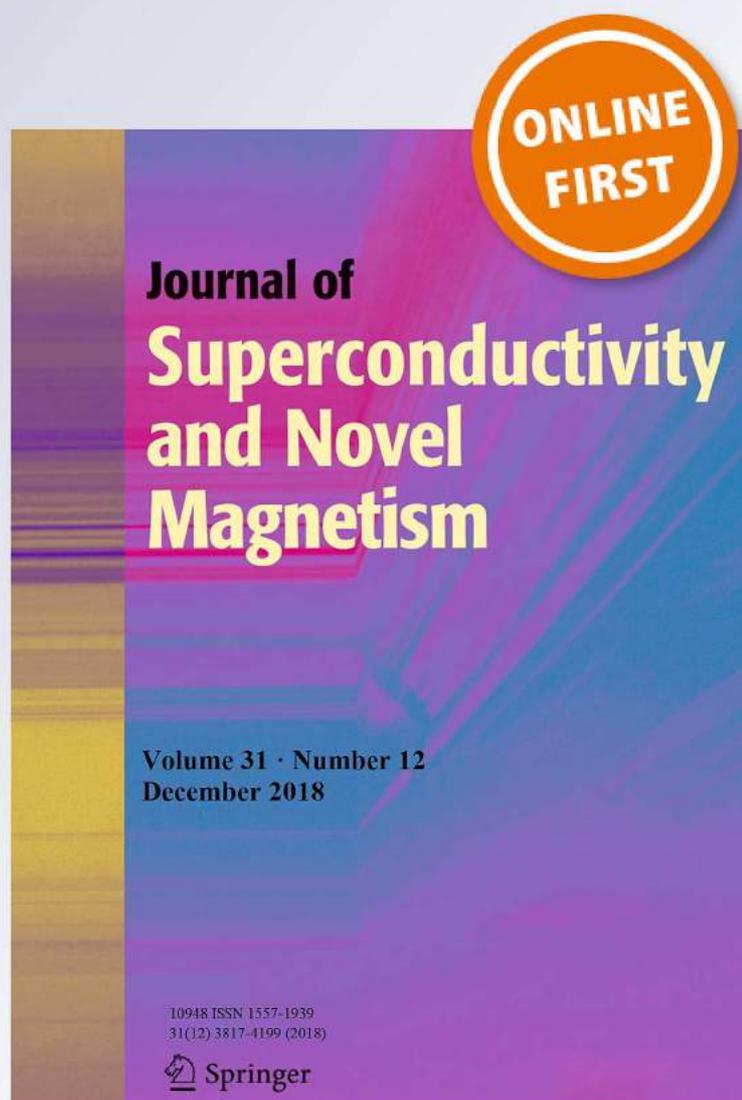
# *Electronic Structures and Ferromagnetic Properties of 3d (Cr)-Doped BaSe Barium Selenide*

**Hocine Bahloul, Allel Mokaddem,  
Bendouma Doumi, Mohamed Berber &  
Abdelkader Boudali**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-018-4948-5



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



# Electronic Structures and Ferromagnetic Properties of 3d (Cr)-Doped BaSe Barium Selenide

Hocine Bahloul<sup>1</sup> · Allel Mokaddem<sup>2</sup> · Bendouma Doumi<sup>3</sup> · Mohamed Berber<sup>2</sup> · Abdelkader Boudali<sup>1</sup>Received: 10 September 2018 / Accepted: 13 November 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

## Abstract

In this study, we have employed the first-principle methods based on spin-polarized density functional theory to investigate the structural parameters, the electronic structures, and the half-metallic ferromagnetic behavior of chromium (Cr)-doped barium selenide (BaSe) such as  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at concentrations  $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ . The exchange and correlation potential is described by the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC). The calculated structural parameters of BaSe are in good agreement with theoretical data. Our findings reveal that the p-d exchange coupling is ferromagnetic for  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  and  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , but it becomes anti-ferromagnetic for  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ . The electronic structures exhibit that the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  materials for all concentrations are half-metallic ferromagnets with spin polarization of 100% and total magnetic moment per Cr atom of  $4 \mu_B$ . Therefore, the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  compounds are suitable candidates for possible spintronics applications.

**Keywords** DFT · Electronic structures · Half-metallic ferromagnetic · Cr-doped BaSe

## 1 Introduction

In recent years, the experimental and theoretical researches on the II–V and III–V semiconductors doped with transition metals have attracted much attention because these materials have interesting electronic and magnetic properties and due to their remarkable use as fundamental materials for diluted magnetic semiconductors (DMS). The DMS based on the II–V and III–V semiconductors are considered potential candidates for modern spintronics applications because they show stability in the ferromagnetic ordering configuration and they exhibit a half-metallic ferromagnetic behavior [1–7]. Spin-based

electronics or spintronics is modern field of research exploiting the electron spin plus its charge as a second-degree freedom to improve the processing performance and data storage of spin-based devices. The expected advantage of spintronic devices over the conventional electronic ones would be nonvolatility, increased data processing speed, increased transistor density, and decreased power consumption [8]. Several experimental and theoretical investigations have been performed on the half-metallic and magnetic properties of DMS based on III–V and II–VI semiconductors such as the Mn-doped InSb [9], the Mn-doped AlSb [10], the V doped AlSb [11], the Mn-doped GaAs [12], the theory of ferromagnetic (III, Mn)V semiconductors [13], the Ni-doped ZnS [14], Fe-doped ZnS [15], the (C, Fe)-doped CdSe [16], the V-doped ZnS [17], the V-doped BaS [18], and the V-doped SrO [19].

To the best of our knowledge and according to researches available in the literature, there are no experimental and theoretical studies on magnetic and electronic properties of Cr-doped Barium selenide (BaSe)-based DMS. In this study, we have performed the structural, electronic, and ferromagnetic properties of  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at various concentrations  $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ . We have used in our prediction the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT) [20], where the exchange and correlation potential is described by the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC) [21].

