

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



CENTRE UNIVERSITAIRE BELHADJ BOU  
CHAIB AIN Témouchent  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**MEMOIRE DE MASTER**

EN  
PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présenté par :

**MOKADDEM KHADIDJA**  
Thème

***Étude des propriétés physiques des  
chalcogéneure BaO dopé par un élément  
de transition***

Soutenu le : 29 / 06 / 2020 devant le jury :

Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Abde Esselam Boucif	Professeur	Centre Universitaire BelHadj Bouchaib Ain Temouchent	Président
Demmouche Kamel	MCA	Centre Universitaire BelHadj Bouchaib Ain Temouchent	Examineur
Dine el hannani Mohammed	MCB	Centre Universitaire BelHadj Bouchaib Ain Temouchent	Examineur
Bensaid Djillali	MCA	Centre Universitaire BelHadj Bouchaib Ain Temouchent	Encadreur

**Année Universitaire 2019 -2020**



# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mon meilleur exemple ma mère.*

*À l'âme de mon père.*

*À mon frère Oussama.*

*À mes sœurs Souhila et Ghezlen.*

*À mes amies belmadanni' Fatima,*

*Malika et Khadîdja*

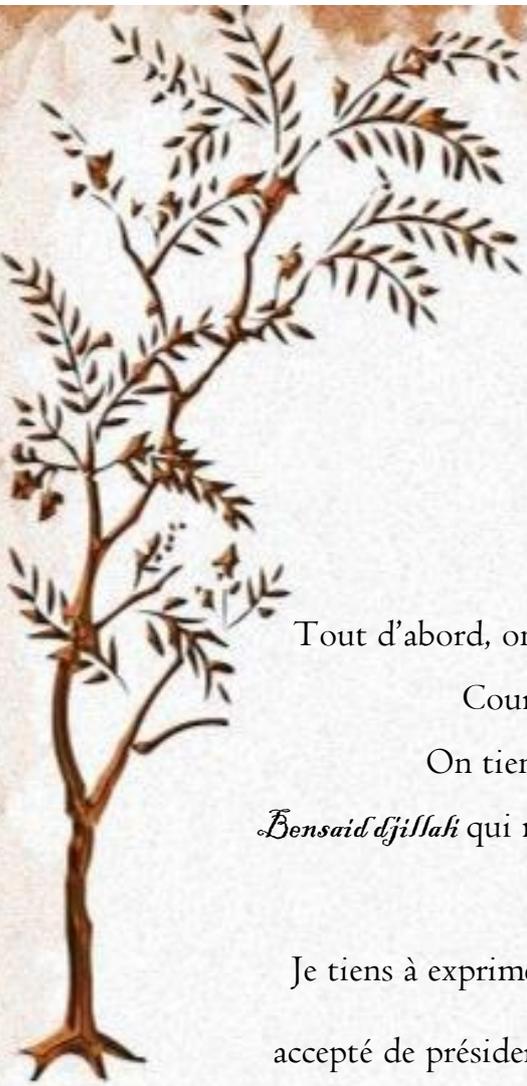
*À toute ma famille*

*Et à tous ceux qui ont donné une contribution*

*ceux de réalisation de ce mémoire.*



*Khadîdja* 



# Remerciements

Tout d'abord, on remercie ALLAH le tout puissant qui nous à donner la force, le Courage, La volonté et la patience pour arriver à Ce stade.

On tient à remercier très sincèrement mon Encadrant Monsieur *Bensaid djillali* qui m'a aidé et encouragé pour son encadrement et pour l'aide qu'il ma a prodigué durant ce Mémoire.

Je tiens à exprimer également ma gratitude au professeure *Boucif abdu salam* qui a accepté de présider ce jury. Je voudrais remercier Docteur *Damouch kamel* qui accepte d'examiner ce travail. Et *Din Hannani Mohammed*.

On tient à remercier également docteur *Mohammedi Wasid* et tous les enseignants qui ont contribués à formation depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires. Enfin, j'exprime mes reconnaissances et ma sympathie à tous mes enseignants car si je suis là aujourd'hui c'est bien grâce à eux, et je remercie aussi l'ensemble de l'équipe pédagogique du Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb d'Ain Temouchent (*C. U. B. B. A. M.*), pour l'intérêt qu'ils Ont porté tout au long de mon cursus ainsi que pour leur aide et précisions



**Notation**

<b>H</b>	Hamiltonien d'un système
<b>E</b>	Energie d'un système
<b>T<sub>e</sub></b>	Energie cinétique des électrons
<b>T<sub>n</sub></b>	Energie cinétique des noyaux
<b>V</b>	Energie potentiel Muffin-tin
<b>V<sub>nn</sub></b>	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux
<b>V<sub>ee</sub></b>	Energie potentielle d'interaction entre les électrons
<b>V<sub>ne</sub></b>	Energie potentielle d'interaction noyaux-électrons
<b>V<sub>eff</sub></b>	Potentiel extérieure effectif
<b>V<sub>hartree</sub></b>	Potentiel de Hartree
<b>V<sub>XC</sub></b>	Potentiel d'échange et corrélation
<b>V<sub>ext</sub></b>	Potentiel extérieure
<b>F<sub>H-K</sub></b>	Fonctionnelle de Hohenberg et kohn
<b>Ψ</b>	Fonction donde exact dun système a N particule
<b>Φ<sub>j</sub></b>	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule <i>j</i> (orbitale de Kohn Scham).
<b>ρ<sub>0</sub></b>	Densité électronique de l'état fondamental.
<b>∇</b>	Opérateur $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ en coordonnées cartésiennes)
<b>ε<sub>xc</sub></b>	L'énergie d'échange et de corrélation
<b>ρ</b>	La densité
<b>M</b>	La masse molaire
<b>P</b>	Polarisation

---

**Constante et indices**

$\hbar$	Constante de Planck: $6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ . $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
$m_e$	Masse d'électron : $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$e$	La charge élémentaire $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$

**Indice :**

<b>MT</b>	Muffin-tin
<b>F</b>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi
<b>HK</b>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn
<b>KS</b>	Relatif à la théorie de Kohn et Shah.
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>LSDA</b>	L'approximation de la densité locale de spin
$\rho_{in}$	Densité initiale
$\rho_{out}$	Densité de charge sortante
<b>GMR</b>	Magnétorésistance géant
<b>TMR</b>	Magnétorésistance Tunnel
<b>DMS</b>	semi-conducteur magnétique diluée
<b>DOS</b>	Densité d'état
$G_{HMF}$	Gap demi métallique ferromagnétique
$G_{DM}$	Gap demi métallique

---

*Liste des figures*

Figure	Titre	Page
<b>Introduction Générale</b>		
<b>Figure I</b>	Représentation schématique du spin de l'électron. Dans une image classique, un spin +1/2 correspond à une rotation de l'électron sur son axe, donnant lieu à un moment magnétique, un spin -1/2 correspond à la même rotation en sens inverse	<b>2</b>
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I. 1</b>	Représentation des bandes d'énergie	<b>6</b>
<b>Figure I. 2</b>	semi-conducteur à température zéro absolue et température ambiant	<b>6</b>
<b>Figure I. 3</b>	structure de band	<b>8</b>
<b>Figure I. 4</b>	a.SC à gap direct b. SC à gap indirect	<b>8</b>
<b>Figure I. 5</b>	Structure cubique du zinc blende ZnS	<b>10</b>
<b>Figure I. 6</b>	Structure hexagonale du zinc blende	<b>10</b>
<b>Figure I. 7</b>	Le tableau périodique des éléments	<b>11</b>
<b>Figure I. 8</b>	<b>a)</b> - Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. <b>b)</b> Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. <b>c)</b> Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de pin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, Respectivement.	<b>16</b>
<b>Figure. I. 9</b>	Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel	<b>18</b>
<b>Figure I. 10</b>	Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge	<b>19</b>
<b>Figure I. 11</b>	Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre $Mn^{+3}$ et $Mn^{+4}$ via l'anion $O^{-2}$	<b>21</b>

<b>Figure I. 12</b>	Interaction super échange. <b>à Gauche</b> : Fonction d'onde pour les deux arrangements de spins Antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour l'arrangement Antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique. <b>à droite</b> : Évolution de quatre ordre permettant d'un échange de spin entre deux atomes de Mn via la création fictive de deux trous dans la bande de valence Les flèches pleines et pointillées représentent. Les spins dans l'état initial et final, respectivement.	<b>22</b>
<b>Figure I. 13</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 magnétique.	<b>23</b>
<b>Figure I. 14</b>	les trois types de semi-conducteurs	<b>23</b>
<b>Figure I. 15</b>	schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique	<b>26</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II. 1</b>	Représentation schématique de hamiltonien	<b>31</b>
<b>Figure II. 2</b>	Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité	<b>38</b>
<b>Figure II. 3</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	<b>40</b>
<b>Figure II. 4</b>	Le schéma du cycle SCF de WIEN2K	<b>44</b>
<b>Figure II. 5</b>	L'organigramme du code WIEN2k	<b>46</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaO et $Ba_{1-x}Mn_xO$ . <b>(a)</b> BaO, <b>(b)</b> $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ , <b>(c)</b> $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$ et <b>(d)</b> $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$	<b>50</b>
<b>Figure III.2</b>	structure cristallines des composé BaO et $Ba_{1-x}Mn_x$ (a) : BaO(b) : $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ , (c) : $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$ et (d) : $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$	<b>52</b>
<b>Figure III.3</b>	structure de bande de BaO	<b>56</b>
<b>Figure III.4</b>	Les structures de bande des spins majoritaires (up) et spins minoritaire (dn) de $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$	<b>57</b>
<b>Figure III.5</b>	Les structures de bande des spins majoritaires (up) et spins minoritaire (dn) de $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$	<b>57</b>

<b>Figure III.6</b>	Les structures de bande des spins majoritaires (up) et spins minoritaire (dn) de $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.57}\text{O}$	<b>57</b>
<b>Figures III.7</b>	Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$	<b>59</b>
<b>Figures III.8</b>	Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$	<b>59</b>
<b>Figures III.9</b>	Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$	<b>60</b>

---

*Liste des Tableaux*

Tableaux	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableaux I.1</b>	Information Générales de Baryum	<b>12</b>
<b>Tableaux I.2</b>	Propriété atomique de Baryum	<b>12</b>
<b>Tableaux I.3</b>	Information Générales d'oxygène	<b>13</b>
<b>Tableaux I.4</b>	Propriété atomique d'oxygène	<b>13</b>
<b>Tableaux I.5</b>	Information Générales de Manganèse	<b>14</b>
<b>Tableaux I.6</b>	Propriété atomique de Manganèse	<b>14</b>
<b>Chapitre III</b>		
<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 BaO, Ba <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O, Ba <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O et Ba <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O.	<b>53</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les calculs des bandes interdites tels que le gap direct ( $E^{IX}$ ) de BaO et le gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{DMF}$ ) et demi-métallique ( $G_{DM}$ ) des spins minoritaires des composés Ba <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O, Ba <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O et Ba <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O.	<b>55</b>
<b>Tableau III.3</b>	moment magnétiques total et partiels par l'atome de Mn (en magnéton de Bohr $\mu_B$ ) des matériaux Ba <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O, Ba <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O et Ba <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O.	<b>61</b>
<b>Tableau III.4</b>	Les splitting d'échange $\Delta_x^v$ et $\Delta_x^c$ et les constante d'échanges $N_0 a$ et $N_0 b$ des composés Ba <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O, Ba <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O et Ba <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O	<b>62</b>

*Table des matières*

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Dédicace	I
Remerciements	II
Notation	III
Constante et indice	IV
Liste des figures	V
Liste des Tableaux	VI
Introduction générale	1
<b>Références</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les semi-conducteurs</b>	
<b>I.1. Généralité d'un semi-conducteur</b>	<b>5</b>
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Histoire de semi-conducteur	7
I.1.3. Notion du gap direct, gap indirect	7
<b>I.2. les semi-conducteurs II-VI</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI</b>	<b>9</b>
a)- Structure cubique du zinc blende (ZnS) 'sphalérite'	9
b)- Structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite)	10
<b>I.2.2. les composent de nos matériaux</b>	<b>11</b>
a)- le baryum	11
b)- l'oxygène	13
c)- Manganèse	14
<b>I.3. Les semi-conducteurs magnétiques</b>	<b>15</b>
I.3.1. la spintronique	15
<b>I.3.2. Magnétorésistance géante (GMR)</b>	<b>15</b>
<b>I.3.3 La magnétorésistance tunnel (TMR)</b>	<b>17</b>
<b>I.4. Les semi-conducteurs magnétique diluée</b>	<b>18</b>
<b>I.4.1. Interaction d'échange dans le DMS</b>	<b>18</b>
a)- Interaction d'échange s, p-d	19

b)- Double échange	20
c)- Super échange	21
d)- Les interactions RKKY	22
<b>I.4.2. Classification des semi-conducteurs magnétique dilués</b>	<b>23</b>
<b>I.4.3 Les différents types de DMS</b>	<b>24</b>
a)- Les DMS à base de semi-conducteurs III-V	24
b)- Les DMS à base de semi-conducteurs IV	25
c)- Les DMS à base de semi-conducteurs IV-VI	25
d)- Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI	25
<b>I.4.4 les semi-conducteurs Demi-métalliques ferromagnétiques</b>	<b>26</b>
<b>Références</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre II : méthode de calcul</b>	
<b>Introduction</b>	<b>31</b>
<b>II.2. Approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>33</b>
<b>II.3. Approximation de Hartree-Fock</b>	<b>33</b>
<b>II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohner</b>	<b>34</b>
<b>II.5. Les équations de Kohn et Sham</b>	<b>35</b>
<b>II.6. Approximation de la densité locale (LDA)</b>	<b>36</b>
<b>II.7. Approximation de la densité de spin locale (LSDA)</b>	<b>36</b>
<b>II.8. Approximation du gradient généralisé (GGA)</b>	<b>36</b>
<b>II.9. Résolution numérique des équations de Khon et Sham</b>	<b>37</b>
<b>II.10. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)</b>	<b>39</b>
<b>II.10.1. Introduction</b>	<b>39</b>
<b>II.10.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)</b>	<b>39</b>
<b>II.10.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</b>	<b>41</b>
<b>II.10.4. La méthode FP-LAPW+LO</b>	<b>42</b>
<b>II.11. Le code Wien2k</b>	<b>43</b>
<b>Références</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre III : Résultat et discussion</b>	
<b>III.1. Detaille de calcule</b>	<b>49</b>
<b>III.2. Propriété structurale des composé BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O</b>	<b>51</b>

<b>III.2.1. Présentations des structures</b>	<b>51</b>
<b>III.2.2. paramètres structuraux</b>	<b>52</b>
<b>III.3. Propriétés électronique et demi métalliques des matériaux BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O</b>	<b>53</b>
<b>III.3.1. Structure de bande</b>	<b>54</b>
<b>III.3.2. Densité d'états électroniques (DOS)</b>	<b>58</b>
<b>III.4. Propriétés magnétiques des matériaux Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O</b>	<b>60</b>
<b>III.4.1. Moments magnétiques</b>	<b>60</b>
<b>III.4.2. interaction d'échanges</b>	<b>61</b>
<b>Références</b>	<b>63</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>64</b>

---



### Introduction générale :

La physique des matériaux joue un rôle fondamental dans des nombreuses applications technologiques : **l'électronique** (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD,.. etc.), **énergies renouvelables** (panneaux solaires...etc.), **automobile**,...etc. [1] son but est de comprendre les principales propriétés électroniques et structurales des : métaux, alliages, céramiques, semi-conducteurs ...etc. qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro).

Ces dernières années, un nouveau domaine de l'électronique connue sous le terme l'électronique de spin ou la spintronique qui se développe rapidement [2-3].

La spintronique est le mariage de l'électronique, qui utilise la charge électrique des électrons pour transmettre de l'information, et du spin, une autre propriété intrinsèque des électrons. Le spin est une caractéristique microscopique purement quantique, qui n'a pas d'équivalent à notre échelle. Mais on peut se représenter de manière schématique, un électron comme un petit aimant pouvant prendre seulement deux orientations : un spin « vers le haut » ou un spin « vers le bas ». 'Figure.1 ' [4]. Elle possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), l'écriture des mémoires magnétiques (**MRAM** : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

Leur développement a commencé depuis la découverte de la magnétorésistance géante [Giant MagnetoRésistance] (**GMR**) en 1988 à Orsay et Julich [5-7] pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 leur a été attribué, qui a exploité l'influence de l'orientation du spin de l'électron pour la conduction électronique dans les multicouches formées par des couches ferromagnétiques alternées [8]. L'application principale de la GMR développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs.

Ces dernières années, les recherches expérimentales et théoriques ont beaucoup intéressé sur les semi-conducteurs **II-VI** et **III-V** dopés aux métaux de transition à cause de leurs propriétés électroniques et magnétiques intéressantes et de leur utilisation remarquable en tant que matériaux fondamentaux pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (Dilute magnetic semiconductors) [**DMS**]. Les 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 demi-métallique [9-15].

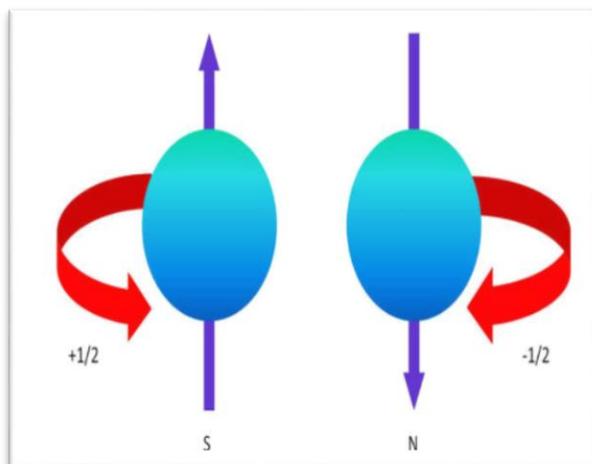
Au cours des dernières années, la multiplicité des matériaux semi-conducteurs est devenue une source de richesse. Parmi les différentes familles qui présentent des caractéristiques très intéressantes, les semi-conducteurs II-VI de type  $\text{AX}$  où  $\text{A} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Ba}$  et  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$  généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux. Ces matériaux sont très importants dans la recherche technologique à cause de leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique, ils sont importants pour les diodes émettrices de la lumière (LEDs) et les diodes de laser (LDS) [16]. Les chalcogénures de baryum  $\text{BaX}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$ ) sont des semi-conducteurs II-VI à large bande interdite due à sa forte iconicité, ils sont intéressants dans les applications optoélectroniques opérant dans le spectre bleu de petite longueur d'onde [17]. Cristallisé dans une structure NaCl.

Dans cette étude nous essayons de fournir une étude sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé chalcogène  $\text{BaO}$  dopé par une impureté magnétique.

Dans nos calculs nous avons utilisé « la méthode des ondes plan augmentées linéarisées au potentiel total (full-potential linearized augmented plane wave) [FP-LAPW] introduit dans le Code wien2k.