✉ Hocine Bahloul  
bahloul.houcine60@gmail.com

✉ Allel Mokaddem  
mokaddem.allel@gmail.com

✉ Bendouma Doumi  
bdoummi@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, 20000 Saida, Algeria

<sup>2</sup> Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000 El Bayadh, Algeria

<sup>3</sup> Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria

## 2 Method of Calculations

We have used the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method within the framework of the DFT [20] as implemented in WIEN2K package [22]. We have treated the exchange and correlation potential by the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC) [21] to compute structural, electronic, and ferromagnetic properties of  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at different concentrations  $x=0.25, 0.5,$  and  $0.75$  of chromium (Cr) impurity. We have taken  $K_{max}=9.0/R_{MT}$ , where the  $K_{max}$  is the size of the largest  $K$  vector of the plane wave and the  $R_{MT}$  are the averages radii of muffin-tin spheres of Ba, Se, and Cr atoms. The charge density was Fourier expanded up to  $G_{max}=14$  (a.u.)<sup>-1</sup>, where  $G_{max}$  is the largest vector in the Fourier expansion, and the maximum partial waves within the atomic sphere was  $l_{max}=10$ . The cutoff energy was set to  $-6$  Ryd to separate core and valence states. We have employed the Monkhorst–Pack mesh [23, 24] of the  $(4 \times 4 \times 4)$  k-points for BaSe,  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ , and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  and the  $(4 \times 4 \times 3)$  k-points for  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  in the Brillouin-zone integration. Self-consistency was reached when the total energy convergence was set at 0.1 mRy.

## 3 Results and Discussions

### 3.1 Structural Properties

BaSe was made in 1925 by reducing the  $BaSeO_3$  with hydrogen at a red heat [25]. The BaSe is one of IIA–VI alkaline-earth chalcogenide group, crystallizing in a rock-salt NaCl (B1) phase with space group of  $Fm\bar{3}m$  No. 225. The conventional structure of BaSe has two types of atoms Ba and Se, which are located respectively at (0, 0, 0) and (0.5, 0.5, 0.5) sites. We have created the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  supercells of 8 atoms such as the  $Ba_3CrSe_4$  for concentration  $x=0.25$ , the  $Ba_2Cr_2Se_4$  for  $x=0.5$ , and the  $BaCr_3Se_4$  for  $x=0.75$  by substituting of one, two, and three Cr atoms at Ba sites, respectively. The  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  supercells have a cubic structure with space group of  $Pm\bar{3}m$  No. 221, while the  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  has a tetragonal structure with space group of  $P4/mmm$  No. 123. We have noted that our  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$  and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  structures are described by the supercells completely free from defects, but the real supercells may necessarily have side effects like defects. However, our predictions are valid only for better calculations of supercells close to the ordered stoichiometric structures of  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  compounds. We hope that our investigations of novel electronic and ferromagnetic

properties of  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  provide predictions for experimentalists to explore these new materials for practical spintronics applications in the future.

We have calculated the formation energies to verify the solid state stability of  $Ba_3CrSe_4$ ,  $Ba_2Cr_2Se_4$  and  $BaCr_3Se_4$  compounds in the rock-salt NaCl (B1) structure. The formation energies ( $E_{form}$ ) of the  $Ba_{4-y}Cr_ySe_4$  doping systems are determined by using the following expression [26, 27]:

$$E_{form} = E_{total}(Ba_{4-y}Cr_ySe_4) - \frac{(4-y)E(Ba)}{8} - \frac{yE(Cr)}{8} - \frac{4E(Se)}{8} \quad (1)$$

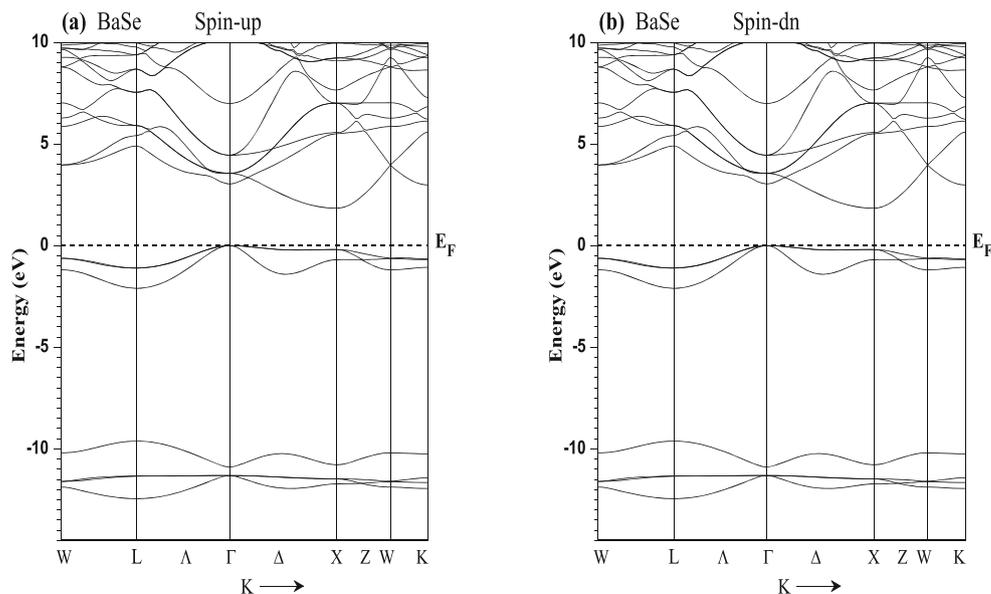
where the  $E_{total}(Ba_{4-y}Cr_ySe_4)$  is minimum total energy of  $Ba_{4-y}Cr_ySe_4$  per atom and the  $E(Ba)$ ,  $E(Cr)$ , and  $E(Se)$  are respectively the minimum total energies per atom of bulks Ba, Cr, and Se, and the  $y=1, 2,$  and  $3$  are the number of substitute Cr atoms in  $Ba_{4-y}Cr_ySe_4$  supercells. We have found that the formation energies are  $-4.5, -4.83,$  and  $-5.34$  eV for  $Ba_3CrSe_4$ ,  $Ba_2Cr_2Se_4$ , and  $BaCr_3Se_4$ , respectively. Consequently, the negative formation energies mean that our compounds are thermodynamically stable in the ferromagnetic rock-salt phase.

We have performed the optimization of BaSe and  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at various concentrations by the fitting of Murnaghan's equation of state [28] that reveals the variation of the total energy as a function of volume. Table 1 summarizes the predicted structural parameters of our compounds such as the lattice constants ( $a$ ), bulk modulus ( $B$ ), and their pressure derivatives ( $B'$ ) with other theoretical [29–33] and experimental data [34–36] for comparison purposes. The

**Table 1** Calculated lattice constant ( $a$ ), bulk modulus ( $B$ ), and its pressure derivative ( $B'$ ) for BaSe and  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at concentrations  $x=0.25, 0.5,$  and  $0.75$

Compound	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Method
This work				GGA-WC
BaSe	6.550 6.345	38.701 41.090	4.639 4.690	
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$	6.078	46.629	4.656	
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$	5.732	57.325	4.105	
Other calculations				
BaSe	6.563 [29] 6.561 [30] 6.563 [31] 6.668 [32] 6.66 [33]	40.89 [29] 38.667 [30] 40.89 [31] 34.00 [32]	4.534 [29] 6.561 [30] 3.781 [31] 5.06 [32]	GGA-WC GGA-WC GGA-WC GGA-PBE GGA-PBE
	6.593 ± 0.016 [34] 6.600 [35]	43.4 ± 2.6 [36]		Experimental

**Fig. 1** Spin-polarized band structures for BaSe. **a** Majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

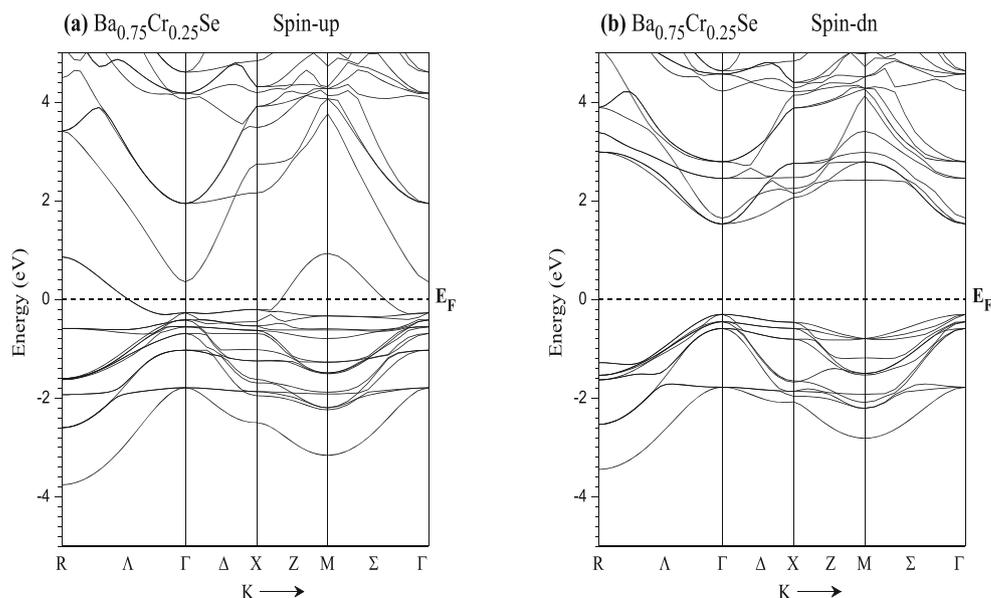


results of  $a$  and  $B$  for BaSe show the good agreement compared to experimental values [34–36] and the theoretical calculations [29–31] found by the use of the same GGA-WC approximation [21]. Owing to better performance of GGA-WC potential for structural properties, our calculations of structural parameters  $a$  and  $B$  of BaSe are improved with respect to the theoretical values [32, 33] found by the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [37]. For the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  doping structures, the difference between the ionic radii of Ba atom and the substituted Cr impurity leads to the decrease of the lattice constant as the Cr concentration increases. There are no realized studies on the structural parameters of the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  doping compounds in order to compare them with our results.

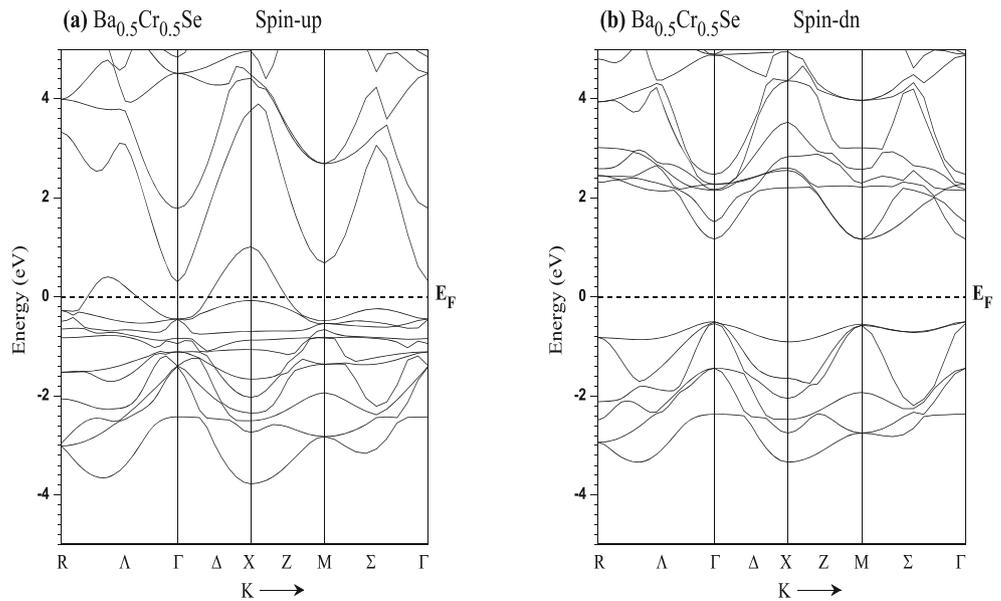
### 3.2 Electronic Structures, Half-Metallic Behavior, and Magnetic Properties