Notre travail est structuré en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique sur les semi-conducteurs ainsi que les semi-conducteurs magnétiques

dilués et leur application technologique. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été traitée dans le second chapitre y compris la méthode des ondes plan augmentées linéarisées au potentiel total [FP-LAPW], et le dernier chapitre nous avons présenté les détails des calculs, les résultats, les discussions et les interprétations des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux  $\text{BaO}$  dopés avec  $\text{Mn}$



**Figure I :** Représentation schématique du spin de l'électron. Dans une image classique, un spin  $+1/2$  correspond à une rotation de l'électron sur son axe, donnant lieu à un moment magnétique, un spin  $-1/2$  correspond à la même rotation en sens inverse, donnant lieu à un moment magnétique de signe opposé.

**Référence :**

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Science\\_des\\_mat%C3%A9riaux](https://fr.wikipedia.org/wiki/Science_des_mat%C3%A9riaux)
- [2] Nie, T., Tang, J., Wang, K.L.: J. Cryst. Growth. 425, 279-282 (2015)
- [3] Tang, J., Nie, T., Wang, K.L.: ECS Transactions 64 (6), 613–623 (2014)
- [4] <https://lejournal.cnrs.fr/articles/les-nouveaux-defis-de-la-spintronique>
- [5] A.FERT, J.M. George.H.Jaffrès, R. Mattana et P.Seneor, Europhysics News, 34 (2003)
- [6] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F,Etienne, P.,Creuzet, G., Friederich, A., chazelas, J.: Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988)
- [7] Binash, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W.: Phys. Rev .B 39, 4828 (1989)
- [8] Fert, A.: Thin Solid Films 517, 2-5 (2008)
- [9] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: Material design of Gan-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. Jpn. J. Appl. Phys. 40, L485-L487 (2001)
- [10] 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)
- [11] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Mesri, D., Aourag, H.: Investigations of structural, electronic, and half-mettalic ferromoganitic propperties in  $(Al, Ga, Ln)_{1-x}M_xN$  (M= Fe, Mn) diluted magnetic semiconductors.J. supercond .Nov.Magn. 26, 515 (2013)
- [12] 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)
- [13] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: Investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetic behaviour with large half-metallic gap in  $Sr_{1-x}V_xO$ . J.Comput.Electron. 16, 542-547 (2017)
- [14] Matsukura, F., Tokura, Y., Ohno, H.: Control of magnetism by electric fields.Nat.Nanotechnol. 10, 209-220 (20015)
- [15] Nie, T., Tang, T., Wang, K.L.: Quest for high-Curie temperature  $Mn_xGe_{1-x}$  diluted magnetic semiconductors for room temperature spintronics applications. J. Cryst. Growth 425, 279-282 (2015)
- [16] Mr. Benamrani Ammar.These doctorat'Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI'UNIVERSITE FERHAT

ABBAS – SETIF (2012)

- [17] A. Bouhemadou et al. / Computational Materials Science 38 (2006) 263–270



Chapitre 1:  
Généralité

## I.1 .Généralité d'un semi-conducteur :

### I.1.1-Introduction :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité  $\sigma < 10^{-8}$  S/cm (diamant  $10^{-14}$  S/cm), comme semi-conducteurs les matériaux tels que  $10^{-8}$  S/cm  $< \sigma < 10^3$  S/cm (silicium  $10^{-5}$  S/cm à  $10^3$  S/cm) et comme conducteurs les matériaux tels que  $10^3$  S/cm  $< \sigma$  (argent  $10^6$  S/cm).

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine. En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un **isolant**. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à  $\sim 9$ eV, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K, ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines.

Un **semi-conducteur** est un isolant pour une température de 0K. Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant ( $\sim 1$ eV), aura de par l'agitation thermique ( $T=300$ K), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine 'Figure I.2' on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise».

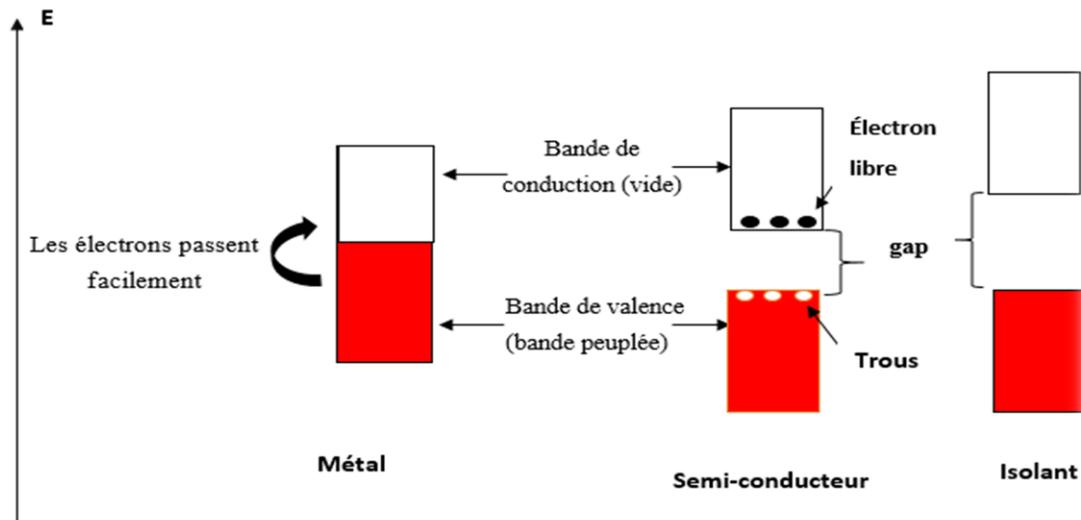


Figure I. 1 : Représentation des bandes d'énergie

Pour un **conducteur**, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée » [1]. 'Figure I. 1 '

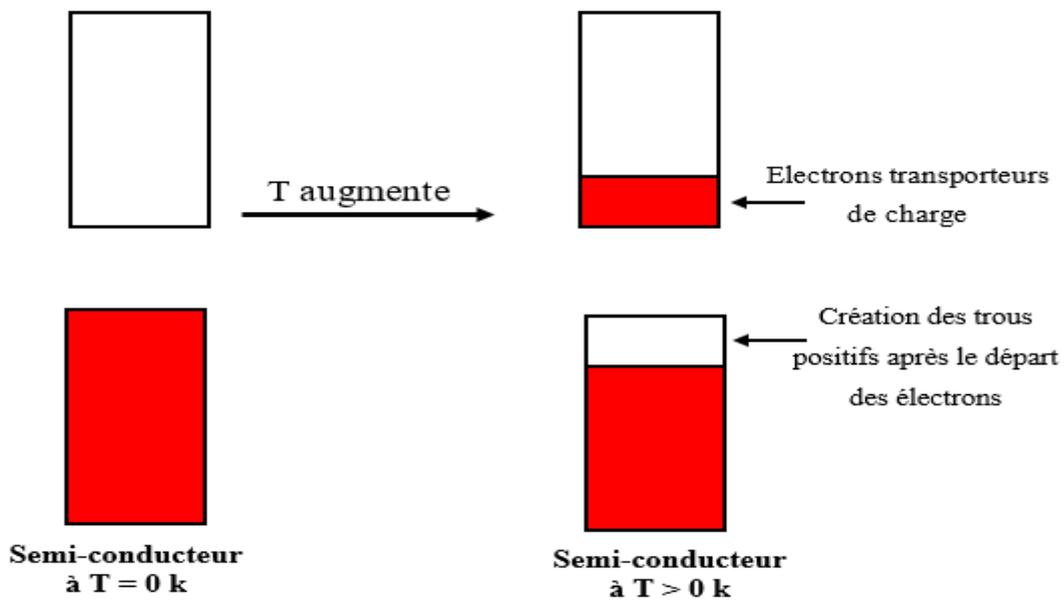


Figure I. 2 : semi-conducteur à température zéro absolue et température ambiante.

### I.1.2-Histoire de semi-conducteur :

L'histoire de la physique des semi-conducteurs commence en 1833 avec M. Faraday qui remarque que le pouvoir conducteur de certains matériaux augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe habituellement pour les métaux. La même année, A. Becquerel constate qu'en éclairant le point de contact entre un conducteur et un électrolyte une différence de potentiel est détectable : c'est l'effet photovoltaïque. En 1879, E. H. Hall observe une différence de potentiel dans du cuivre dans la direction perpendiculaire au courant et au champ magnétique : c'est l'effet Hall. Mais c'est en 1931 que K. G. Wilson jeta les bases de la théorie moderne des semi-conducteurs comme des isolants à faible bande interdite et introduisit la notion de trou. Et puis il viendra le jour au la révolution de semi-conducteurs explose après l'invention de transistor le 23 décembre 1947 par les américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, les premiers transistors au silicium furent fabriqués en 1954 et dès février 1954, les premiers ordinateurs complètement transistorisés virent le jour.

En 1949, K. G. Mac Kay a observé la détection de particules alpha au moyen de jonction dans un cristal semi-conducteur de germanium. Dès lors, de nombreux laboratoires se sont intéressés au développement de détecteurs semi-conducteurs soit sous la forme de pixel, soit sous la forme de micropistes. Depuis, leur excellente résolution en énergie et en position ainsi que leur excellente réponse temporelle en ont fait des détecteurs populaires en physique des particules. [1,2]

### I.1.3-Notion du gap direct, gap indirect :

La famille des matériaux semi-conducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1 eV, peut être divisée en deux groupes : les SC à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et SC à gap indirect, comme le silicium (**colonne IV**).

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur : le diagramme E (énergie) - k (nombre d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence. Ces extrema représentent, dans un semi-conducteur à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité de porteurs type p pour la bande de valence et type n pour la bande de conduction sont importantes.

On parle de semi-conducteur à gap direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur voisine du nombre d'onde k sur le diagramme E(k). Inversement, on parle de semi-conducteur à gap indirect lorsque le

maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du nombre d'onde  $k$  sur le diagramme  $E(k)$ .

Dans le cadre des applications en émetteur de lumière (interaction lumière/matière), on privilégie les matériaux à gap direct. En effet, les extrema de bandes étant situés à des valeurs de  $k$  semblables, [3]

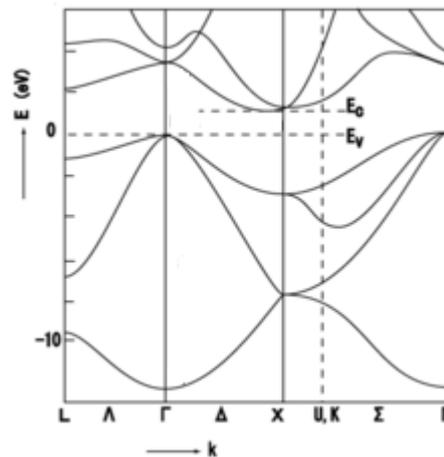


Figure I. 3 : structure de band d'un SC à gap indirect.

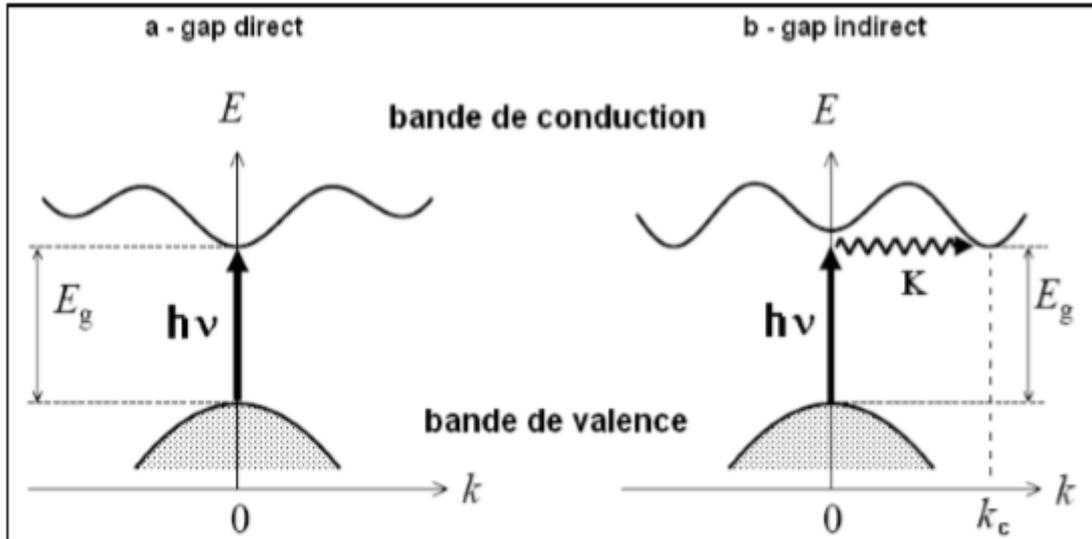


Figure I. 4 : a. SC à gap direct    b. SC à gap indirect.

## I.2. Les semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs du groupe II-VI ont été intensément étudiés, surtout depuis les années 1920. [4] elles sont constituées par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev.

Tels que les **ZnO**, **ZnS**, **ZnSe**, **ZnTe**, **CdS**, **CdSe**, **CuO**, Ils sont caractérisés par deux propriétés : gap direct et large qui est reliée à l'émission ou à l'absorption d'une lumière de longueur d'onde caractéristique du matériau. [5]

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux [AEC, Alcaline Earth Chalcogenides AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et (S, Se, Te, O)] forme un groupe important des semi-conducteurs.

La dernière orbitale s des atomes du groupe **II** ne possède que deux électrons ; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe **VI** renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p. Un matériau **II-VI** comportera donc des liaisons hybrides de type **sp<sup>3</sup>** où chaque cation (élément **II**) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément **VI**) et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [6]

Les semi-conducteurs **II-VI** jouent un rôle important dans l'industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique. Des applications intégrées plusieurs domaines tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les diodes lasers. Parmi toutes les applications spécifiques des semi-conducteurs **II-VI** à grand gap,

### I.2.1- Propriétés structurales des semi-conducteurs II-VI :

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit [7]. Les semi-conducteurs binaires les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes **III-V** et **II-VI** du tableau périodique [8].

Du point de vue cristallographique, les semi-conducteurs **II-VI** sont connus sous plusieurs formes cristallines : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [9].

#### a)- Structure cubique du zinc blende (ZnS) 'sphalérite' :

Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn et de S sur le réseau du Diamant de telle sorte que chaque atome possède quatre atomes de l'autre espèce comme plus proches voisins. Elle peut être vue comme deux structures CFC décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, la figure I.5 présente la structure cubique du zinc blende. Son groupe d'espace est **F-43m** de numéro 216. Les positions des atomes sont : [10-11]

Zn :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

S :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

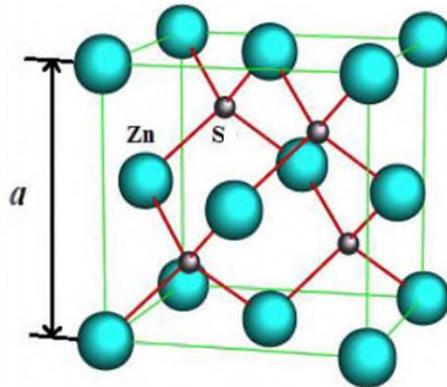


Figure I.5 : Structure cubique du zinc blende ZnS

**b)- Structure hexagonale du zinc blende (Wurtzite) :**

La structure hexagonale de zinc blende possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant. Le groupe d'espace de cette structure est le **P63mc** de numéro 186 [10-11]. La structure de wurtzite est représentée sur la **figure I.6**

Les positions des atomes sont :

Zn :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

S :  $(0, 0, \frac{5}{8})$  ;  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$

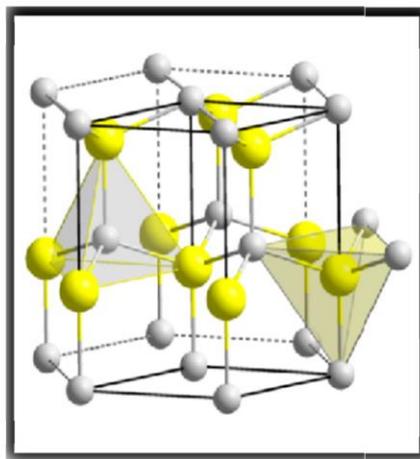


Figure I.6 : Structure hexagonale du zinc blende

Les extrêmes de la structure de bande des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin [12]. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [13].

Les semi-conducteurs II-VI à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents, grâce à la largeur de leur bande interdite. En pratique, la

réalisation de ces dispositifs suppose une très bonne connaissance du matériau et un contrôle parfait des impuretés.

### I.2.2. les composés de nos matériaux :

#### a)- le baryum :

Le baryum est l'élément chimique de numéro atomique 56, de symbole Ba. L'oxyde de baryum a été découvert en 1774 par Carl Wilhelm Scheele dans des minerais de dioxyde de manganèse, Il ne se retrouve jamais dans la nature à l'état pur en raison de sa réactivité avec l'air. Son oxyde est historiquement connu sous le nom de «Baryta» mais parce qu'il réagit avec l'eau et le dioxyde de carbone, il ne se trouve pas comme minéral. Le nom du baryum provient du mot grec «bary», qui signifie «lourd», décrivant la haute densité de certains minerais communs contenant du baryum [14,15]

**TABLEAU  
DE MENDELEIEV**

- Métaux de transition
- Halogènes
- Métaux pauvres
- Non-métaux
- Gaz rares
- Lanthanides
- Actinides
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux

III IV V VI VII VIII

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII																													
1	H 1															He 2																														
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																												
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																												
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																												
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																												
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																												
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uu 110	Uu 111	Uu 112	Uu 114	Uu 116	Uu 118																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>Ce 58</td><td>Pr 59</td><td>Nd 60</td><td>Pm 61</td><td>Sm 62</td><td>Eu 63</td><td>Gd 64</td><td>Tb 65</td><td>Dy 66</td><td>Ho 67</td><td>Er 68</td><td>Tm 69</td><td>Yb 70</td><td>Lu 71</td> </tr> <tr> <td>Th 90</td><td>Pa 91</td><td>U 92</td><td>Np 93</td><td>Pu 94</td><td>Am 95</td><td>Cm 96</td><td>Bk 97</td><td>Cf 98</td><td>Es 99</td><td>Fm 100</td><td>Md 101</td><td>No 102</td><td>Lr 103</td> </tr> </table>																			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																	
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103																																	

Figure I.7 : Le tableau périodique des éléments

Nom	Baryum
Symbole	Ba
Numéro	56
Famille d'élément	Métal Alcalino-Terreux
Groupe/Période/Bloc	2(IIA), 6, S
Masse volumique	$3.5 \text{ g m}^{-3} (20^\circ \text{c})$
Dureté	1.25
Isotope	7
Couleur	Blanc- argenté

Tableau I.1 : Information Générales de Baryum

Masse atomique	$137.33 \text{ gmol}^{-1}$
Rayon atomique	215 pm (253 pm)
Rayon de valence	$215 \pm 11 \text{ pm}$
Configuration électronique	[Xe] $6s^2$
Électron par niveau d'énergie	2,8,18,18,2
Structure cristalline	Cubique centré

Tableau I.2 : propriétés atomiques de Baryum

**b)- l'oxygène :**

L'oxygène est un élément chimique gazeux de symbole O, C'est la tête de file du groupe des chalcogènes, souvent appelé groupe de l'oxygène. Découvert indépendamment par Scheele en 1772 et Priestley en 1774. Son nom lui a été donné par Lavoisier en 1777, à partir du grec « oxus », « acide ».[16]

Nom	Oxygène
Symbole	O
Numéro	8
Famille d'élément	Non-métaux
Groupe/Période/Bloc	16,2,P
Masse volumique	1.429 kg m <sup>3</sup> (20°c)
Isotope	3
Couleur	Incolore

**Tableau I.3 : Information Générales d'oxygène.**

Masse atomique	15.999 gmol <sup>-1</sup>
Rayon atomique	60 pm (48 pm)
Rayon de valence	66 ± 2 pm <sup>2</sup>
Configuration électronique	[He] 2S <sup>2</sup> 2P <sup>4</sup>
Électron par niveau d'énergie	2,6
Structure cristalline	Cubique

**Tableau I.4 : propriétés atomiques d'oxygène.**

## c)- Manganèse :

Le manganèse est un métal lourd, Ce nom dérive de Magnesia, une partie de la province grecque de Thessalie. [17]

Nom	Manganèse
Symbole	Mn
Numéro	25
Famille d'élément	Métaux de transition
Groupe/Période/Bloc	7,4, d
Masse volumique	7.21 à 7.44 g cm <sup>-3</sup>
Isotope	4
Couleur	Blanc argenté

**Tableau I.5 : Information Générales Manganèse.**

Masse atomique	54,938 gmol <sup>-1</sup>
Rayon atomique	140 pm
Rayon de valence	161 ± 8 Pm (Spin up) 139 ± 5 Pm (Spin bas)
Configuration électronique	[Ar] 4S <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
Électron par niveau d'énergie	2,8,13,2
Structure cristalline	Cubique centré

**Tableau I.6 : propriétés atomiques Manganèse.**

### I.3. Les semi-conducteurs magnétiques

#### I.3.1. Spintronique :

L'électronique de spin ou la spintronique est un nouveau domaine de la physique qui exploite les propriétés des particules quantiques dit spin et la charge d'électron qui donne un nouveau degré de liberté [18] qui se propose de guider les électrons en agissant sur leur spin, contrairement à l'électronique classique qui les guide en exerçant une force sur leur charge.