The electronic structures of BaSe and  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  such as the spin-polarized band structures and densities of states have predicted by using the theoretical optimized lattice constants. The band structures of BaSe,  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  are presented in Figs. 1, 2, 3, and 4, respectively. Figure 1 depicts that spin up and spin down of BaSe exhibit similar semiconductor band structures with an indirect band gap ( $E^{\Gamma-X}$ ) of 1.843 eV, which occurs between the  $\Gamma$  and X high symmetry points. Figures 2, 3, and 4 of  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ ,  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , and  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$  reveal a half-metallic character, resulting

**Fig. 2** Spin-polarized band structures for  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$ . **a** Majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)



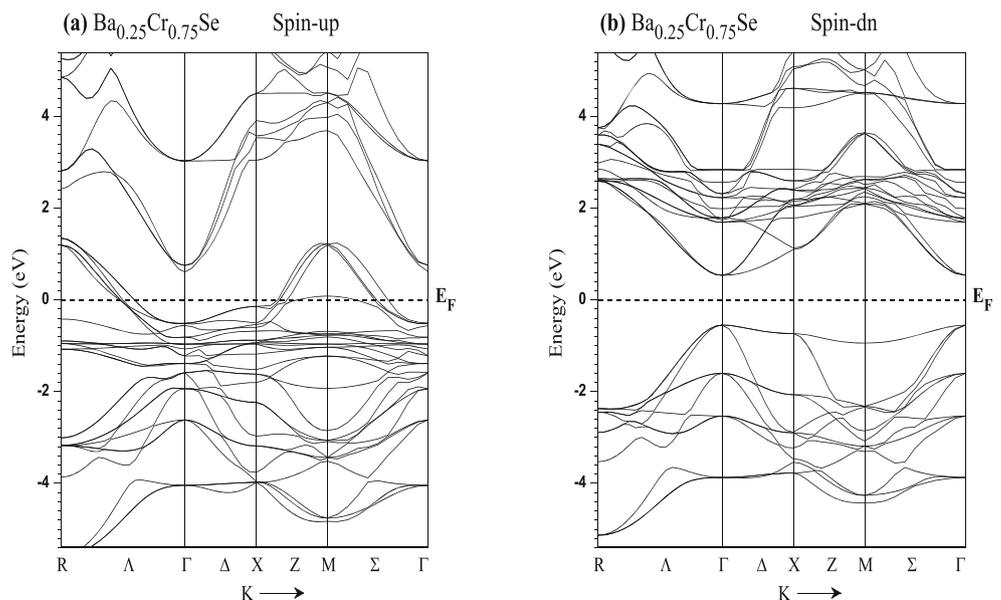
**Fig. 3** Spin-polarized band structures for  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ . **a** Majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)



from metallic and semiconductor natures of majority-spin bands and minority-spin bands, respectively. The majority-spin bands of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  doping compounds have direct half-metallic ferromagnetic gaps situated at  $\Gamma$  high symmetry point. The  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ , and  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$  compounds have half-metallic ferromagnetic gaps of 1.832, 1.668, and 1.084 eV, respectively. On the other hand, the majority-spin bands show a half-metallic gap ( $G_{\text{HM}}$ ), which is defined as the minimum of the lowest energy of the majority (minority)-spin conduction bands with respect to the Fermi level and the absolute value of the highest energy of the majority (minority)-spin valence bands [38, 39]. The half-metallic gap is located at  $\Gamma$  high symmetry point between the maximum of valence bands

and Fermi level ( $E_F$ ) for the  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ , whereas it occurs between  $E_F$  and minimum of conduction bands for  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ . Table 2 shows the calculated indirect band gap ( $E^{\Gamma-X}$ ) of BaSe, half-metallic gaps ( $G_{\text{HMF}}$ ) and half-metallic gaps ( $G_{\text{HM}}$ ) of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  with other theoretical [29–33], and experimental [40, 41] results. The predicted indirect band gap of BaSe is in good agreement with theoretical calculations [31, 33], while it is far than that of the experimental values [40, 41] because GGA approach underestimates the band gap [42–44]. For the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  compounds, we understand that the half-metallic ferromagnetic decreases with in increasing concentration of chromium atom due to broadening of 3d levels of Cr around  $E_F$ .

**Fig. 4** Spin-polarized band structures for  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ . **a** Majority spin (up) and **b** minority spin (dn). The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

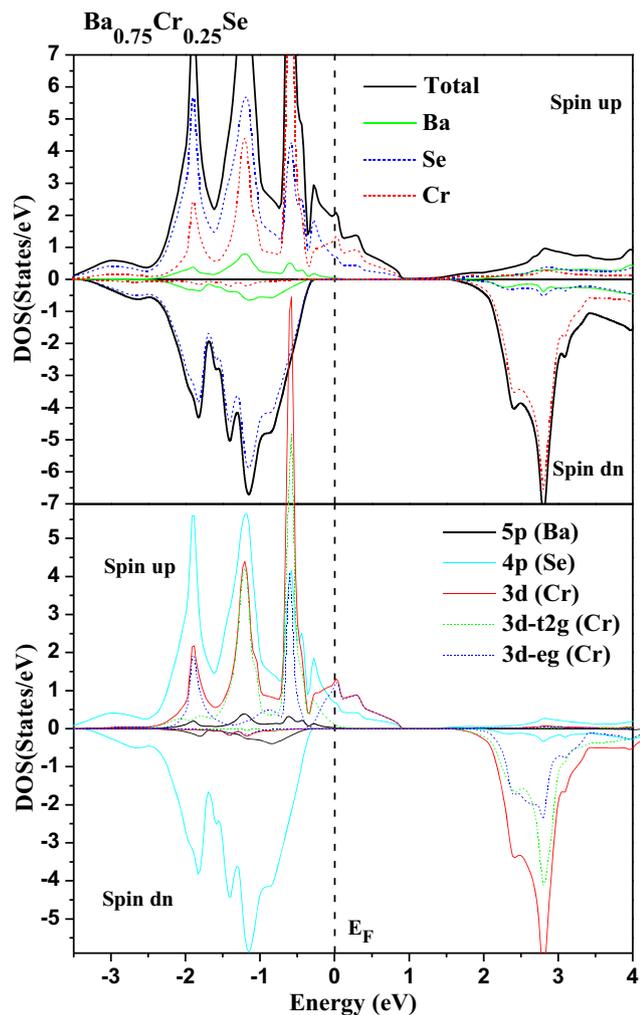


**Table 2** Calculated indirect band gap ( $E^{\Gamma-X}$ ) for BaSe, half-metallic ferromagnetic gap ( $G_{\text{HMF}}$ ), and half-metallic gap ( $G_{\text{HM}}$ ) of minority-spin bands for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  at concentrations  $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$

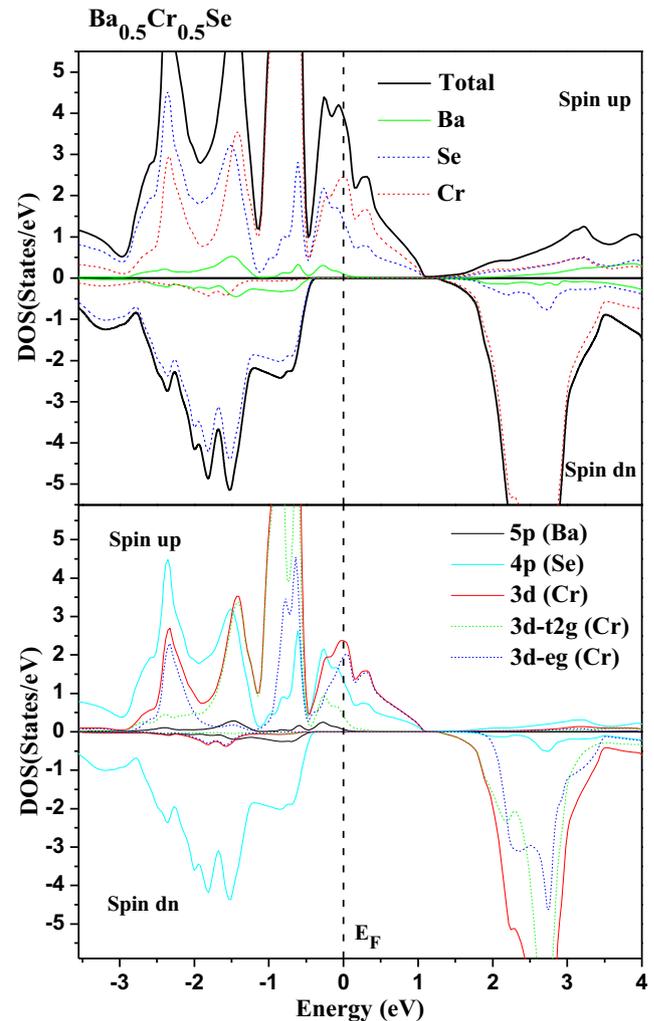
Compound	$G_{\text{HMF}}$ (eV)	$G_{\text{HM}}$ (eV)	$E^{\Gamma-X}$ (eV)	Method	Behavior
This work				GGA-WC	
BaSe			1.843		
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	1.832	0.300			HMF
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$	1.668	0.501			HMF
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	1.084	0.536			HMF
Other calculations					
BaSe			1.680 [29], 2.015 [30], 1.812 [31]	GGA-WC	
			2.028 [32], 1.986 [33]	GGA-PBE	
			3.58 [40], 3.6 [41]	Experimental	

To explain the origin of half-metallic character in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ , we have investigated the contribution of densities of states (DOS) around the Fermi level ( $E_F$ ). Figures 5, 6, and 7