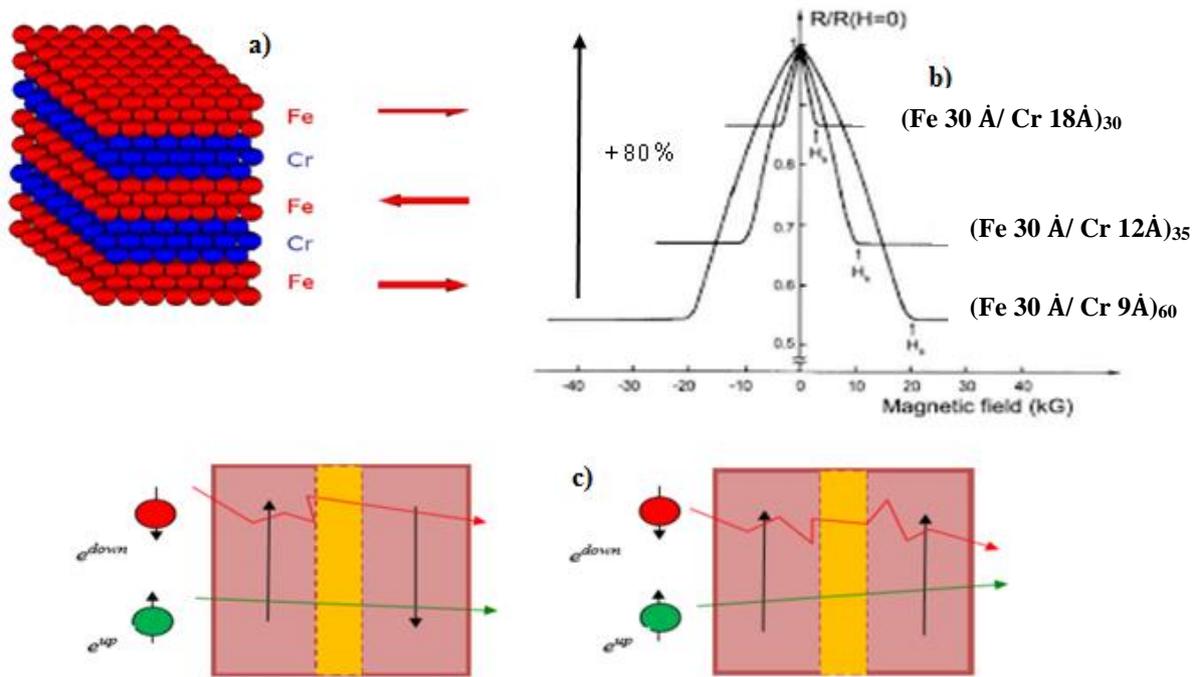
Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux.

Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [19].

#### I.3.2. Magnétorésistance géante (GMR) :

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou **GMR**), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe d'A. Fert [20].

La magnétorésistance (**MR**) est le changement de la résistance d'un dispositif qui est influencé par le champ magnétique, quand l'effet de la magnétorésistance est très important, il est appelé la magnétorésistance géante (**GMR**) [21], Dans des structures alternant un métal ferromagnétique et un métal non magnétique, par exemple des multicouches de Fe/Cr un changement de résistance important est observé lorsque, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les aimantations macroscopiques des couches magnétiques successives basculent d'un état antiparallèle à un état parallèle aligné (**Fig.I.8**) . Cette découverte leur a valu le prix Nobel de physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007.



**Figure I.8 :** a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la magnétorésistance géante. b) Les données expérimentales de Albert Fert (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80%. c) Illustration de la conduction par deux canaux indépendants pour les électrons de spin-up et de spin-down, en configuration antiparallèle et parallèle, respectivement.

La figure I.8 montre un exemple typique de résultat expérimental de GMR sur des multicouches Fe/Cr, empilements alternés de couches de fer et de chrome ultrafines.

Une couche de 0.9 nm de chrome, par exemple, correspond à trois couches d'atomes de chrome. Dans ces multicouches, et pour certaines épaisseurs de chrome, en absence du champ magnétique, les couches de fer et de chrome sont en état antiparallèle. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Ainsi, la résistance de multicouches est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignés et importante lorsqu'ils sont antiparallèles. De ce fait, une meilleure conduction, à travers les couches ferromagnétiques, est obtenue par les électrons d'une direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire (**figure I.8.C**). Quand le moment magnétique de toutes les couches est parallèle, la moitié des électrons sont de spin majoritaire dans toutes les couches magnétiques ce qui induit un effet de court-circuit par un canal de conduction de faible résistance électrique. Inversement, dans la configuration antiparallèle, les électrons des deux directions de spin sont ralentis dans une couche

ferromagnétique sur deux, l'effet de court-circuit n'existe plus et la résistance est plus importante.

Les électrons de spin majoritaire ( $e^{up}$ ) passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), tandis que les électrons de spin minoritaire ( $e^{down}$ ) sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée. La magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. [22-24]

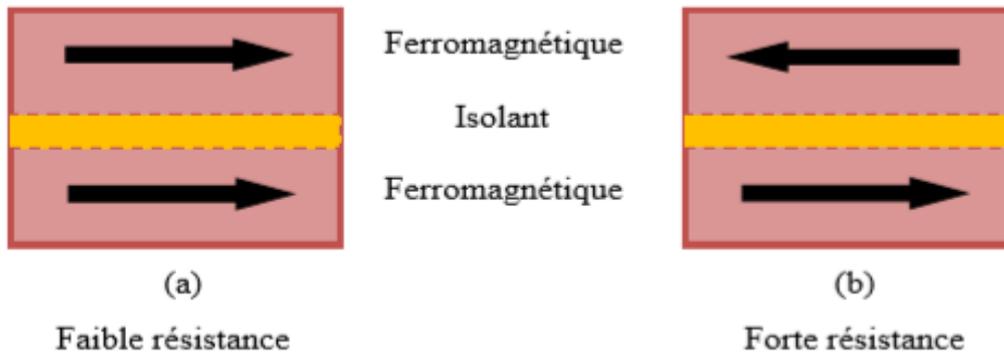
### I.3.3 La magnétorésistance tunnel (TMR) :

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (TMR) s'observe dans des systèmes appelés jonctions tunnel magnétiques constitués de deux électrode ferromagnétiques séparées par une fine couche isolant (métal ferromagnétique / isolant / métal ferromagnétique), L'épaisseur de la couche isolante (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre.

La structure utilisée est celle d'une couche isolante comprise entre deux ferromagnétiques. Contrairement à l'aimantation de la première couche, la seconde n'est pas imposée. L'aimantation dans la première couche est prédéfinie et un champ externe permet de changer facilement la direction de l'aimantation de la seconde couche. Quand le courant traverse la première couche ferromagnétique, seuls les électrons dont le spin est orienté dans la direction de l'aimantation peuvent passer. Il en résulte un courant polarisé en spin, ou tous les spins des électrons ont le même sens. Deux cas sont alors à considérer : si la seconde couche possède une aimantation dans le même sens que la première, alors les électrons traversent l'isolant par effet tunnel quantique (**Figure I.9.a**). Dans le cas contraire, le courant tunnel est bloqué (**Figure I.9.b**). Quelques électrons pourtant parviennent à traverser la barrière, effet tunnel est réduit : le courant qui circule est faible.

Ces composés présentent alors une magnétorésistance à température ambiante trois fois supérieure à la GMR, proche à 70% associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100 kW), aussi proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels.

Il apparaît que la magnétorésistance tunnel dépend principalement de l'asymétrie de spin, mais également de la structure électronique de l'isolant et du caractère des liaisons électroniques à l'interface métal/isolant. [24-26]



**Figure. I.9 :** Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.

#### I.4. Les semi-conducteurs magnétique diluée :

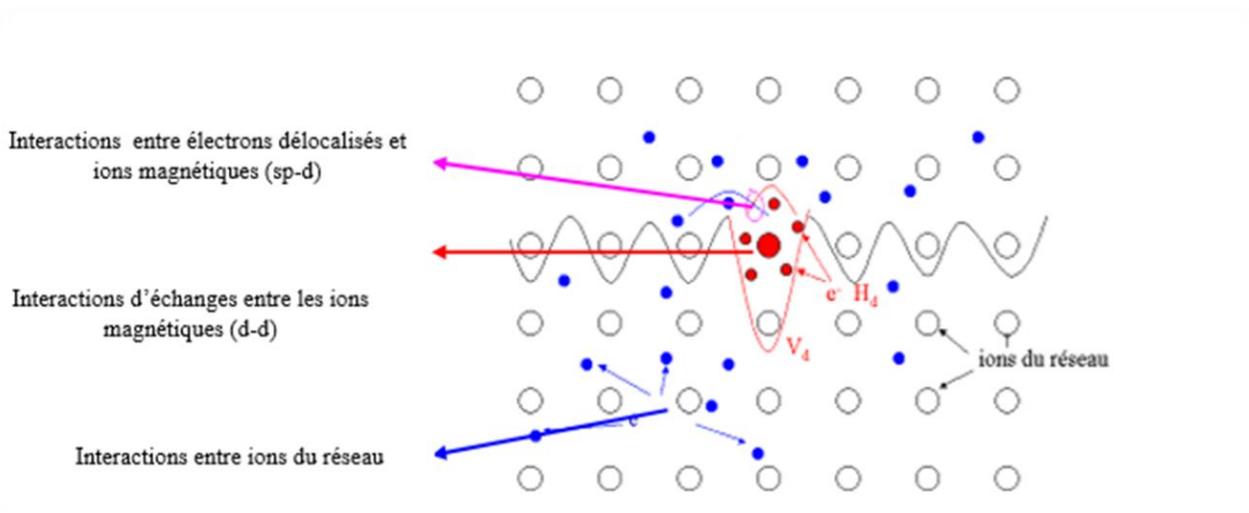
Les semi-conducteurs magnétiques dilués [DMS] (Diluted Magnetic semiconductors) forment une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui combinent les propriétés magnétique et semi-conductrice. Dans la littérature ancienne, ces DMS étaient souvent appelés semi-conducteurs semi-magnétiques [SMSC] [27] se sont des alliages obtenus à partir de semi-conducteurs non magnétiques traditionnels dopés par une impureté magnétique (Mn, Fe, Co), qui révèlent des nouvelles propriétés électroniques et magnétiques générées par les interactions d'échange des spins introduit dans les semi-conducteurs non magnétiques [28-32]. La dénomination « dilué » provient du fait que les composants de la partie magnétique du matériau sont dilués dans la partie semi-conductrice [33].

Dun point de vue magnétique, les DMS sont des matériaux magnétiques désordonnés, car les atomes magnétiques sont répartis de manière aléatoire dans le sous-réseau de cations du composé semi-conducteur [34]. Les DMS ont fait l'objet d'une attention toute récente, car ils permettent d'exploiter facilement les porteurs de charge dans les semi-conducteurs afin de produire des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques utiles pour les applications de la spintronique. Les semi-conducteurs magnétiques permettent de contrôler à la fois la charge électronique et les degrés de liberté de spin, ce qui le rends intéressants pour une large gamme d'applications, notamment les captures magnétiques, les dispositifs optiques, les dispositifs de stockage et de traitement de l'information [35].

##### I.4.1. Interaction d'échange dans le DMS :

On peut considérer les semi-conducteurs demi magnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (Fig. I.10) :

- ❖ Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (interactions sp-d) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique.
- ❖ Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS. [36]



**Figure I.10** : Les différentes interactions d'échanges entre porteurs de charge

**a)- Interaction d'échange s, p-d (Interactions entre porteurs localisés et délocalisés) :**

L'interaction d'échange **sp-d** est due au couplage entre les états d des impuretés localisés dopés des éléments de transition et les états délocalisés (**s**) des bandes de conduction ou les états (**p**) délocalisés des bandes de valence. Cette interaction est déterminée à partir de l'Hamiltonien de Heisenberg décrit par l'expression suivante : [37]

$$\mathbf{H}_{sp-d} = \sum_{\mathbf{R}_i} \mathbf{J}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \mathbf{S}_i \mathbf{s} \quad (\text{I.1})$$

Où  $\mathbf{S}_i$  représente le spin d'impureté magnétique, qui est situé à la position  $(\mathbf{R}_i)$ ,  $\mathbf{s}$  est le spin du porteur délocalisé situé en position  $(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{J}$  est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons de l'impureté magnétique.

En utilisant l'approximation du champ moyen, on peut remplacer l'opérateur de spin  $\mathbf{S}_i$  par sa moyenne thermodynamique  $\langle \mathbf{S} \rangle$ . Les ions magnétiques étant répartis aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé. Pour franchir cette situation, il est alors nécessaire d'utiliser une autre approximation qui est celle du cristal virtuel. Ceci consiste à remplacer la somme sur les sites magnétiques par une moyenne

sur tous les sites cationiques multipliée par la concentration  $x$  des impuretés magnétiques.

Par conséquent l'Hamiltonien devient :

$$H_{sp-d} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle s \quad (I.2)$$

On peut alors exprimer l'interaction entre les porteurs de la bande de valence ou les porteurs de la bande de conduction et les électrons  $d$  localisés par l'hamiltonien d'échange :  $H_{p-d} = -x N_0 \beta \langle S \rangle S$  (I.3)

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

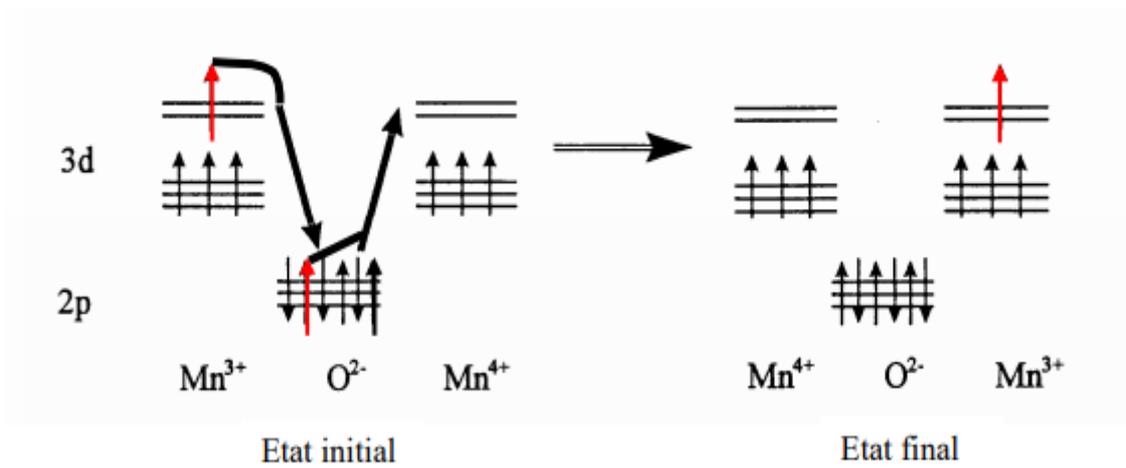
Où ( $x$ ) est la concentration de l'ion magnétique de transition,  $\langle S \rangle$  et  $s$  représentent les spins des porteurs localisés et délocalisés parallèles au champ magnétique, Les constantes d'échange  $s-d$  et  $p-d$ , notées  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement positives (interaction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

#### b)- Double échange :

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [38] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme et il a été observé par Jonker et van Santen [39] dans les manganites de structure pérovskite  $La_{1-x}D_xMnO_3$  (où  $D$  est un cation alcalino-terreux divalent).

Ce modèle fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents  $Mn^{+3}$  (avec quatre électrons  $3d$ ) et  $Mn^{+4}$  (avec trois électrons  $3d$ ), séparés par une distance trop grande pour laquelle l'échange direct (cation-cation) est nul. Les ions magnétiques, dans différents états de charge, se couplent entre eux par le saut virtuel d'un électron de l'un à l'autre si les moments magnétiques sont alignés parallèlement. **Figure I.11**

Dans les DMSs, le même phénomène peut se produire par le saut des électrons  $3d$  entre les orbitales  $3d$  voisins, partiellement occupées, si les deux ions ont des moments magnétiques parallèles. Le couplage indirect est régulé par les atomes d'oxygène entre voisins ionique  $Mn^{+3}$  et  $Mn^{+4}$ , mais se distingue du super-échange par l'implication de porteurs de charge libres.