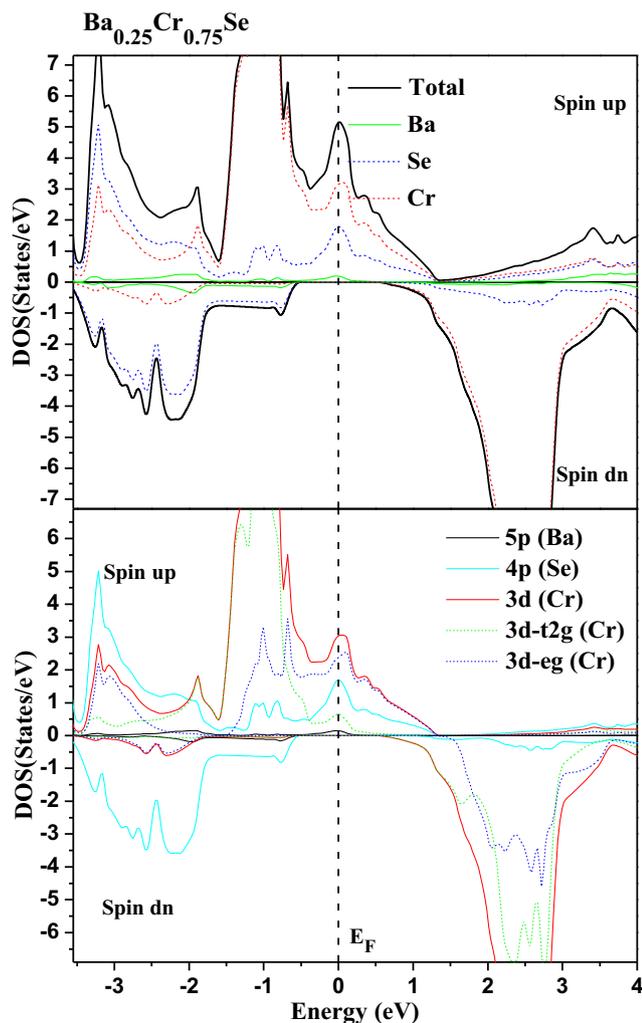
illustrate the spin-polarized total and partial densities of states for  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ , and  $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$ , respectively. The DOS of majority-spin states for all compounds



**Fig. 5** Spin-polarized total and partial DOS of (5p) of Ba, (4p) of Se, and (3d, 3d- $t_{2g}$ , and 3d- $e_g$ ) of Cr atoms in supercell of  $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$ . The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)



**Fig. 6** Spin-polarized total and partial DOS of (5p) of Ba, (4p) of Se, and (3d, 3d- $t_{2g}$ , and 3d- $e_g$ ) of Cr atoms in supercell of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$ . The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)



**Fig. 7** Spin-polarized total and partial DOS of (5p) of Ba, (4p) of Se, and (3d, 3d-t<sub>2g</sub>, and 3d-e<sub>g</sub>) of Cr atoms in supercell of Ba<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Se. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

are metallic due to strong p-d hybridization between the p(Se) and d(Cr) levels. Simultaneously, the minority-spin channel does not have density of states at  $E_F$ . Moreover, the contribution of the DOS of spin up and spin down around  $E_F$  describes the spin polarization ( $P$ ) of material, which can be determined by the following expression [45]:

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \cdot 100 \quad (2)$$

**Table 3** Calculated total and local magnetic moments per Cr atom of the relevant Cr, Ba, and Se atoms and in the interstitial sites (in Bohr magneton  $\mu_B$ ) for Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se at concentrations  $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$

Compound	Total ( $\mu_B$ )	Cr ( $\mu_B$ )	Ba ( $\mu_B$ )	Se ( $\mu_B$ )	Interstitial ( $\mu_B$ )
Ba <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se	4	3.911	0.003	-0.144	0.233
Ba <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Se	4	3.884	0.004	-0.218	0.331
Ba <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.75</sub> Se	4	3.827	-0.002	-0.159	0.336

where the  $N\uparrow(E_F)$  and  $N\downarrow(E_F)$  are the DOS of majority spin and minority spin around Fermi level, respectively. We have found that the spin polarization  $P = 1$  for Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se compounds at all concentrations, resulting from metallic nature of majority spin and semiconductor feature of minority spin. We have understand from our findings of electronic structures that the Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se, Ba<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Se, and Ba<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.75</sub>Se materials are half-metallic ferromagnetic with a spin polarization of 100%, which make them promising candidates for spintronics applications.

Furthermore, we have calculated the total and local magnetic moments per Cr atom of relevant Ba, Cr, and Se atoms, and at interstitial site of Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se doping systems. Table 3 depicts that the total magnetic moment for each compound is integral Bohr magneton of 4  $\mu_B$ , which is principally formed by the local magnetic moment of the Cr atom. The total magnetic moment of 4  $\mu_B$  is originated from the partially filled 3d (Cr) majority-spin states with four electrons. The large p-d exchange interaction reduces the predicted magnetic moment of 3d (Cr) less than 4  $\mu_B$  and induces minor magnetic moments at Ba, Se, and interstitial sites. Besides, the positive magnetic moments of Cr and Ba atoms for Ba<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Se, Ba<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>Se materials, lead to the ferromagnetic interaction between Cr and Ba, but the anti-ferromagnetic interaction is explained by the opposite magnetic signs of Cr and Se atoms.

We have used the band structures to calculate important factors such as the p-d exchange splitting  $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  and  $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ , and the s-d exchange constants  $N_0\alpha$  (conduction band) and the p-d exchange constants  $N_0\beta$  (valence band). The  $N_0\alpha$  and  $N_0\beta$  parameters are calculated from the mean-field theory by the use of the following expressions [46, 47]:

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

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (4)$$

where the  $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  is the conduction band-edge spin-splittings and the  $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  is the valence band-edge spin-splittings of Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se at  $\Gamma$  high symmetry point. The  $\langle s \rangle$  is the half total magnetic moment per Cr atom [46], and the  $x$  is the concentration of Cr impurity.

The computed p-d exchange splitting and exchange constants are given in Table 4. The positive  $N_0\alpha$  constant suggests the ferromagnetic coupling between the 3d states of chromium (Cr) and conduction bands. The  $\Delta_x^v(pd)$  and  $\Delta_x^c(pd)$  parameters determine the attraction nature in the Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se. However, the negative  $\Delta_x^v(pd)$  of Ba<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Se at all concentrations means that the potential of minority spin is effective compared to the majority spin [48], this is an important property of spin-polarized materials [48, 49].

**Table 4** Calculated p–d exchange splitting  $\Delta_x^v(pd) = E_v^{\downarrow} - E_v^{\uparrow}$  and  $\Delta_x^c(pd) = E_c^{\downarrow} - E_c^{\uparrow}$ , and exchange constants  $N_0\alpha$  and  $N_0\beta$  for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  at concentrations  $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$

Compound	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{Se}$	1.173	-0.031	2.344	-0.062
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Se}$	0.864	-0.052	0.864	-0.052
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Se}$	-0.073	-0.035	-0.049	-0.023

## 4 Conclusion

The DFT based on the FP-LAPW method is used to calculate the structural, electronic, and magnetic properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  at concentrations  $x = 0.25, 0.50, \text{ and } 0.75$ . We have employed the GGA-WC exchange and correlation potential to predict the structural parameters, the spin-polarized band structures and densities of states. The results of lattice constant and indirect band gap of BaSe are in good agreement with theoretical calculations. The electronic structures of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  compounds show a half-metallic behavior for all concentrations  $x$ . The half-metallic character around Fermi level of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  results from the strong p–d hybridization of majority spin and a gap of minority spin, leading to spin polarization of 100%. The total magnetic moments are  $4 \mu_B$  confirm both ferromagnetic nature and half-metallic behavior of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  doping compounds. Therefore, the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  materials seem to be promising candidates for possible spintronics applications. From our knowledge, there are no previous theoretical or experimental studies on the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$  materials; thus, we hope that our results serve as a reference for future theoretical and experimental researches.

## References

- Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485–L487 (2001)
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M.: Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*. **294**, 1488–1495 (2001)
- Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: Investigations of structural, electronic, and half-metallic ferromagnetic properties in  $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_{1-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) diluted magnetic semiconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 515–525 (2013)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe. *Eur. Phys. J. B.* **88**, 93 (2015)
- Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: Investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetic behavior with large half-metallic gap in  $\text{Sr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ . *J. Comput. Electron.* **16**, 542–547 (2017)
- Matsukura, F., Tokura, Y., Ohno, H.: Control of magnetism by electric fields. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 209–220 (2015)
- Nie, T., Tang, J., Wang, K.L.: Quest for high-Curie temperature  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$  diluted magnetic semiconductors for room temperature spintronics applications. *J. Cryst. Growth.* **425**, 279–282 (2015)
- Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: Mn and other magnetic impurities in GaN and other III–V semiconductors-perspective for spintronic applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19**, 828–834 (2008)
- Verma, U.P., Devi, N., Sharma, S., Jensen, P.: Spin-polarized first-principles study of ferromagnetism in zinc-blende  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ . *Eur. Phys. J. B.* **81**, 381–386 (2011)
- Rahman, G., Cho, S., Hong, S.C.: Half metallic ferromagnetism of Mn doped AlSb: a first principles study. *Phys. Status Solidi B.* **244**, 4435–4438 (2007)
- Zerouali, A., Mokaddem, A., Doumi, B., Dahmane, F., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ . *J. Comput. Electron.* **15**, 1255–1262 (2016)
- Yu, K.M., Walukiewicz, W.: Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  on its Curie temperature. *Phys. Rev. B.* **201303(R)**, 65 (2002)
- Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., Kučera, J., MacDonald, A.H.: Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809–864 (2006)
- Akhtar, M.S., Malik, M.A., Riaz, S., Naseem, S.: Room temperature ferromagnetism and half metallicity in nickel doped ZnS: experimental and DFT studies. *Mater. Chem. Phys.* **160**, 440–446 (2015)
- Akhtar, M.S., Malik, M.A., Alghamdi, Y.G., Ahmad, K.S., Riaz, S., Naseem, S.: Chemical bath deposition of Fe-doped ZnS thin films: investigations of their ferromagnetic and half-metallic properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39**, 283–291 (2015)
- Tian, J.H., Song, T., Sun, X.W., Wang, T., Jiang, G.: First-principles study on the half-metallic ferromagnetism and optical properties of Fe-doped CdSe and co-doped CdSe. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 521–528 (2017)
- Rabbani, S.F., Banu, I.B.S.: An ab-initio calculation of halfmetallic ferromagnetism in vanadium doped ZnS. *J. Alloys Compd.* **695**, 3131–3138 (2017)
- Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: Electronic and ferromagnetic properties of 3d(V)-doped (BaS) barium sulfide. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 917–923 (2017)
- Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt SrO. *J. Electron. Mater.* **47**, 449–456 (2018)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965)
- Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B.* **73**(235116), 1–6 (2006)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* **13**, 5188–5192 (1976)
- Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: “Special points for Brillouin-zone integrations”—a reply. *Phys. Rev. B.* **16**, 1748–1749 (1977)
- Slattery, M.K.: The crystal structure of metallic tellurium and selenium and of strontium and barium selenide. *Phys. Rev.* **25**, 333–337 (1925)