**Figure I.11** : Représentation schématique du mécanisme de double échange. La flèche rouge représente le spin échangé entre  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  via l'anion  $\text{O}^{2-}$

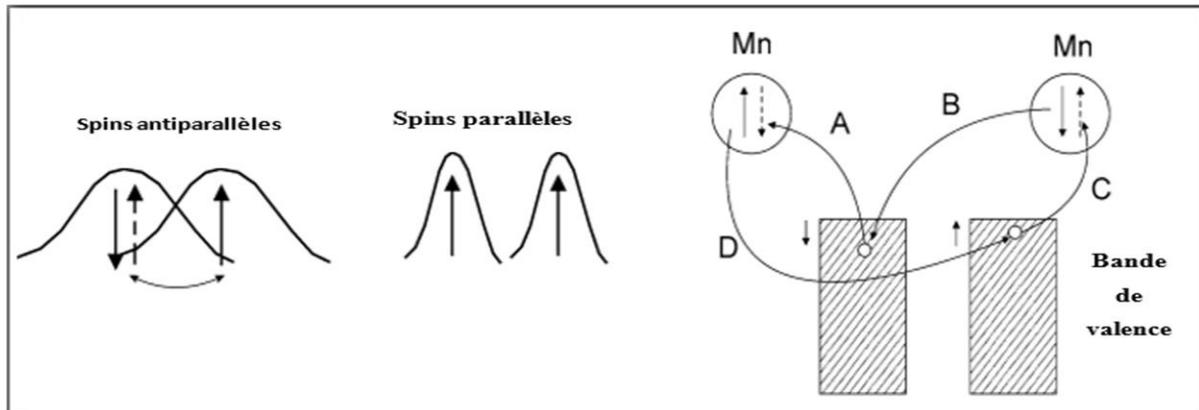
### c)- Super échange :

L'interaction d'échange magnétique dans les DMS de type  $\text{A}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}$  entre les états d-d des spins des ions magnétiques (par exemple les ions de manganèse Mn) a également une grande importance. Cette interaction appelée super échange est décrite par l'Hamiltonian d'Heisenberg [40]

$$\hat{H} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (\text{I.5})$$

Où  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  sont les opérateurs de spin du  $i$ -ème et  $j$ -ème ion magnétique respectivement. Les constantes d'échange  $J_{ij}$  s'atténuent rapidement avec la distance et sont principalement antiferromagnétiques [41].

Le cas le plus évident de l'échange indirect se produit à cause de l'interaction d'échange sp-d, où les électrons de la bande de valence seront attirés ou repoussés par les ions magnétiques adjacents, selon la contribution de l'orientation des spins itinérants et localisés. Cela est expliqué par un arrangement spatial des spin-down et spin-up des électrons de la bande de valence, l'énergie totale du système atteignant un minimum pour un arrangement antiferromagnétique des spins voisins localisés [42-44], comme indiqué sur la Figure I.12



**Figure I.12** Interaction super échange.

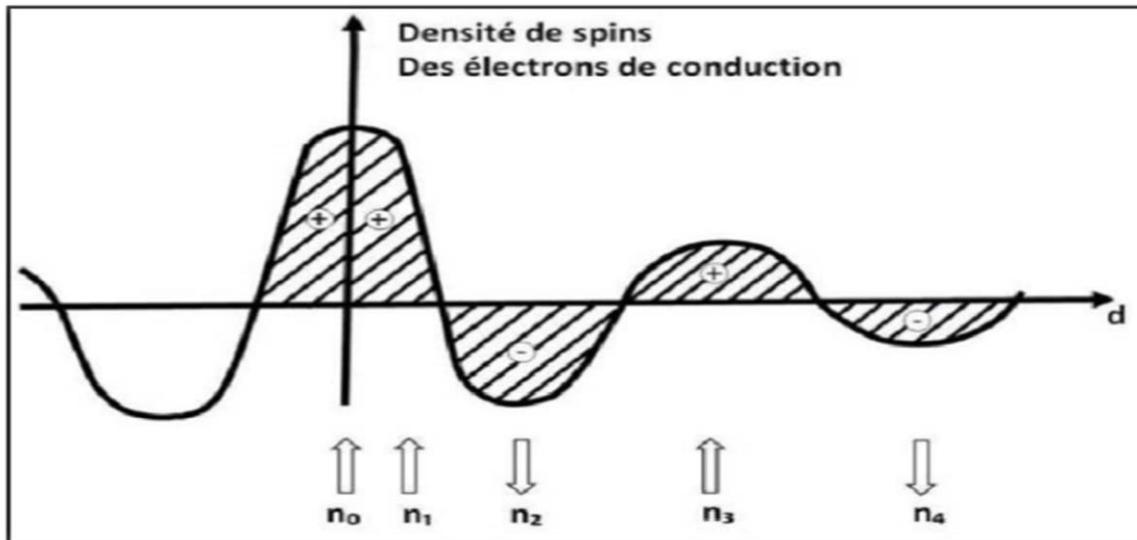
**À Gauche :** Fonction d'onde pour les deux arrangements de spins Antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour l'arrangement Antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique.

**À droite :** Évolution de quatre ordre permettant d'un échange de spin entre deux atomes de Mn via la création fictive de deux trous dans la bande de valence. Les flèches pleines et pointillées représentent les spins dans l'état initial et final, respectivement [43,44]

Le super-échange est généralement antiferromagnétique tandis que le double échange est ferromagnétique.

#### d)- Les interactions RKKY :

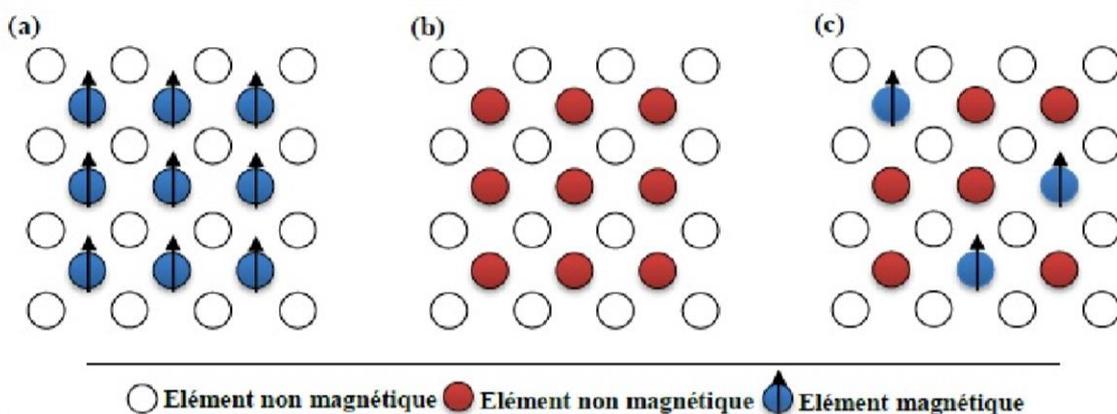
L'interaction de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) a été introduite pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. C'est une interaction d'échange indirecte entre les électrons de conduction et les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares [45]. Dans ce modèle, le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante. La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique/antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique, Donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches selon l'épaisseur de la couche non-magnétique. [46,47]



**Figure I.13 :** 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

#### I.4.2. Classification des semi-conducteurs magnétique dilués :

Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes, à savoir : les semi-conducteurs ou les éléments magnétiques forment un réseau périodique et les semi-conducteurs magnétiques dilués ou les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire (voir figure I.14)



**Figure I.14 :** les trois types de semi-conducteurs. [48]

(a) : un semi-conducteur magnétique, dans lequel un réseau périodique d'éléments magnétiques est présent.

(b) : un semi-conducteur non magnétique, qui ne contient pas un élément magnétiques.

**(c) un semi-conducteur magnétique dilué, un alliage entre un semi-conducteur non magnétique et un élément magnétique**

#### **I.4.3 Les différents types de DMS :**

Les DMS sont classés en différents groupes selon le comportement de leur bande interdite et sur la base de leurs interactions électroniques, tels que les DMS à base de semi-conducteur de type **III-V, IV, IV-VI et II-VI**

##### **a)- Les DMS à base de semi-conducteurs III-V :**

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Ces composés sont stables dans la structure zinc-blende, et parfois se cristallisent dans la structure wurtzite. Les semi-conducteurs III-V présentent une grande importance en raison de leurs applications dans divers appareils électro-optiques et de leurs propriétés : [49]

- Ils possèdent une conductivité thermique élevée.
- Leur point de fusion est élevé.
- Ils ont une bande interdite directe.

Les DMS à base de semi-conducteurs de type III-V sont adaptés mieux aux applications électroniques que les semi-conducteurs II-VI, car ils possèdent une meilleure contrôlabilité des propriétés de transport électrique. Cette caractéristique a incité les scientifiques à étudier les DMS basés sur le groupe III-V [50]. En 1989, le groupe d'H. Ohno a reporté l'existence d'une phase homogène dans le  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [51], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous dans les composés  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  de type p [52]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semi-conducteurs III-V dopés Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet, depuis 1996 [53], de nombreuses publications expérimentales et théoriques.

Dans les DMS III-V composés de manganèse, les ions magnétiques divalents  $\text{Mn}^{2+}$  sont accepteurs. Le couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs, domine. Le caractère magnétique et le dopage sont totalement liés, ce qui est un inconvénient de taille pour l'étude et la compréhension de ces systèmes.

**b)- Les DMS à base de semi-conducteurs IV :**

Il est constitué d'un seul élément tels que les semi-conducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple ; silicium (Si) et de germanium (Ge). C'est un semi-conducteur pur sans défaut de structure.

Les semi-conducteurs IV (Si, Ge) ont été les derniers à investir le champ d'étude des semi-conducteurs magnétiques dilués. La compatibilité avec la technologie à base silicium on en fait des candidats privilégiés pour leur abondance et coûts d'exploitation bas. Leur sous-représentations dans le monde des DMS tient probablement aux difficultés à y étudier la polarisation en spin des porteurs par des moyens optiques à cause des gaps indirects du silicium et du germanium. De plus, l'utilisation des semi-conducteurs IV a généralement pour conséquence la formation de composés métalliques (siliciures, germaniures).

Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques dans ces matériaux. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [54] ou Cr [55] ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [56]

**c)- Les DMS à base de semi-conducteurs IV-VI :**

Les DMS à base de semi-conducteurs de type IV-VI constituent une classe de nouveaux matériaux qui montrent des propriétés très intéressantes et uniques. Pour des concentrations pas trop élevées d'ions magnétiques, ces composés ont des bandes interdites étroites directes au point de haute symétrie de la zone de Brillouin [57]. Les propriétés magnétiques des composés IV-VI sont déterminées par des interactions antiferromagnétiques plus faibles que celles des matériaux II-VI à gap étroit [58, 59].

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 télécommunications, etc. [60-63].

**d)- Les DMS à base de semi-conducteurs II-VI :**

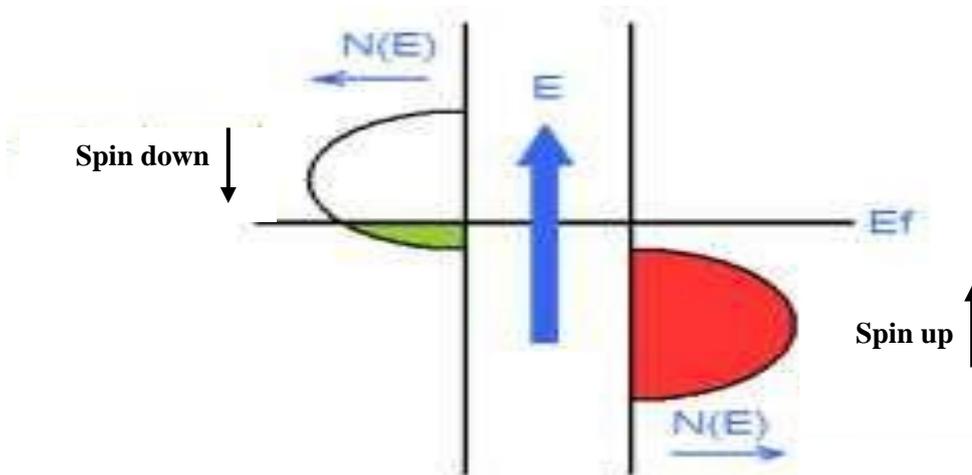
Les DMS II-VI, essentiellement tellurure et sélénure, dopés au manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80. Les propriétés magnétiques de ces DMS II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétique incorporé [64].

#### I.4.4 les semi-conducteurs Demi-métalliques ferromagnétiques :

Dans les années 1980 de Groot et al [65] sont les premiers qui ont postulé l'existence de ce nouveau type de matériau, un demi-métal. Par définition, de tels matériaux ont le niveau de Fermi à l'intérieur de l'intervalle d'énergie de la densité d'états pour une orientation de spin mais possèdent caractère métallique pour l'autre orientation de spin, cela signifie que une polarisation entre les spins se produise au niveau de Fermi. Cette polarisation (P) peut être Définie comme suit :

$$p = \frac{N_{EF}^{\uparrow} + N_{EF}^{\downarrow}}{N_{EF}^{\uparrow} - N_{EF}^{\downarrow}} \quad (\text{I.6})$$

Depuis son introduction par de Groot et ses collègues, la notion de demi-métallique ferromagnétisme a suscité un grand intérêt. Le demi- métallique ferromagnétisme idéale n'a qu'une seule direction de spin pour la conduction : la structure de bande à spin polarisé présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre présente un gap au niveau de Fermi. En raison du gap pour un sens de spin, théoriquement la densité d'états à une polarisation en spin égale à 100 % au niveau de Fermi. Ce gap est observé pour la densité d'états dans une direction des spins au niveau de Fermi, par exemple les spins majoritaires, de sorte que  $N_{EF}^{\uparrow} = 1$ , mais dans l'autre direction des spins minoritaires  $N_{EF}^{\downarrow} = 0$  (figure I.15). Cela provoque également une polarisation en spin égale à 100%.



**Figure I.15** : schéma d'un matériau demi-métallique ferromagnétique.

**Référence :**

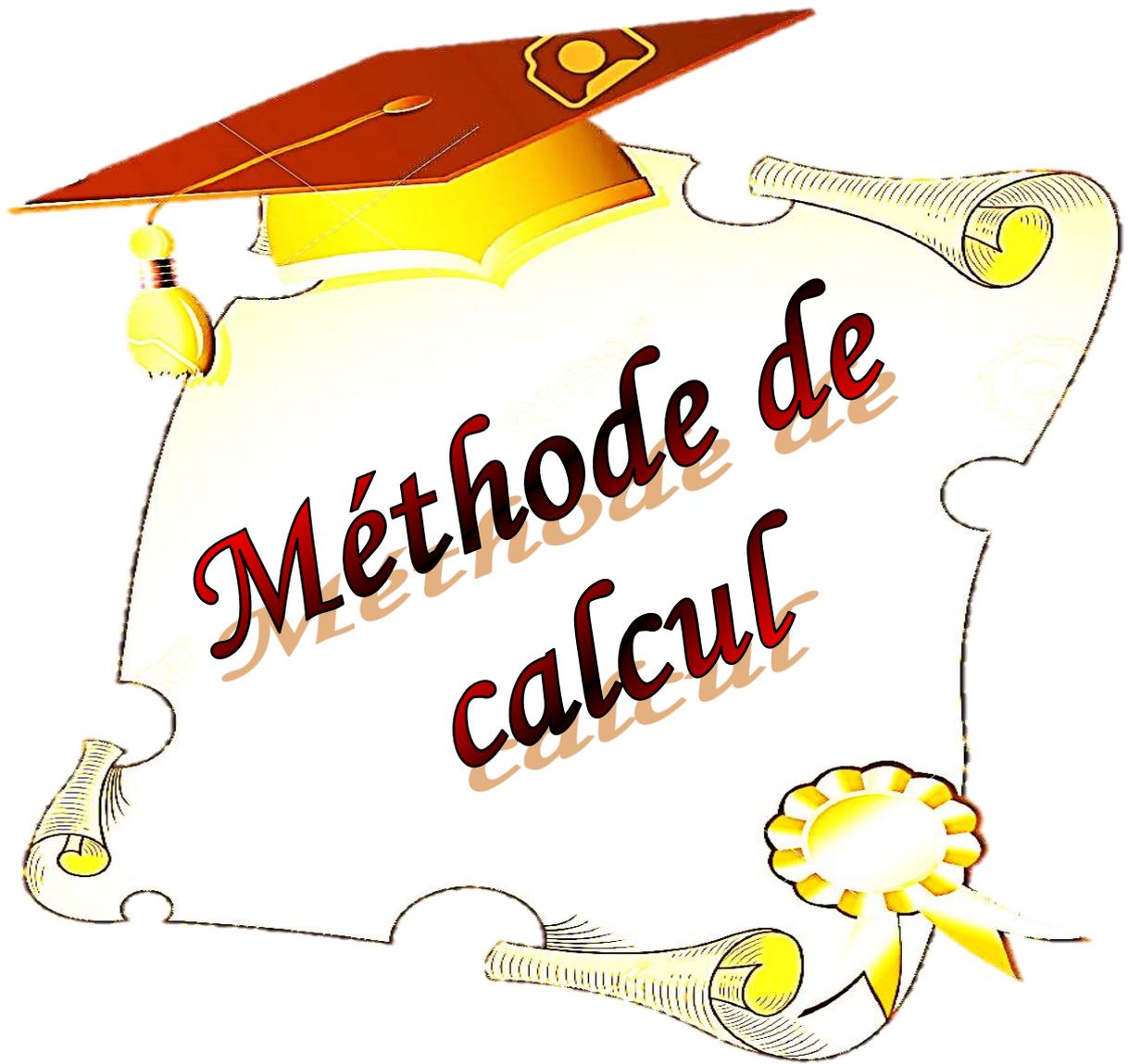
- [1] Noël Servagent, physique des semi-conducteurs : fondamentaux capteurs à semi-Conducteurs et application, Ecole des Mines de Nates
- [2] G.Binash. 'Early history of the physic and chemistry of semiconductors \_ from doubts to fact in a hundred years', Eur.J.Phys, vol.10, no, 4, pp.254-263, 1989.
- [3] <http://openclassrooms.com/courses/I-electronique-de-zéro/introduction-aux-semi-conducteur> .
- [4] N Fang, D XI, J XU, M Ambati, W Srituravanich, et al. Letters, doi: 10.1038/nmat 1644 April (2006)
- [5] Onodera, K., Kimura, M., Masumoto, T.:Electron.Lett, 30(23), 1954-1955(1994)
- [6] Frank Tinjoux, "M'ecanismes de formation des boites quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et 'étude de leurs propriétés optiques", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2003).
- [7] O. Bahi, mémoire de Master Académique, Université Kasdi-Merbah, Ouargla(2014).
- [8] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composant électroniques, édition Dunod Paris (2009).
- [9] .Baranski, V.Klotehkov, I.Potykeritch,« électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).
- [10] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [11] S. Boucenna, mémoire de Magister, Université Farhat Abbas-Setif (2010).
- [12] A.S. Povarenkyh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [13] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [14] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/barium>
- [15] [https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-périodique/élément-chimique-baryum](https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/élément-chimique-baryum).
- [16] Lavoisier A. (1789). Traité élémentaire de chimie, 1864, p. 48.
- [17] Caractéristiques physiques et chimiques du manganèse. (A.Dessart, J.Jodohne et J.Paul; 1979)
- [18] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys 76 (2004) 323.
- [19] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, and D. R. Wilhoit, Magneto transport properties of magnetically soft spin-valve structures (invited), 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, 69 (1991), pp 4774\_477