26. Bai, J., Raulot, J.-M., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., Zuo, L.: The effects of alloying element Co on Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principles calculations. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 164103 (2011)
27. Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: First-principle investigation of magnetic and electronic properties of vanadium- and chromium-doped cubic aluminum phosphide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **32**, 166–171 (2015)
28. Muranghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 244–247 (1944)
29. Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds—a theoretical investigation using DFT based FP-LAPW approach. *Mater. Chem. Phys.* **199**, 295–312 (2017)
30. Chattopadhyaya, S., Bhattacharjee, R.: Theoretical study of structural, electronic and optical properties of  $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$  and  $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  ternary alloys using FP-LAPW approach. *J. Alloys Compd.* **694**, 1348–1364 (2017)
31. Bhattacharjee, R., Chattopadhyaya, S.: Theoretical investigation of structural, electronic and optical properties of  $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Se}$  and  $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Te}$  ternary alloys using DFT based FP-LAPW approach. *J. Phys. Chem. Solids.* **110**, 15–29 (2017)
32. Drablia, S., Boukhris, N., Boulechfar, R., Meradji, H., Ghemid, S., Ahmed, R., Bin Omran, S., El Haj Hassan, F., Khenata, R.: Ab initio calculations of the structural, electronic, thermodynamic and thermal properties of  $\text{BaSe}_{1-x}\text{Te}_x$  alloys. *Phys. Scr.* **105701**(8pp), 92 (2017)
33. Nejatipour, H., Dadsetani, M.: Excitonic effects in the optical properties of alkaline earth chalcogenides from first-principles calculations. *Phys. Scr.* **085802**(16pp), 90 (2015)
34. Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L.: High-pressure phase transition in BaSe. *Phys. Rev. B.* **27**, 6502–6503 (1983)
35. Kaneko, Y., Morimoto, K.T.: Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2247–2254 (1982)
36. Ruoff, A.L., Grzybowski, T.A.: In: Minomura, S. (ed.) *Solid state physics under pressure*. Terra Scientific, Tokyo (1985)
37. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
38. Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid State Commun.* **133**, 301–304 (2005)
39. Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Phys. Rev. B.* **75**, 174442 (2007)
40. Zolweg, R.J.: Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, seleniums, and tellurides. *Phys. Rev.* **111**, 113–119 (1958)
41. Saum, G.A., Hensley, E.B.: Fundamental optical absorption in the IIA-VIB compounds. *Phys. Rev.* **113**, 1019–1022 (1959)
42. Godby, R.W., Schlüter, M., Sham, L.J.: Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415–2418 (1986)
43. Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Freysoldt, C., Scheffler, M.: Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors. *New J. Phys.* **7**, 126–126 (2005)
44. Rinke, P., Qteish, A., Neugebauer, J., Scheffler, M.: Exciting prospects for solids: exact-exchange based functionals meet quasiparticle energy calculations. *Phys. Status Solidi B.* **245**, 929–945 (2008)
45. Soulen Jr., R.J., Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science.* **282**, 85–88 (1998)
46. Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . *Phys. Rev. B.* **63**, 165206 (2001)
47. Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter.* **16**, L457–L462 (2004)
48. Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: Spin-polarized structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  in zinc blende phase. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 394–399 (2011)
49. Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: *Calculated electronic properties of metals*. Pergamon, New York (1978)

## المخلص

في مذكرة الدكتوراه هذه ، استخدمنا أساليب المبدأ الأول وهذا باستخدام طريقة المحاكاة Ab initio استنادا إلى DFT ، لدراسة الخصائص الهيكلية والالكترونية والمغناطيسية ل BaSe المطعم ب Cr ( $Ba_{1-x}Cr_xSe$ ) عند التركيزات  $x = 0.25$  ،  $0.5$  و  $0.75$ . تم وصف إمكانية التبادل والارتباط من خلال التقريب العام لمعدلي Wu et Cohen (GGA-WC). الخصائص الهيكلية المحسوبة هي في اتفاق جيد مع البيانات النظرية. نتائجا تظهر أن تفاعل التبادل p-d المغناطيسية لـ  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  و  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ ، ولكنه يصبح مضاد الانجذاب المغنطيسي لـ  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ . تظهر البنى الإلكترونية أن المواد  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  لجميع التركيزات هي مغناط حديدية شبه معدنية مع استقطاب دوراني 100٪ ولحظة مغناطيسية إجمالية قدرها  $4 \mu_B$ . لذلك ، تعتبر المركبات  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  نموذجا جيدا من أشباه النواقل المغناطيسية المخففة المرشحة للتطبيقات الواسعة في الاكترونيات الدورانية

**كلمات مفتاحية:** الاكترونيات الدورانية ، طريقة المحاكاة DFT ،  $Ba_{1-x}Cr_xSe$

## Résumé

*Dans cette thèse, nous avons utilisé les méthodes de premier principe basées sur la théorie de la densité fonctionnelle polarisée en spin pour étudier les paramètres structuraux, les structures électroniques et le comportement ferromagnétique semi-métallique du BaSe dopé au chrome (Cr), tel que  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  à concentrations  $x = 0.25$ ,  $0.5$  et  $0.75$ . Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par l'approximation généralisée du gradient de Wu et Cohen (GGA-WC). Les paramètres structuraux calculés de BaSe sont en bon accord avec les données théoriques. Nos résultats révèlent que l'interaction d'échange p-d est ferromagnétique pour  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  et  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , mais elle devient antiferromagnétique pour  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ . Les structures électroniques montrent que les matériaux  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  pour toutes les concentrations sont des ferromagnétiques semi-métalliques avec une polarisation de spin de 100% et un moment magnétique total de  $4 \mu_B$ . Par conséquent, les composés  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  sont des candidats appropriés pour des applications spintroniques.*

**Mots clés :** DFT; Structures électroniques; Demi-métallique ferromagnétique; BaSe dopé au Cr

## Abstract

*In this thesis, we have employed the first-principle methods based on spin-polarized density functional theory to investigate the structural parameters, the electronic structures and the half-metallic ferromagnetic behavior of chromium (Cr)-doped BaSe such as  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  at concentrations  $x = 0.25$ ,  $0.5$  and  $0.75$ . The exchange and correlation potential has been described by the generalized gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC). The calculated structural parameters of BaSe are in good agreement with theoretical data. Our findings reveal that the p-d exchange interaction is ferromagnetic for  $Ba_{0.75}Cr_{0.25}Se$  and  $Ba_{0.5}Cr_{0.5}Se$ , but it becomes anti-ferromagnetic for  $Ba_{0.25}Cr_{0.75}Se$ . The electronic structures exhibit that the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  materials for all concentrations are half-metallic ferromagnets with spin polarization of 100 % and total magnetic moment of  $4 \mu_B$ . Therefore, the  $Ba_{1-x}Cr_xSe$  compounds are suitable candidates for possible spintronics applications.*

**Keywords:** DFT; Electronic structures; Half-metallic ferromagnetic; Cr-doped BaSe