- [20] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet A. Friedrich, J. Chazelas, « Giant magnétorésistance of (001) fe/(001) Cr magnetic superlattices». Phys. Rev. Lett. 61 21 (1988), 2472-2475.
- [21] Djamal, M.N., Ramli. Procedia Engineering 32, 60-68 (2012)
- [22] B. Dieny et al. Phys. Rev. B 43 (1991) 1297
- [23] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett. 77, 3809 (2000).
- [24] Sébastien Bandiera. « Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement ». Thèse de doctorat. Université de grenoble (2006).
- [25] M. Jullière, Physics Letters A 54 (1975) 225
- [26] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 74 (16) (1995) 3273.
- [27] Galazka, R.R.: Inst.phys.Conf.Ser.43, 133(1979)
- [28] Ohno,H.,Manekata,H.,penny,T.,von Molnar,S.,Chang,L. L.: Phys.Rev.Lett.,68(17), 2664-2667 (1992)
- [29] Ohni, H., Shen, A., Matsukura, F., et al. Appl Phys Lett, 69 :363-5(1996)
- [30] MacDonald, A.H., Schiffer, P., Samarth, N.: Nat.Mater; 4:195-202 (2005)
- [31] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, E.D. Science 287,287(5455), 1019- 1022 (2000)
- [32] Dietl, T. Nat.Mater. 9(12), 965-974 (2010)
- [33] François Dagognet, Tableaux et langages de la chimie : Essai sur la représentation, Champ Vallon, 2002, 210 p
- [34] Galazka, R. R.: Semiconductor Materials: Diluted Magnetic Semiconductors. Encyclopedia of Modern Optics, 352-357 (2005)
- [35] Mahmoud, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Hassan, M., Noor, N.A. J. Alloys Compd 688,899 (2016)
- [36] Gaj, J.A., Kossut, J.: Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. [Eds.]. (2010)
- [37] Bastard, G., Rigaux, C., Guldner, Y., Mycielski, J., Mycielski, A. : J. Phys. 39(1), 87-98 (1978)
- [38] C. Zener, Phys. Rev. 81 (3) (1951) 440.
- [39] G. H. Jonker et J. H. van Santen. Physica, 16:337, 1950
- [40] Kossut, J.: Phys. Stat. Sol. (b) 72, 359 (1975)
- [41] Averous, M., Balkanski, M.: Semimagnetic Semiconductors and

- Diluted Magnetic Semiconductors. (Eds.). (1991)
- [42] Dietl, T., Haury, A., Merle d'Aubigné, Y.: Phys. Rev. B, 55(6), R3347–R3350 (1997)
- [43] Cibert, J., Scalbert, D.: Diluted Magnetic Semiconductors: Basic and Optical Properties - Spin Physics in Semiconductors, Springer, (2008)
- [44] Larson, B.E., Ehrenreich, H.: J. Appl. Phys. 67, 5084 (1990)
- [45] M.A. Ruderman, C. Kittle, Phys. Rev. 96 (1954) 99.
- [46] P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1602
- [47] K. Sato, H. Katayama – Yoshida, Physica E 10 1100 10, 251(2001)
- [48] Ohno, H.: Science, 281,951-956 (1998)
- [49] P. Bhattacharya (Ed.), Properties of III-V quantum wells and superlattices, INSPEC, Stevenage, (1996)
- [50] Sato, K.: Crystal growth and characterization of magnetic Semiconductors. Advances in Crystal Growth Research, 303–319 (2001)
- [51] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). "Diluted magnetic III-V semiconductors".
- [52] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett., 68, p. 2664, (1992). "Magneto transport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors".
- [53] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, Appl. Phys. Lett., 69, p. 363, (1996). "(Ga, Mn)As: "A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs
- [54] Y.J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, 047204, (2003)
- [55] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, C. Li, S. Erwin, R. Goswami, and B. Jonker, Appl. Phys. Lett. (2003)
- [56] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, S. N. G. Chu, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. G. Wilson, J. M. Zavada, and Y. D. Park, J. Vac. Sci. Technol. A, 20, p. 579, (2002)
- [57] Averous, M., Balkanski, M.: Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors. (Eds.). (1991)
- [58] Anderson, J. R., Górska, M.: Solid State Comm., 52(6), 601–605 (1984)
- [59] Karczewski, G., von Ortenberg, M., Wilamowski, Z., Dobrowolski, W., Niewodniczańska-Zawadzka, J: Solid State Comm., 55(3), 249–252

(1985).

- [60] A. Marcela, N. Danu, A. Recnik, J. Durisin, P. Balaz, M. Fabian, J. Kovac, A. Satka, Chem. Pap. 63 562–567. (2009).
- [61] Rosangliana Lalmuanpuia, R.K. Thapa, Sci. Vis. 10 143–147. (2010).
- [62] S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel, Phys. Solid State 51 2375–2383. (2009).
- [63] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P.R.C. Kent, Phys. Rev. B 80 024304– 024312. (2009)
- [64] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D’aubigne and S. Tatarenko, Phys, Rev.Lett., 79, p. 511, (1997)
- [65] R. A. de Groot and F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983)



## La théorie de la fonctionnelle de la densité :

### II.1-Introduction :

La méthode ab-initio est devenue aujourd'hui un utile puissant pour prédire les propriétés des systèmes plus complexes.

La compréhension des différentes propriétés physique et chimie consiste à étudier le système d'électron et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. La résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile [1,2] :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.1})$$

Ou  $\hat{H}$  : hamiltonien du système.

$\Psi$  : Fonction d'onde du système.

$E$  : Energie totale du système.

Les variables  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$  sont les vecteurs positions des d'électrons et des noyaux respectivement.

En générale un système de M électron et N noyaux, peut être étudié sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le système.

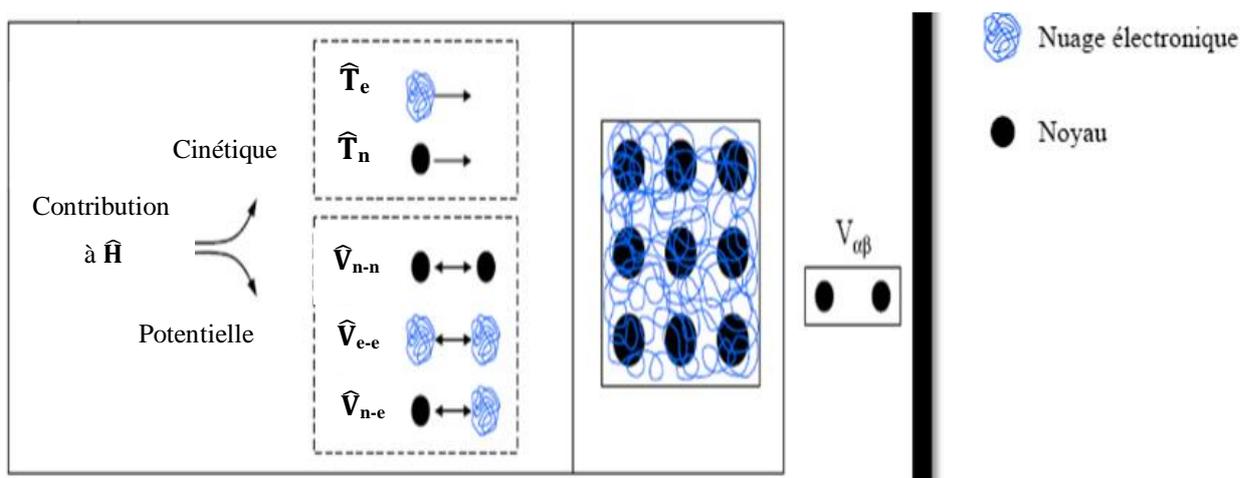


Figure II.1 : Représentation schématique de hamiltonien.

Dans la figure II.1. Le système étudié est un réseau carré constitué de  $N = 9$  noyaux (sphères noires) et de  $M$  électrons (filaments entrelacés). Les  $M$  électrons sont représentés par un filament car ils sont indiscernables.

Donc l'hamiltonien consiste que l'opérateur  $\hat{H}$  se décompose en deux contributions, cinétiques et potentielles. La partie cinétique est constituée de deux termes, énergie cinétique pour les électrons  $T_{el}$  et  $T_{noy}$  pour les noyaux. Au niveau des contributions de l'énergie potentielle, on a interaction électrostatique attractive entre électrons et les noyaux ( $V_{noy-el}$ ) alors que les interactions électrostatique entre noyaux ( $V_{noy-noy}$ ) et entre électrons ( $V_{el-el}$ ) sont répulsives [3]. Donc :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II.2})$$

Tel que :

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

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

Avec  $m$  est la masse d'électron et  $M$  est la masse de noyau.

$$\hat{V} = \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Tel que :

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

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

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

Avec :  $e$  la charge d'électron,  $\vec{r}_i, \vec{r}_j$  définissent les positions d'électron  $i$  et  $j$  respectivement.

$\vec{R}_i, \vec{R}_j$  : Vecteur position des noyaux  $k$  et  $i$  respectivement.

Donc hamiltonien Totale pourra être présenté sous la forme [4,5] :

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

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, rendant la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, donc Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à  $N$  corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?

Lorsque la mécanique quantique ne dépose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre des particules et pour trouver une solution on doit faire des approximations. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivi par approximation de Hartee–Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

## II.2 Approximation de Born Oppenheimer :

Born et Oppenheimer [6] ont pris en compte que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons. Ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux, dans ce contexte les noyaux peuvent être considérés comme immobiles, alors leur énergie cinétique  $T_n$  peut être négligée et leur énergie potentielle répulsive  $V_{n-n}$  devient une constante. Autrement dit, les mouvements nucléaire et électronique sont séparés et il n'y a pas d'échange énergétique entre les électrons et les noyaux.

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

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

Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathbf{E}_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Où  $\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  est la fonction d'onde électronique,  $H_e$  est l'hamiltonien électronique, avec :

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

Le problème est maintenant purement électronique et négliger la variation du réseau ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

## II.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation DOUGLAS HARTREE a été aperçue en 1928, il est basé sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système [7] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III.7})$$

Mais tant qu'un électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être symétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut en 1930 Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de même nombre quantique de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous forme déterminant de Slater [8,9] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Parce qu'elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques.

Une méthode plus moderne et certainement plus puissante, qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), existe pour surmonter ce problème

#### II.4. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la densité DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. [10]

Premièrement : Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

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

Deuxièmement : Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamentale, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

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

$\rho_0$  : La densité de l'état fondamental.

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

$$\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (\text{II.11})$$

Où  $\int \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$  représente l'interaction noyau-électron avec  $V_{\text{ext}}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.12})$$

La fonctionnelle  $\mathbf{F}[\rho]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $\mathbf{F}[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $\mathbf{F}[\rho]$ .

### II.5. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [11] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{ext}[\rho]$  sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

$T_0$  : est l'énergie cinétique du système sans interaction

$V_H$  : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

$V_{XC}$  : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$V_{ext}$  : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $V_{XC}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC} + V_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon |\phi_i\rangle, \quad i = 1 \dots N \quad (\text{II.14})$$

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

$$V_{XC} = \frac{\partial V_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.15})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupé

$$\rho(r) = \sum_{\text{occupé}} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations. (II.17), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes  $V_H + V_{XC} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

**II.6. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$  : c'est à dire que elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

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

ou  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange –corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

la LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.18})$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut-être constant, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celle de Wigner [12], ceperly et Adler [13] Perdew et Zunger [14], kohn et sham [11] Hedin et Lundqvist [15] et perdew et Wang [16].

**II.7. Approximation de la densité de spin locale (LSDA) :**

La généralisation de l'approximation de densité locale (LSDA) aux systèmes à spin polarisé est connue sous le nom d'approximation de densité de spin locale (LSDA) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \quad (\text{II.20})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(\mathbf{r})$ .

$\rho_\uparrow, \rho_\downarrow$  Sont les densités de charge d'électronique de spin up ( $\uparrow$ ) et de spin down ( $\downarrow$ ) respectivement.

**II.8. Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Dans plusieurs cas, la LDA à donner des résultats faible mais dans d'autre cas elle à présenter des contradictions avec des résultats expérimentaux, la plupart des corrections qui ont été introduit à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations local de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à

l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II.21})$$

où  $\epsilon[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [17], et Perdew et al (1996) [18]. Il existe plusieurs versions de GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [19] et Perdew [20].

### II.9. Résolution numérique des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

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

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.23})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham et  $S$  la matrice de recouvrement.

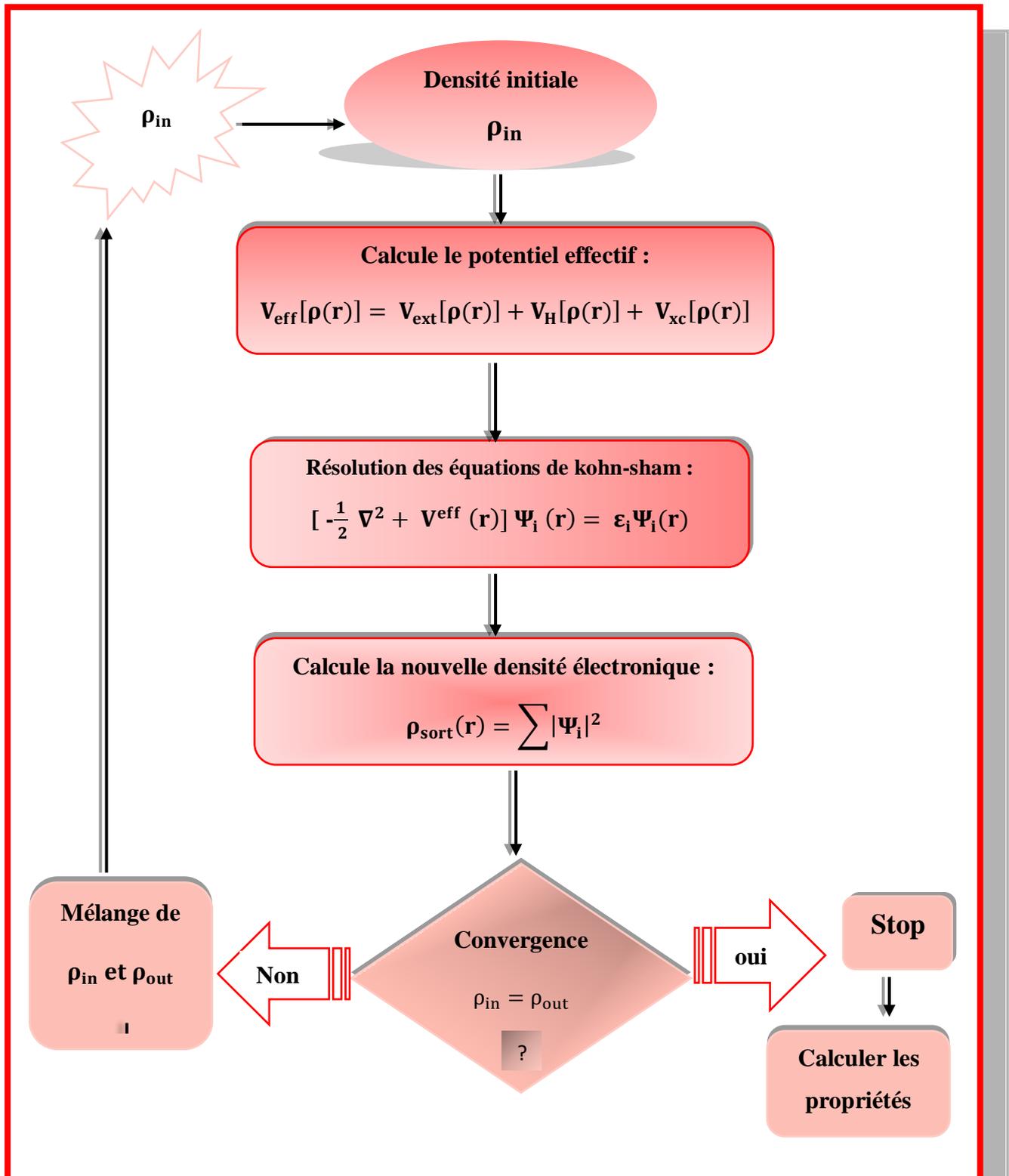
Ensuite la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.24})$$

où  $i$  représente la  $i$ ème itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. [21]

Figure II.2 : Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité



## II.10. la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

### II.10.1. Introduction :

En 1937, Slater [22] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [23], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.10.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) [24] introduite en 1937 par Slater dans son article [22] est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide. Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale par l'introduction de l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [25]. L'idée de cette approximation est que le cristal est divisé en deux régions, une région sphérique et une autre interstitielle (voir la figure II.3).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r < R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.
- Ondes planes dans la région interstitielle.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

$\varphi(r)$  : La fonction d'onde.

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

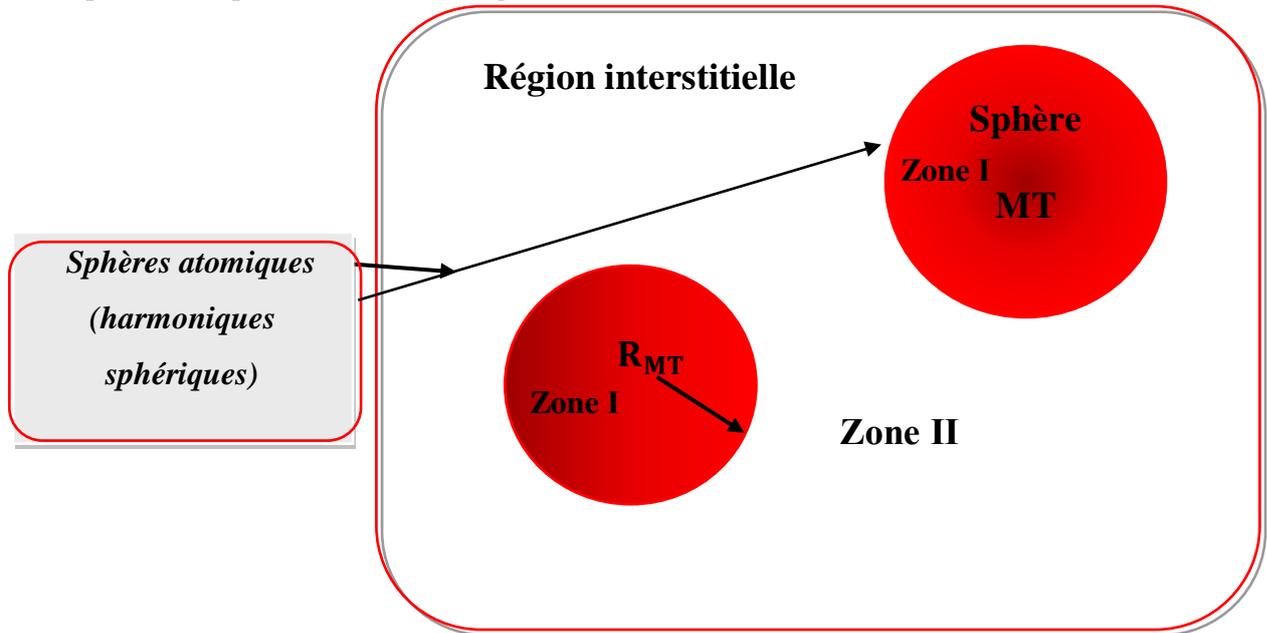
$A_{lm}$  : Coefficients de développement harmonique sphérique  $Y_{lm}$

$C_G$  : Coefficients de développement en ondes planes.

$U_l(r)$ : La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.27}),$$

$V(r)$  Représente le potentiel et  $E_1$  l'énergie de linéarisation.



**Figure.II.3** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [25].

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente (II.29), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [22]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.28})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_1$  est égale à la valeur propre  $E$ . 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. Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [26], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{2\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.29})$$

$J_l$ : Sont les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère,  $R$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, les paramètres d'énergie  $E_l$

sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW). Donc on peut écrit les solutions sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{j_l(|\vec{K}+\vec{G}|\vec{r})}{U_1(E,r)} U_1(E,r) Y_{lm} \dot{Y}_{lm}(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{II.30})$$

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$  Sont les coordonnées sphériques du vecteur  $|\vec{K} + \vec{G}|$ .

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie  $E_1$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_1$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La fonction  $U_1(\mathbf{r})$  qui apparaît dans l'équation (II.30) est dépendante, et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [23], ainsi que celui de Koelling et Abrman [27], ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie  $E_1$  fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance d'une méthode de structure de bande flexible.

Cette méthode est appelée la méthode LAPW. La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de structure électronique, surtout avec ses versions récents FP-LAPW et LAPW+lo comme nous allons le voir.

### II.10.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (IAPW) :

Dans la méthode FP-LAPW [28-31], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_1(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_1(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_1$  sont définies comme dans la méthode APW (II.29), et la fonction  $\dot{U}_1(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r \dot{U}_1(r) = r U_1(r) \quad (\text{II.31})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_1$  et  $\dot{U}_1$  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 :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_1(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_1(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$  [32] comme suite :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.33})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(E - E_l)^2$ ,  $(E - E_l)^4$ . respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $E_l$  est égale à nulle à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

#### II.10.4. La méthode FP-IAPW+LO

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [33] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_{lm}(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définie précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

**II/- Le code Wien2k :**

Le code WIEN2k développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et leurs collaborateurs [34], représente une application réussie de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), il est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.3) Le calcul se fait en trois étapes :

La première partie c'est L'initialisation consiste de déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier '.struct'. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes [35] :

**NN** : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère (sphère muffin-tin.)

**LSTART** : Génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

**SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

La deuxième partie est consacrée au calcul du cycle (SCF) illustré par la figure (II.4) [36], qui est composé de cinq programmes [37] :

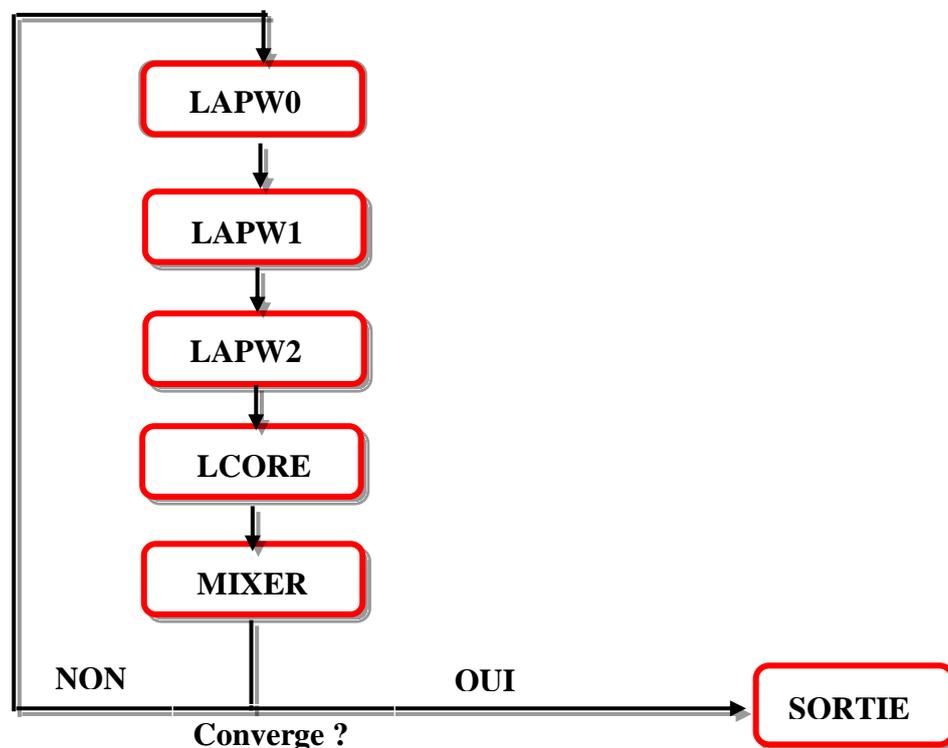


Figure II.4 : Le schéma du cycle SCF de WIEN2K

**LAPW0** : Génère le potentiel d'une densité de charge donné.

**LAPW1** : calcul les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

**LAPW2** : calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE** : calcul les états de cœur et les densités.

**MIXER** : mélange les densités générées par LAPW2 et CORE avec la densité l'itération antérieure pour produire une nouvelle densité de charge.

La troisième partie est de calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

**OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

**TETRA** : calcul la densité d'état totale et partielle.

**SPAGHETTI** : calcul la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

**OPTIC** : calcul les propriétés optiques.

**XSPEC** : calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

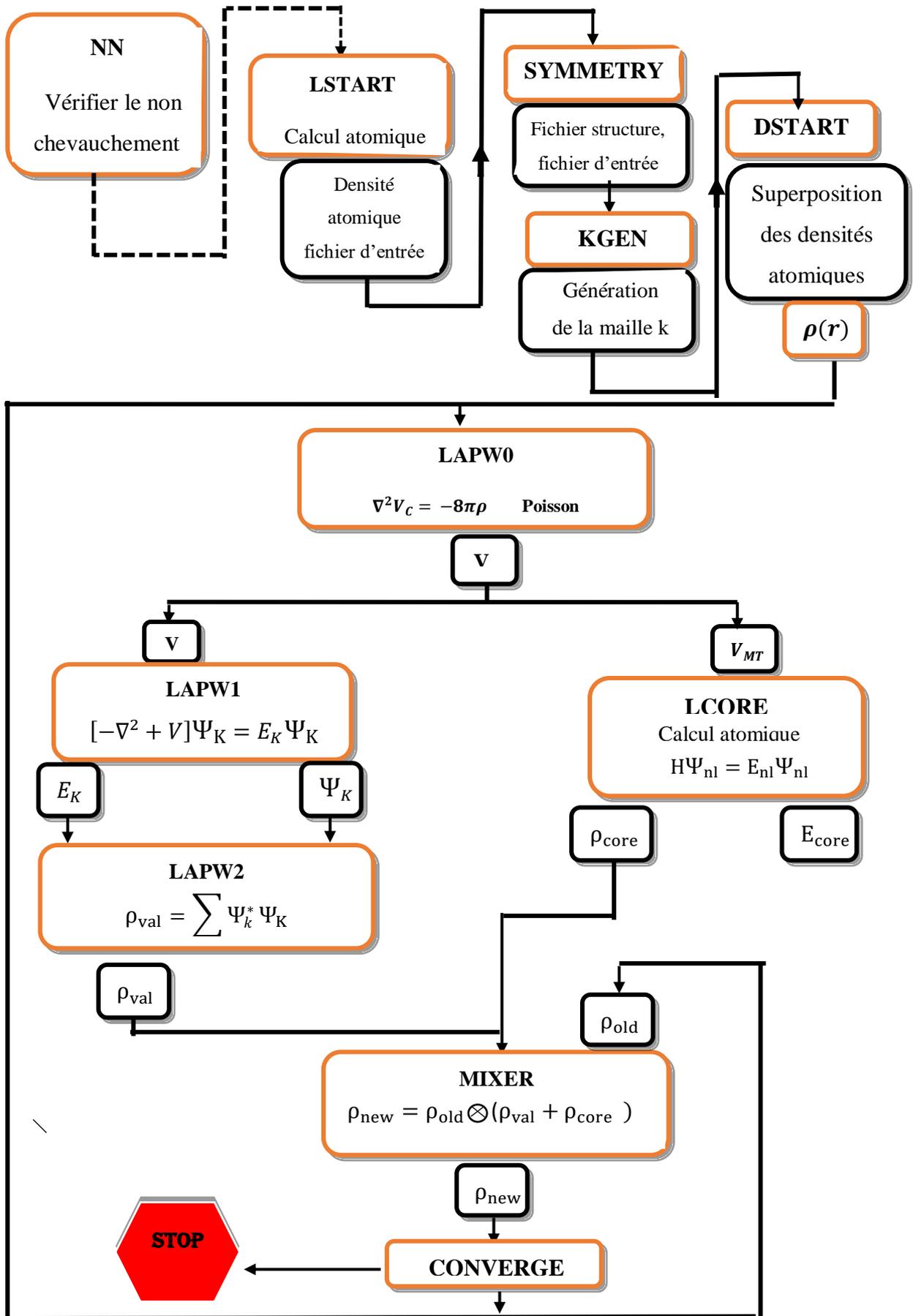


Figure II.5 : L'organigramme du code WIEN2k

## Références :

- [1] Robert Eisberg « quantum physics of atoms, molécules, solids, nuclei, and particles »; Macmillan Publishing Company; 1982.
- [2] D. Marx and J.Hutter, "Ab initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods " ; Cambridge University Press ; 2009.
- [3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000)
- [4] H. Matheiu, physique des semi-conducteurs et composants électronique, 4 ED, Masson (1998)
- [5] R. G. Parr and W.Yang. Density-functional of atoms and Molecules (Oxford) A.Messiah Quantique (Dunod, Paris, 1995)
- [6] Born, M., Oppenheimer, J. on the Quantum theory of molecules. Ann. d. Physik. 84,457- 484, (1927).
- [7] A, Szabo. N ,Ostlund, S. Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York.Dover Publishing. (1996).
- [8] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [9] J.c. Slater. Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] E. Winger, Phys.Rev. 46, 1001 (1934).
- [13] D.M Ceperly and B.J. Alder, Phys.Rev. Lett .45, 566 (1980)
- [14] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys .Rev .B23, 5048 (1981).
- [15] L.Hedin and B. Lundqvist, J. Phys .C4, 2064 (1971)
- [16] J.P.Perdew and Y .Wang, Phys. Rev B45, 13244(1992)
- [17] J.P. Perdew, J. A Chevary, S.H .Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pedreson, D .J.Singh and C.Fiolhais Phys. Rev ; B46, 6671 (1992)
- [18] J.P. Perdew, S.Burke and M.Ernzerhof, Phys.Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19] J.P. Perdew and. Y.Wang, Phys .Rev .B 33, 8800 (1986)
- [20] J.P. Perdew in 'Electronic structure of solids', Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [21] C. G. Broyden, Math. Comp. L9, 577 (1965).
- [22] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [23] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [24] D.Singh, Plane waves , pseudopotentiels and LAPW method (1994)
- [25] J.C.Slater, Advences in Quantum Chemistry 1,35 (1964)

- [26] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [27] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [28] D. J. Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [29] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26, 4571 (1982).
- [30] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).
- [31] A. Canning, W. Mannstadt , A.J. Freeman, Computer Physics Communications 130, 233–243 (2000).
- [32] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [33] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [34] K. Schwarz, P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
- [36] Shiwu Gao, Computer Physics Communications 153, 190–198 (2003)
- [37] Max Petersen, Frank Wagner, Lars Hufnagel, Matthias Scheffler, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Computer Physics Communications 126, 294– 309 (2000).



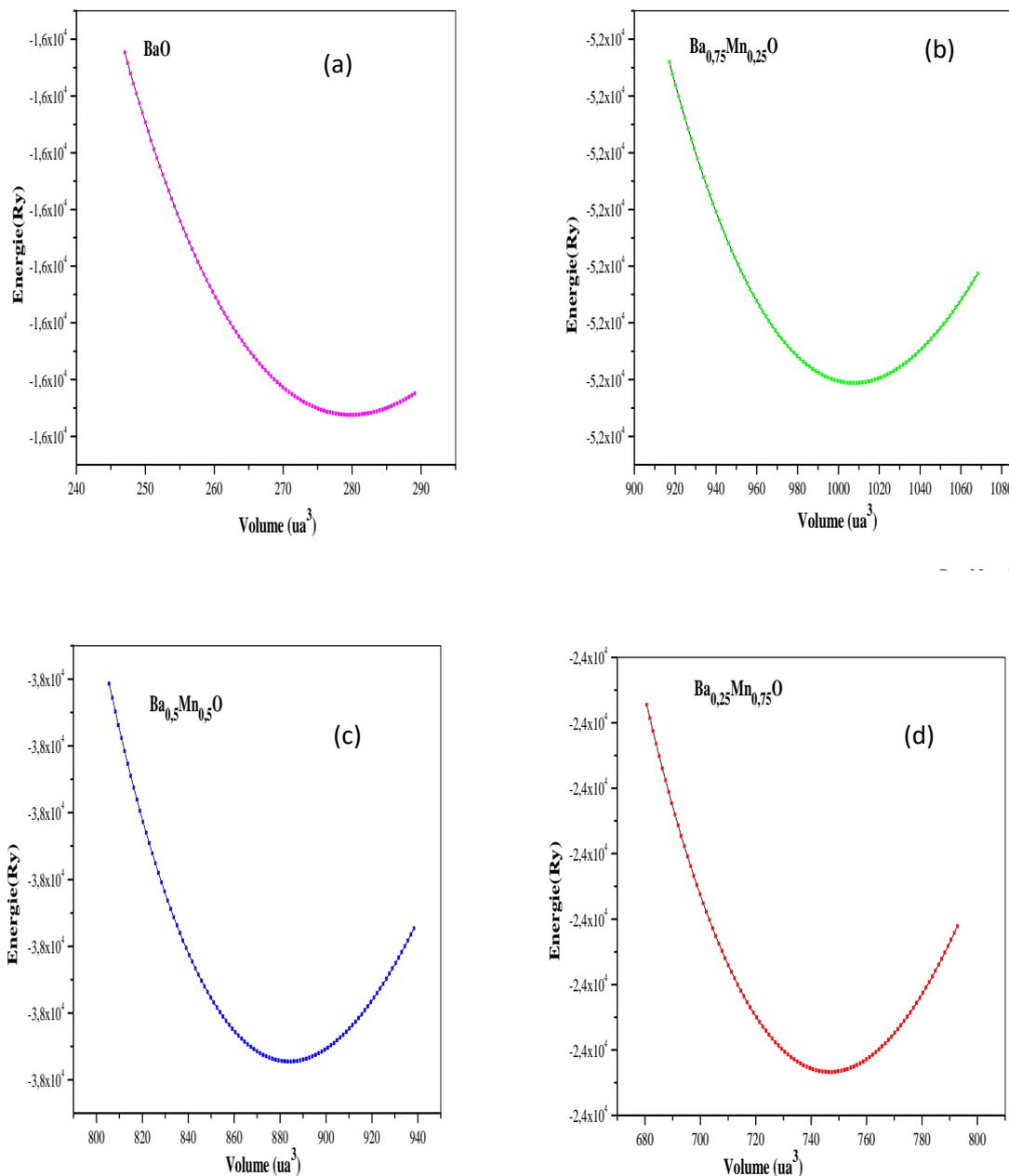
**RÉSULTATS ET  
DISCUSSIONS**

### III.1. Détail de calcul :

Les méthodes du premier principe qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [1,2] avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus l'orbitale local FP-LAPW +LO (full-potential linearized Augmentes Plane Wave plus local-orbital method) [3] introduit dans le code Wien2k [4] ou le potentielle d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA de Perdew-Burke-Ernzer PBE ont été utilisées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé oxyde de baryum BaO dopé au manganèse Mn ( $Ba_{1-x}Mn_xO$ ), à la concentration  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ .

Les moyens des rayons des sphères muffin-tin ont été choisis pour les atomes Ba, Mn et O à condition que ces sphères ne se chevauchent pas. Nous avons traité les états de baryum ( $^{56}Ba$ ) :  $[Xe] 6S^2$ , de l'oxygène ( $^{8}O$ ) :  $1S^2 2S^2 2p^4$  et de manganèse ( $^{25}Mn$ ) :  $[Ar] 3d^5 4S^2$  comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées. Nous avons effectué l'optimisation des paramètres structuraux des matériaux étudiés par la convergence de chaque calcul du cycle self-consistant qui nécessite la répétition du procédé d'itération jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

L'équation de Murnaghan [5] a été utilisée pour ajuster les courbes de l'énergie en fonction de volume afin de déterminer les propriétés structurales de nos composés BaO,  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$ , et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$ . La figure III.1 représente la variation de l'énergie avec le volume pour nos composés.



**Figure III.1 :** Variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaO et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . **(a)** BaO, **(b)**  $\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ , **(c)**  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  et **(d)**  $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ .

Nous avons calculé les constantes des réseaux à partir du minimum de ces courbes en utilisant la relation suivante :

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

Le module de compressibilité (B) est calculé par expression suivante :

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

Nous avons calculé la première dérivée de module de compressibilité (B') à partir de la relation suivante :

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

### III.2. Propriété structurale des composé BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O :

#### III.2.1. Présentations des structures :

Oxyde de baryum BaO est un composé qui appartient aux groupes chalcogéneure alcalino-terreux qui cristallisent dans la phase rock-Salt NaCl de groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m No 225 [6] ou l'atome Ba se situé au sommet de cube en position (0.0.0) et l'atome O au centre cube en position (0.5,0.5, 0.5).

Les composées Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O avec des concentrations **x=0.25** ,**0.5** et **0.75** sont réaliser par les substitutions d'un , deux et trois d'atome d'impuretés de manganèse (Mn) respectivement par les atomes de Ba dans un super cellule qui contient 8 atomes . Les super cellules obtenues sont : **Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O** et **Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O** respectivement pour les concentrations x=0.25 et x=0.75 ont des structures cubiques avec le groupe d'espace de Pm3m No 221, et la structure tétragonale de **Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O** pour x=0.5 avec group d'espace P4/mmm (139)

Les structures cristallines des quatre composés **BaO**, **Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O**, **Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O** et **Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O** Sont représentées sur la figure III.2.

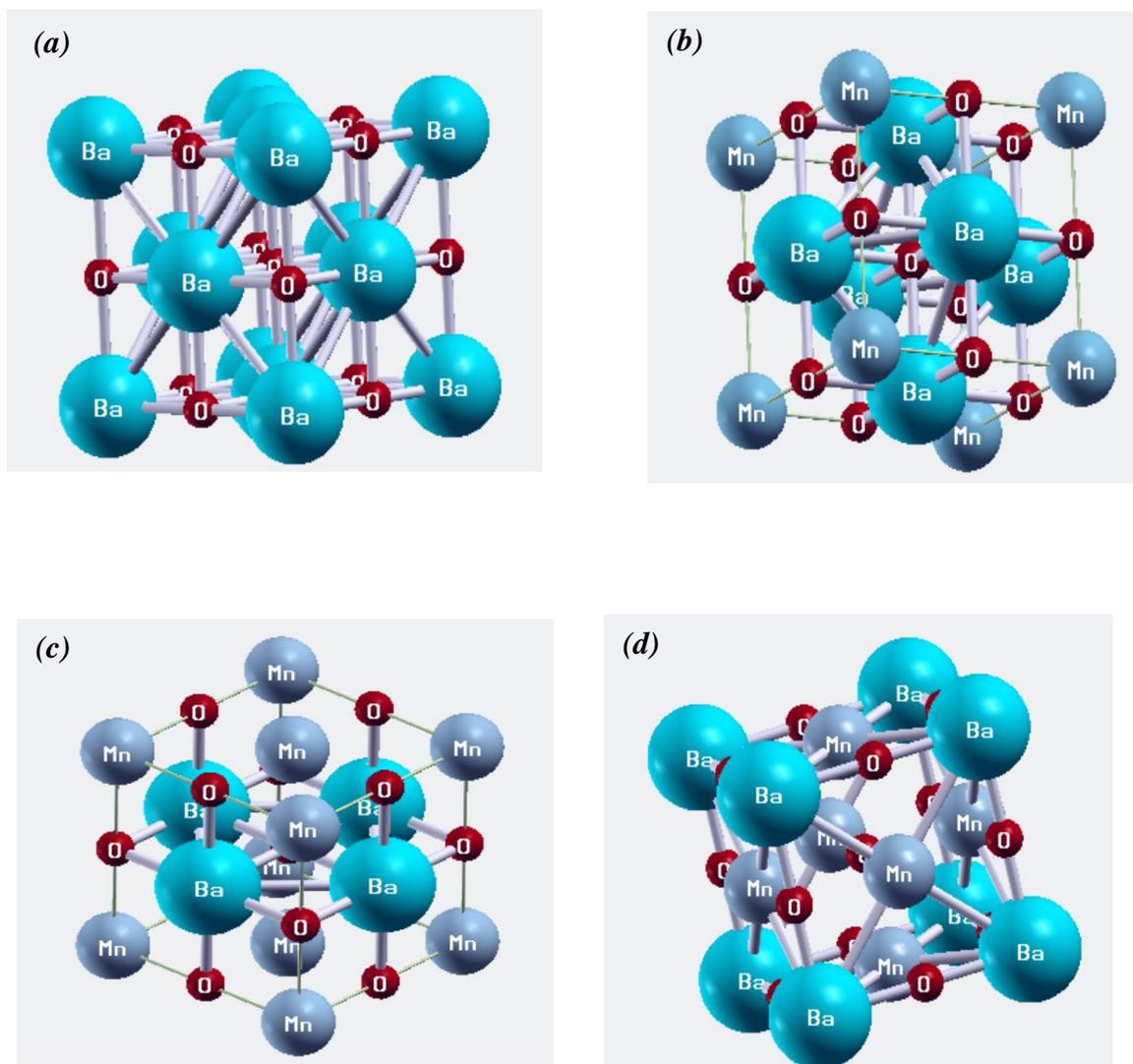


Figure III.2 : structure cristallines des composé BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O

(a) : BaO, (b) : Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O, (c) : Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O et (d) : Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O

### III.2.2. Paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux ( $a$ ), les modules de compressibilités ( $B$ ) et leurs premiers dérivés ( $B'$ ) de BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O aux différentes concentrations  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ , ainsi que d'autres calculs théorique [7,8] et expérimentale [9] sont présentés dans le tableau III.1.

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 BaO, Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O, Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O et Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O.

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	Méthode
Nos calculs				GGA-PBE
<b>BaO</b>	5.49	77.55	4.47	
<b>Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O</b>	5.30	86.72	4.32	
<b>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O</b>	5.087	99.3	5.094	
<b>Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O</b>	4.80	125.65	2.89	
<b>Autres calculs</b>				
<b>BaO</b>	5.478 [7]	82.36 [7]	4.21 [7]	LDA
	5.604 [8]	75 [8]	4.1 [8]	GGA-PBE
	5.539 [9]			Experimental

La constante de réseau de BaO calculée avec l'approche GGA-PBE est proche à la valeur expérimentale 5.539 Å [9], elle est meilleure que les calculs théoriques des références [7] et [8] trouvé respectivement par l'approximation de la densité locale (LDA) et par l'utilisation de même approximation GGA-PBE, en raison de la meilleure performances de potentielle GGA-PBE pour les propriétés structurales. Pour les structures dopé **Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O** nous avons constaté que le paramètre de réseaux diminue en fonction d'augmentation de la concentration  $x$  de l'impureté de manganèse Mn cette diminution de la constante de réseau due à la distorsion de cube lors de l'ajout de l'impureté. Par conséquent, le composé dopé **Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O** devient plus dur lorsque la concentration en manganèse augmente. Nous avons constaté qu'il n'existe pas de travaux expérimentaux et théoriques sur les paramètres structuraux des composés ternaires Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O afin de les comparés avec nos résultats.

### III.3. Propriétés électronique et demi métalliques des matériaux BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O

Dans cette section, nous avons utilisé les paramètres des réseaux calculés à l'équilibre pour déterminer les propriétés électroniques et magnétique de **Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O** en fonction de la concentration  $x$  de l'impureté de manganèse (Mn), pour caractériser les structures électroniques de nos matériaux nous avons tracé les structures de bandes et les densités d'états électroniques (DOS).

### III.3.1. Structure de bande :

Les structures de bandes des composés BaO et Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O aux concentrations x=0.25, 0.5 et 0.75 trouvés par l'approximation GGA-PBE sont montrés respectivement par les figure **III.3**, **III.4**, **III.5** et **III. 6**. La figure III.3 montre La relation de dispersion E(K) dans la première zone de Brillouin qui contient des points de hautes symétries, pour BaO on peut voir clairement que le caractère est semi-conducteur avec un gap directe (E<sup>XX</sup>)de l'ordre 1.17 eV Situé au point de haute symétrie X. car ce gap est situé sur le même axe de K entre le maximum de la bande de valence et minimum de la bande de conduction.

D'autre part, les figures **III.4**, **III.5** et **III.6** représente la structure de bande des composés Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O, Ba<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O et Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O, respectivement, révèlent un caractère demi-métallique résultant des natures métallique et semi-conductrices des bandes des spins majoritaires et des bandes des spins minoritaires respectivement. Ainsi des gaps demi-métallique ferromagnétiques direct ( $G_{HMF}$ ) et des gaps demi-métalliques ( $G_{HM}$ ) sont formés dans les bandes des spins minoritaires. Le gap demi-métallique ferromagnétique est défini comme la différence entre le maximum des bandes de valence (BV) et minimum de bandes de conduction (BC), par contre, l'écart HM ( $G_{HM}$ ) est un paramètre important pour déterminer les applications de DMS dans la spintroniques, qui est défini comme la valeur minimale entre l'énergie la plus basse de spin majoritaire (minoritaire) de la bandes de conduction par rapport au niveau de Fermi, et la valeurs absolues de l'énergie la plus élevée de la spin majoritaire (minoritaire) de la bandes de valence par rapport au niveau de Fermi [10, 11].

Les structures de bande polarisé en spin des composés **Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O** sont demi métalliques ferromagnétiques avec polarisation en spin de 100%. Cette polarisation (P) est définie comme suit :

$$p = \frac{N_{EF}^{\uparrow} - N_{EF}^{\downarrow}}{N_{EF}^{\uparrow} + N_{EF}^{\downarrow}} \quad (III.1)$$

Les valeurs de bande interdit direct E<sup>XX</sup> de BaO, les gaps DMF ( $G_{HFM}$ ) et gap DM ( $G_{HM}$ ) des spins minoritaires de composés Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O avec d'autres calculs théorique [6,12] et expérimentaux [13,14] sont représentés dans le tableau III.2.

La nature de gap de BaO est direct avec une valeur égale 1.17 eV est on accord avec les calculs théorique des références [6] et [12], alors qu'elle est loin de celle de valeurs expérimentales [13] et [14]. Les composées dopées Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O possèdent des gaps demi-métalliques ferromagnétiques directs de valeurs 0.834, 0.580 et 0.368 eV pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75, respectivement, nous remarquons que  $G_{HMF}$  diminue avec l'augmentation de l'impureté substituée. Dans un autre coté le gap  $G_{HM}$  calculé est de 0.019

eV pour  $\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ , 0.044 eV pour  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  et de 0.12 eV pour  $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ , il augmente quand la concentration d'impureté de manganèse (Mn) augmente. Nous avons trouvé que les composés  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  sont caractérisés par des gaps demi-métalliques ferromagnétiques par conséquent ils sont des meilleurs candidats pour les applications de spintronique.

**Tableau III.2** : Les calculs des bandes interdites tels que le gap direct ( $E^{XX}$ ) de BaO et le gap demi-métallique ferromagnétique ( $G_{\text{HMF}}$ ) et demi-métallique ( $G_{\text{HM}}$ ) des spins minoritaires des composés  $\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  et  $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$ .

Composé	$G_{DMF}$ (eV)	$G_{DM}$ (eV)	$E^{XX}$ (eV)	comportement	Méthode
Nos calculs					GGA-PBE
<b>BaO</b>			1.17	Semi-conducteur	
<b>Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O</b>	0.834	0.019		HMF	
<b>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O</b>	0.580	0.044		HMF	
<b>Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O</b>	0.368	0.12		HMF	
<b>Autres calculs</b>					
<b>BaO</b>			2.0 [6]		GGA-PBE
			1.75 [12]		LDA
			4.1 [13]		Experimental
			4.8 [14]		Experimental

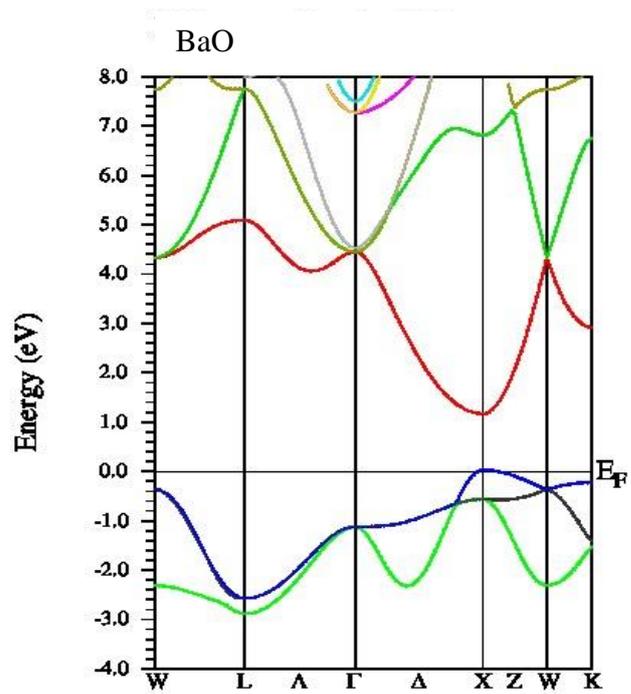


Figure III.3 : Les structures de bande de BaO

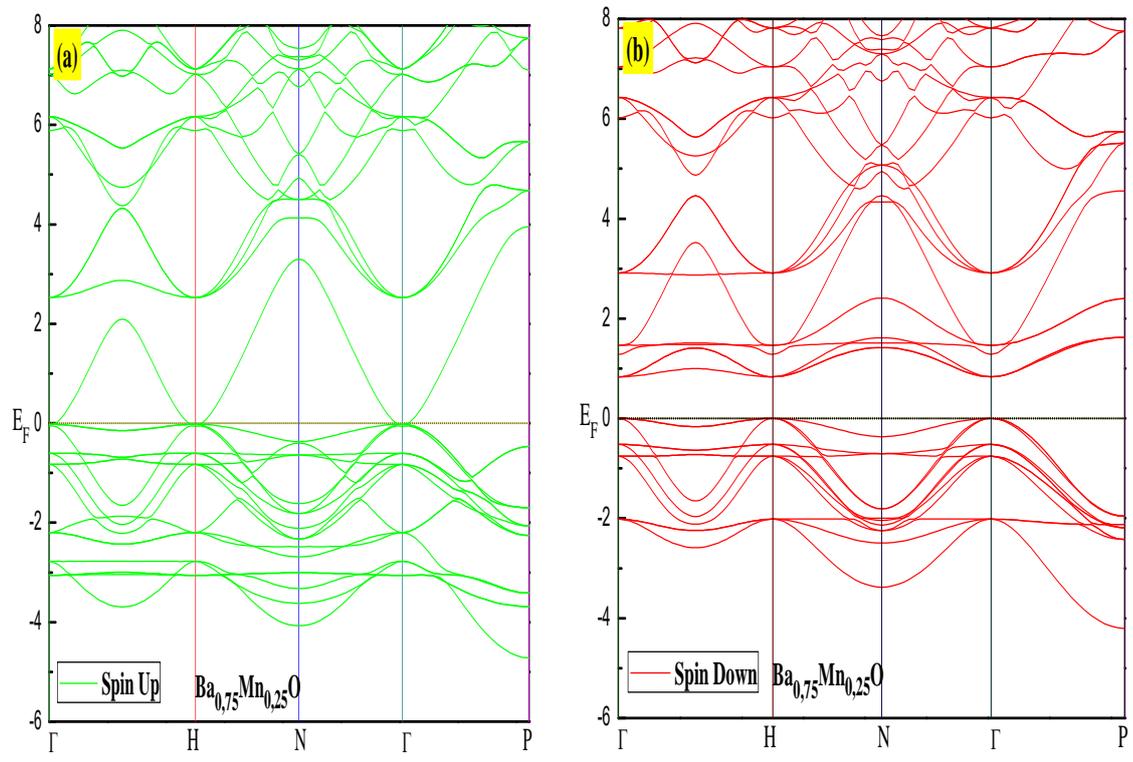
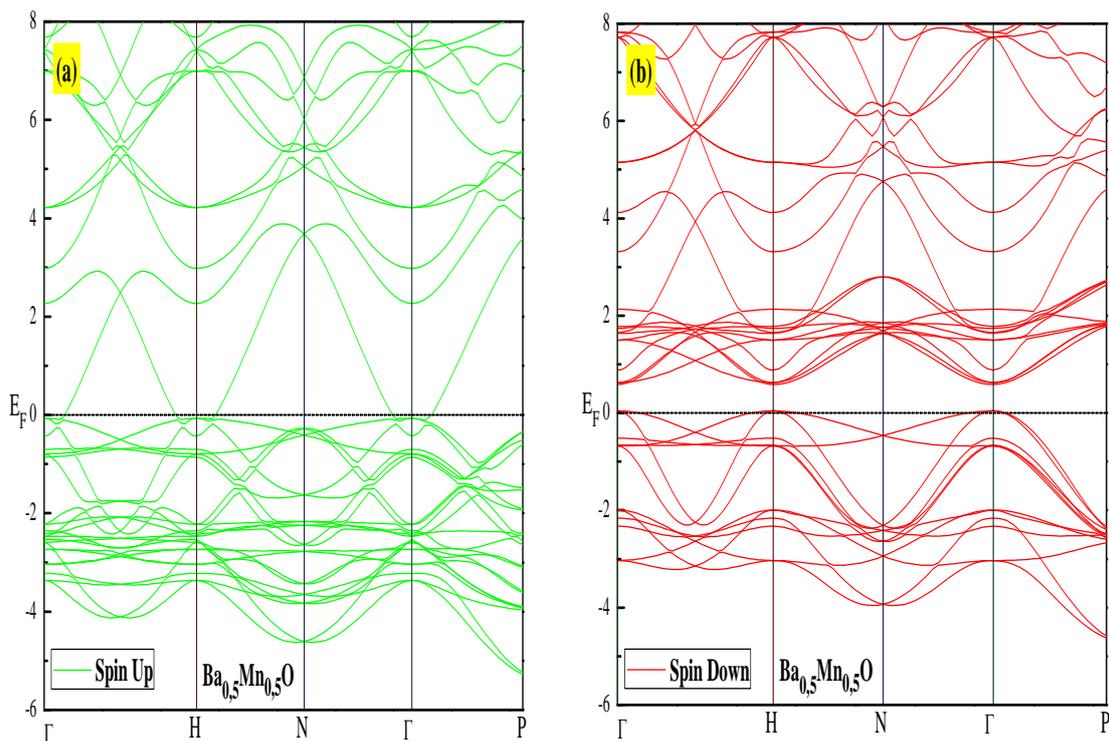
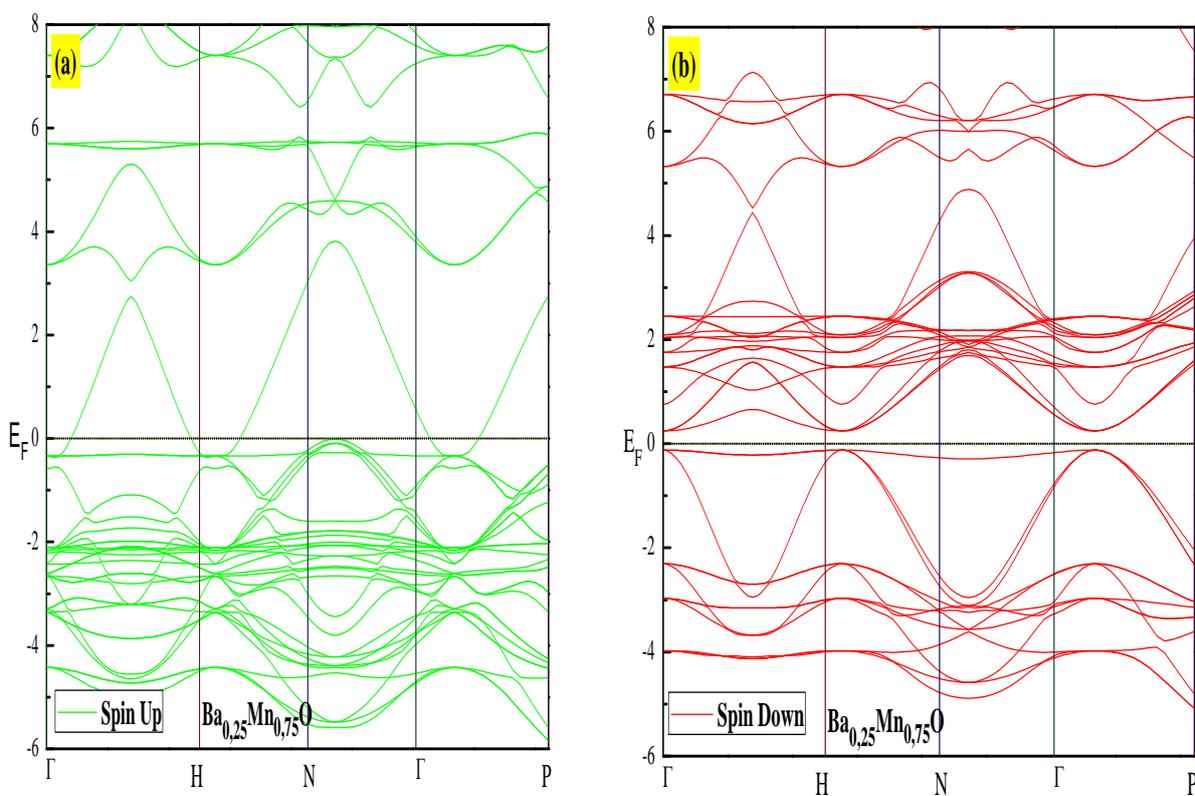


Figure III.4 : Les structures de bande des spins majoritaires et spins minoritaire de  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ .



**Figure III.5 :** Les structures de bande des spins majoritaires et spins minoritaire de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$



**Figure III.6 :** Les structures de bande des spins majoritaires et spins minoritaire de  $\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}$

### III.3.2. Densité d'états électroniques (DOS) :

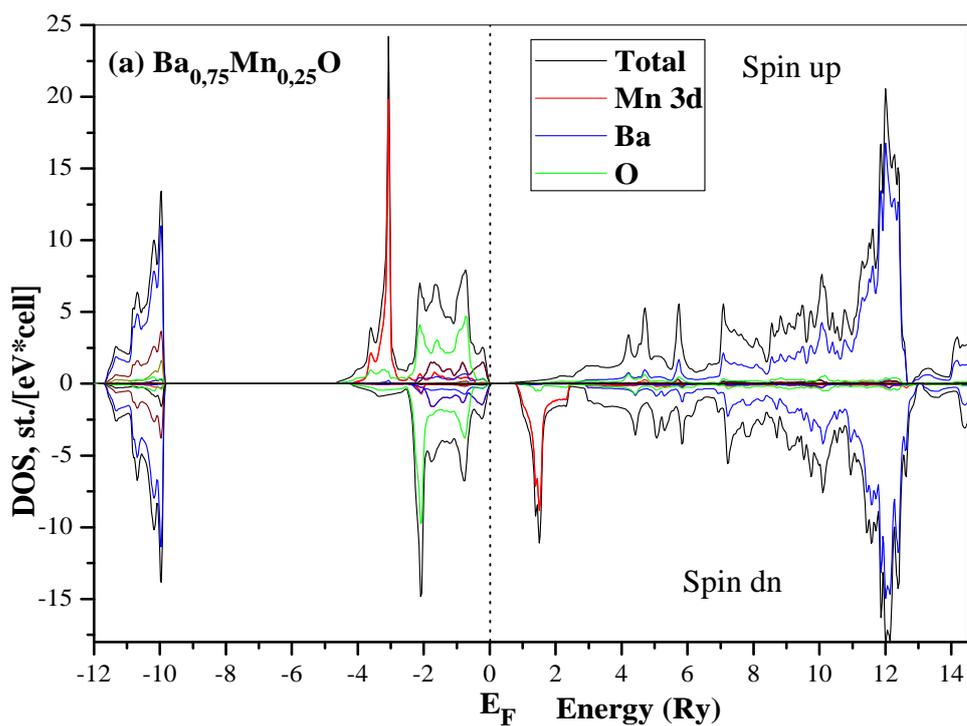
Pour expliquer l'origine du caractère demi-métallique dans les composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  Nous avons étudié la topologie des densités d'états (DOS) autour de niveau de fermi ( $E_F$ ) .

Les DOS total et partiel des atome Ba, O, Mn des composé  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$  ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$  sont données par les figures III.7, 8 et 9 respectivement, Les DOS des états des spin majoritaire pour toutes les concentrations sont métalliques du à la hybridation S-P entre les états S des atomes Baryum (Ba) et les états 2p des atomes d'oxygène (O) par contre au niveau de spin minoritaire on constate un caractère semi-conducteur avec un gap à cause des états d de manganèse (Mn) . On remarque que le l'ouverture de gap diminue avec l'augmentation de concentration d'impureté Mn.

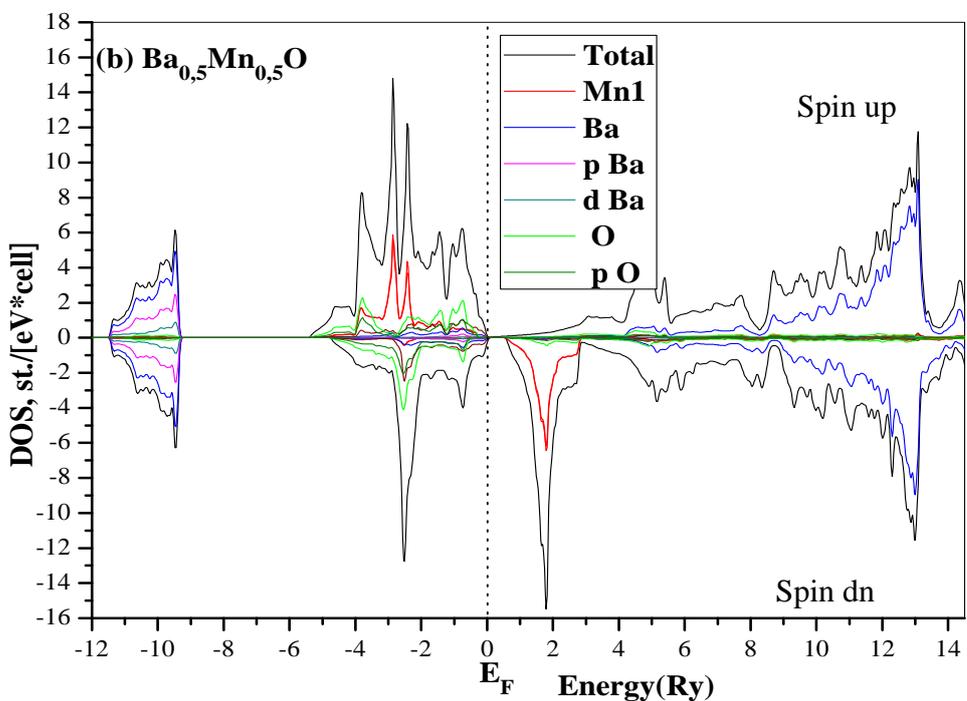
La contribution de la DOS des spins minoritaire ou majoritaire au niveau de  $E_F$  décrit la polarisation des spins (p) du matériau, qui peut être déterminé par l'expression suivantes :

$$p = \frac{N_{EF}^{\uparrow} - N_{EF}^{\downarrow}}{N_{EF}^{\uparrow} + N_{EF}^{\downarrow}} 100 \quad (III.1)$$

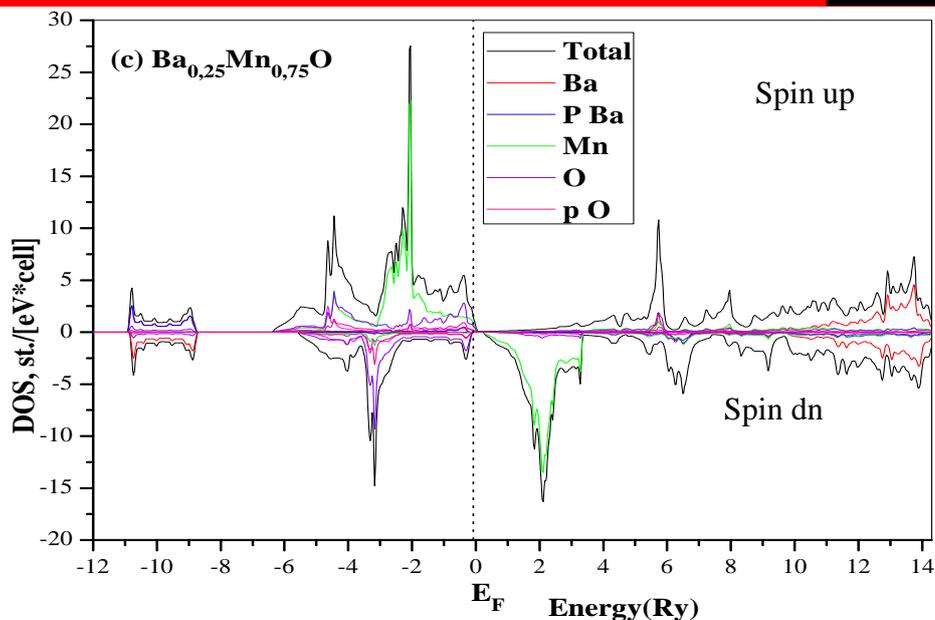
Ou  $N_{EF}^{\uparrow}$  et  $N_{EF}^{\downarrow}$  sont respectivement la masse de DOS des spins up et dn au niveau de fermi  $E_F$  . La polarisation  $P = 1$  pour les composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  résultant de la nature demi-métallique, les moments magnétiques de spin alignés parallèlement causés par l'interaction super échanges sp-d qui mène les composés à l'ordre ferromagnétique, Donc les matériaux  $Ba_{1-x}Mn_xO$  devient demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100% .



Figures III.7 : Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de  $Ba_{0,75}Mn_{0,25}O$



Figures III.8 : Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de  $Ba_{0,5}Mn_{0,5}O$



Figures III.9 : Les DOS partielles et totales des spins majoritaires (up) et spin minoritaires (dn) de  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$

### III.4. Propriétés magnétiques des matériaux $Ba_{1-x}Mn_xO$ :

Dans cette section, nous avons investigué les propriétés magnétiques des composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  afin de déterminer l'origine du ferromagnétisme et le couplage d'échange des niveaux 3d de l'impureté de Manganèse (Mn) avec des porteurs de la bande de valence et de conduction.

#### III.4.1. Moments magnétiques :

Le magnétisme dans les systèmes dopés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  est induit par les états 3d de l'impureté magnétique du manganèse (Mn), qui sont partiellement remplis par cinq électrons. D'après la règle de Hund, Le Tableau III.3 contient les valeurs des moments magnétiques (MM) totaux et partiels des atomes Mn, Ba et O des composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  . Les moments magnétiques de l'atome Mn sont de 4.296, 4.306 et 4.311  $\mu_B$  respectivement pour  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$ . Ces moments sont inférieurs par rapport aux moments magnétiques totaux.

Pour les trois composés, les moments magnétiques des atomes de Mn et O sont parallèles, ce qui signifie que les bandes de valence interagissent de manière ferromagnétique avec les spins magnétiques de Mn. Les moments magnétiques positifs des atomes de Mn et de Ba pour les composés  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$ ,  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$  décrivent l'interaction ferromagnétique entre les spins magnétiques de Mn et Ba,

**Tableau III.3** : moment magnétiques total et partiels par l'atome de Mn (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) des matériaux  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$ .

Composé	$m_{Tot}$	$m_{Mn}$	$m_{Ba}$	$m_O$
$Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$	4.993	4.296	-0.0001	0.0588
$Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$	10.014	4.306	0.072	0.198
$Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$	15.005	4.311	0.0048	0.353

### III.4.2.interaction d'échanges :

Nous avons utilisé les résultats des structures de bandes électroniques pour calculer les couplages d'échanges entre d'impureté magnétique de manganèse (Mn) et les bandes de valence et de conduction tels que les constantes d'échanges  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$ . Le paramètre  $N_0\alpha$  décrit l'interaction d'échange s-d entre les états 3d de d'impureté magnétique de Mn et les états (s) de la bande de conduction, tandis que le paramètre  $N_0\beta$  décrit l'interaction d'échange p-d entre les états 3d de Mn et les états (p) de la bande de valence. Ces deux paramètres d'échanges importants pour le composé  $Ba_{1-x}Mn_xO$ . Ils sont déterminés à partir de la théorie du champ moyen par les expressions suivantes [15, 16] :

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \tag{III.2}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \tag{III.3}$$

Avec  $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$  est la séparation (le splitting de spin) entre les bords des Bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires et les  $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  est la séparation entre les bords des bandes de valence de spin minoritaires et majoritaires au point de haut symétrie  $\Gamma$ .

Le  $\langle S \rangle$  est demi-moment magnétique total par l'atome de Mn [15] et le  $x$  c'est la concentration de l'atome Mn. D'autre part, nous avons décrit le caractère d'attraction dans le matériau  $Ba_{1-x}Mn_xO$  en déterminant deux paramètres importants de splitting d'échange (P-d) tels que  $\Delta_x^v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$  et  $\Delta_x^c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ . Les résultat des constantes d'échanges  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  et les splitting d'échange  $\Delta_x^v(pd)$  et  $\Delta_x^c(pd)$  sont présentés dans le tableau III.4

**Tableau III.4** : Les splitting d'échange  $\Delta_x^v$  et  $\Delta_x^c$  et les constante d'échanges  $N_0\alpha$  et  $N_0\beta$  des composés  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$

Composé	$\Delta_x^c$ (pd)	$\Delta_x^v$ (pd)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
<b>Ba<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>O</b>	0.831	0.017	1.546	0.031
<b>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O</b>	0.604	0.11	0.561	0.102
<b>Ba<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O</b>	0.554	0.195	0.257	0.120

Les paramètres positif  $N_0\alpha$  pour les concentrations ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) décroît avec l'augmentation de Mn qui décrit un couplage d'échange de type ferromagnétique entre la bande de valence et l'état orbitale 3d de Mn.

Nous constatons que la petite valeur de  $N_0\alpha$  est due à l'échange à courte distance entre l'atome magnétique et les plus proches voisins. Cet échange augmente à mesure que la quantité des atomes magnétiques augmente dans la maille élémentaire.

## Références

- [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, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994)
- [4] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [5] Murnaghan, F.D. *proc.Natl.Acad.Sci.Usa* 30, 5390 (1944)
- [6] Yang, X, Wang, Y, Yan, H, Chen, Y. *Comp. Mater. Sci.* 121, 61–66 (2016)
- [7] Santana, J.A., Krogel, J.T, Kent, P.R.C, Reboredo, F.A: *J. Chem. Phys.* 144, 174707 (2016)
- [8] Cinthia, A.J, Piranha, G.S., Rajeswarapalanichamy, R, Iyakutti, K. *J. Phys. Chem. Solids* 79, 23–42 (2015)
- [9] Liu, L.G, Bassett, W.A. *J. Geophys. Res.* 77, 4934-4937 (1972)
- [10] Yao, K.L, Gao, G.Y, Liu, Z.L., Zhu, L. *Solid State Commun* 133, 301 (2005)
- [11] Gao, G.Y, Yao, K.L, Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M, Liu, Z.L, Jiang, J.L. *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007)
- [12] J. Junquera, M. Zimmer, P. Ordejón, P. Ghosez, *Phys. Rev. B* 67, 155327 (2003).
- [13] Saum, G.A, Hensley, E.B. *Rev.* 113, 1019-1022 (1959)
- [14] W.H. Strewlow, E.L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 163 (1973)
- [15] Sanvito, S, Ordejon, P, Hill, N.A.: *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [16] Raebiger, H, Ayuela, A, Nieminen, R.M. *J. Phys. Condens. Matter* 16, L457 (2004)



### Conclusion :

Dans ce mémoire, nous avons investigué l'effet de substitution des impuretés de manganèse (Mn) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$  aux concentrations  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$  à base de l'oxyde de baryum BaO dans la phase rock-salt NaCl(B1). Nous avons utilisé dans nos prédictions la théorie du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW, introduites dans le code WIEN2k, où le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

Nous avons trouvé que le paramètre de réseau pour le composé  $Ba_{1-x}Mn_xO$  diminue avec l'augmentation de la concentration de l'impureté de Mn à cause de la différence de la taille entre les rayons ioniques de baryum (Ba) et de manganèse (Mn) .

Les structures électroniques des matériaux  $Ba_{1-x}Mn_xO$  montrent un comportement demi-métallique pour toutes les concentrations, les structures électroniques montrent que les spins minoritaires ont un caractère semi-conducteur, tandis que l'hybridation S-P autour du niveau de Fermi produit la nature métallique des spins majoritaires, conduisant à un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de 100%.,

Généralement, l'interaction dominante dans les DMS II-IV dopés par des impuretés magnétiques telles que Mn, Cr, Co et Fe est de type ferromagnétique, de plus, le couplage d'échange est à l'origine de la séparation géant de Zeeman observé dans des expériences magnéto-optiques ou dichroïsme circulaire sur DMS sous champ magnétique intense pour aligner les spins d'ions magnétiques (devient ferromagnétique). Les interactions de type sp-d dans le matériau  $Ba_xMn_{1-x}O$  provoquent les moments de spin de l'atome de Mn à aligner ferromagnétiquement.

الهدف من هذه المذكرة هو التحقق من الخصائص الهيكلية الالكترونية والمغناطيسية لأكسيد الباريوم  $BaO$  المطعم بشوائب المغنيزيوم ( $Mn$ ) ثم اجراء الحسابات باستخدام حسابات المبدأ الأول لنضريه الكثافة الوظيفية. وجهد التبادل والارتباط بواسطة التقريب  $GGA-PBE$  يتناقص الثابت الشبكي  $Ba_{1-x}Mn_xO$  مع زيادة التركيز ( $x$ ) لذرة المغنيز بسبب الفرق بين القطر الايوني بين درات الباريوم والمغنيزيوم اقتران التبادل  $P-d$  بين الحالات  $2p$  للأكسجين ( $O$ ) و  $3d$  للمغنيز ( $Mn$ ) للمركبات الممتلئة جزئيا تحت المغناطيسية  $Ba_{1-x}Mn_xO$  مما يؤدي الى خاصة نصف معدنية مع استقطاب سبيني قدره تميز حالات دوران الأغلبية والأقلية بخصائص معدنية وأشباه موصلات على التوالي 100 % لجميع التركيزات.

المركبات  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$  و  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  و  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$  لها فجوات نصف معدنية فير ومغناطيسية هذه السلوكيات تشير الى ان المواد النصف معدنية الفيرومغناطيسية  $Ba_{1-x}Mn_xO$  هي مرشحة محتملة لتطبيقات السبين الالكتروني الكلمات المفتاحية :  $DFT$  النصف معدنية الفيرومغناطيسية ,  $Ba_{1-x}Mn_xO$  السبين الكترونيك

### <Etude des propriétés physique de chalcogéneure $BaO$ dopé par un élément de transition>

#### Résumer :

L'objectif de ce mémoire est d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du oxyde de baryum ( $BaO$ ) dopé aux impuretés de manganèse ( $Mn$ ) Les calculs ont été effectués en utilisant les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le potentiel d'échange et corrélation était traité par approximation  $GGA-PBE$  La constante du réseau de  $Ba_{1-x}Mn_xO$  diminue avec l'augmentation de la concentration ( $x$ ) de l'atome de manganèse à cause de la différence entre les rayons ioniques des atomes de baryum et manganèse.

Le couplage d'échange  $p-d$  entre les états  $2p$  de l'oxygène ( $O$ ) et les états  $3d$  de  $Mn$  partiellement remplis induit le magnétisme dans les composés  $Ba_{1-x}Mn_xO$ . Les états des spins majoritaires et minoritaires présentent respectivement des caractéristiques métalliques et semi-conductrices, conduisant à un caractère demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 % Les composés  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  et  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$  suggèrent que les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques Par conséquent, ces  $Ba_{1-x}Mn_xO$  sont des candidats appropriés pour des applications spintroniques

**Mot clé :**  $DFT$ , semi-conducteur ferromagnétique,  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ , spintroniques.

### <Study of the physical properties of a $BaO$ chalcogéneure doped with a transition element>

#### Abstract:

The objective of this thesis is to investigate the structural, electronic and magnetic properties of  $BaO$  barym oxyde doped with magnesium ( $Mn$ ) impurities. The calculations were performed by using the first-principle calculations of density functional theory and the exchange and correlation potential was treated by  $GGA-PBE$ . The lattice constant of  $Ba_{1-x}Mn_xO$  decreases with increasing concentration ( $x$ ) of  $Mn$  atom due to the difference between the ionic radii of barium and manganese atoms.

The  $p-d$  exchange coupling between  $2p$  states of oxygen ( $O$ ) and  $3d$  ( $Mn$ ) partially filled states induces Magnetism in the  $Ba_{1-x}Mn_xO$  compounds. The majority-spin and minority-spin states exhibit respectively metallic and semiconducting behaviour, leading to a half-metallic character with spin polarization of 100 % . The  $Ba_{0.75}Mn_{0.25}O$ ,  $Ba_{0.5}Mn_{0.5}O$  and  $Ba_{0.25}Mn_{0.75}O$  suggest that the half-metallic ferromagnets consequently, the compounds  $Ba_{1-x}Cr_xO$  materials are potential candidates for possible applications in spintronics.

**key words :**  $DFT$ , half-metallic ferromagnets,  $Ba_{1-x}Mn_xO$ , spintronics.