

N°d'ordre :

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

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

BENZIADI Djillali

Thème :

Etude de premier-principe des propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs binaire II-VI dopés par des éléments magnétiques



Thèse soutenue le 16/03/2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BERBER Mohamed	Prof.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Rapporteur
03	EL KEURTI Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-Rapporteur
04	DJAAFRI Tayeb	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	MOKADDEM Allel	Prof.	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	NASRI Djillali	Prof.	Université de Tiaret	Examineur
07	BOUDALI Abdelkader	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Invité

Remerciement

*Tout d'abord, nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre objectif et accomplir notre travail.*

*Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre encadreur de mémoire **BER-BER Mohamed** Professeur à la faculté de Technologie de centre Universitaire EL-Bayadh. et **EL KEURTI Mohammed** Professeur à la faculté de Technologie de l'Université Moulay Tahar Saida. pour Leurs patiences, Leurs disponibilités et surtout ses judicieux conseils, qui nous ont aidé à bien mener ce mémoire.*

*Nous remercions également Monsieur **AMARA Kada**, Professeur à l'Université Moulay Tahar Saida, qui a accepté de présider et d'honorer de sa présence le jury de soutenance du présent mémoire de Doctorat. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect. Notre remerciements vont également aux membres*

*du jury Monsieur **DJAAFRI Tayeb** Professeur à la faculté de Technologie de l'Université Moulay Tahar Saida et Monsieur **MOKADDEM Allel** Professeur à la faculté de Technologie de l'Université Moulay Tahar Saida et Monsieur **NASRI Djillali** Professeur à l'Université de tiaret et Monsieur **BOUDALI Abdelkader** Professeur à la faculté de Technologie de l'Université Moulay Tahar Saida. pour l'honneur qu'ils nous ont fait en participant à l'évaluation de ce travail. Enfin, nous remercions nos amis qu'on*

n'a pas cités et qui ont toujours été là pour nous. Leurs soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

Résumé

Afin de dévoiler l'effet du composé binaire SrO dopé dans la zone interstitielle par V, un calcul *ab initio* est effectué dans le cadre de la méthode FP-LAPW+lo. Pour accomplir cette tâche, le potentiel GGA-PBEsol modifié est utilisé pour prédire les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux alliages, $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$.

Les paramètres de réseau sont trouvés en bon accord avec les données théoriques et expérimentales existantes.

Le calcul montre que les alliages $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont énergétiquement et mécaniquement stables.

Le dopage interstitiel modifie la nature ionique du composé SrO dans un comportement ferromagnétique demi-métallique, avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi.

Les propriétés magnétiques sont également prédites. Après une analyse approfondie, le faible moment magnétique est attribué à la forte hybridation des orbitales O-p-V-d.

Mots clés : DFT, TB-mBJ, Structures électroniques, demi-métallique, ferromagnétique,

Spintronique, FP-LAPW

Abstract

In order to unveil the effect of interstitial V-doped SrO compound an ab initio calculation is carried out within the FP-LAPW+lo method. To do this task, the modified GGA-PBESol potential is employed to predict structural, electronic, and magnetic properties of two alloys, $SrV_{0.125}O$ and $SrV_{0.25}O$. The lattice parameters are found in good agreement with the existing theoretical and experimental data. The calculation shows both $SrV_{0.125}O$ and $SrV_{0.25}O$ alloys are energetically and mechanically stable. The interstitial doping changes the ionic nature of the SrO compound in half-metallic ferromagnetic compartment one, with a spin polarization of 100% at the Fermi level. Magnetic properties are also predicted. After a deep analysis, the low magnetic moment is attributed to the strong hybridization of O-p-V-d orbitals.

Key words : DFT, TB-mBJ, Electronic structures, Half-metallic, ferromagnetic, Spintronic, FPLAW

الملخص

من أجل الكشف عن تأثير الاشابة الخلالية لنصف الناقل - SrO بواسطة V ، تم إجراء حساب ab- initio داخل طريقة FP-LAPW + lo . للقيام بهذا ، تم استخدام المقاربات الحسابية GGA-PBEsol المعدلة للتنبؤ بالخصائص الهيكلية ، لإلكترونية والمغناطيسية للمركبين ، SrV_{0.125}O و SrV_{0.25}O . تم التوصل الى نتائج جد متوافقة مع النتائج النظرية والتجريبية الحالية . توضح النتائج المتحصل عليها أن كلا من المركبين SrV_{0.125}O و SrV_{0.25}O مستقر من الناحية البنيوية والميكانيكية . تغير الاشابة الخلالية الطبيعة الأيونية لمركب SrO الى سلوك مغناطيسي حديدي نصف معدني ، مع استقطاب دوران بنسبة 100% عند مستوى فيرمي . كما يتم توقع الخصائص المغناطيسية . بعد تحليل عميق ، تُعود اللحظة المغناطيسية المنخفضة إلى التهجين القوي لمدارات O-p-V-d .

الكلمات المفتاحية :

DFT, TB-mBJ, Structures électroniques, Semi-métallique, ferromagnétique, Spintronique, FP-LAW

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DMS	Dilutes magnetic semi conductor
CFC	Cubic Face-centered
DFT	Density functional theory
FP-LAPW	Full potential-local approximation plane wave
LAPW	Linéaire Augmented plane wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation.
FM	Ferromagnétique
TB-mBJ	La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.
Wien2k	Code de calcul basé sur la DFT
HMF	Half-Metallic Ferromagnets.
MT	Muffin-Tin .
GMR	Magnétorésistance Géante
SCF	Auto-Cohérente « En Anglais : Self-Consistent Field »
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire (Nuclear Magnetic Resonance)
G_{HMF}	Gap Demi-Métallique Ferromagnétique(Half-Metallic Ferromagnetic Gap)
G_{HM}	Gap Demi-Métallique (Half-Metallic Gap)
BC	Bandes de Conduction
BV	Bandes de Valence
ZB	Zone de Brillouin (Brillouin zone)
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
B'	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
E_g	Bande interdite (Energy band gap)
E_F	Energie de Fermi (Fermi energy)
$\psi(\vec{r})$	La fonction d'onde
$\rho(r)$	La densité électronique
MBE	L'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy)
CMS	Concentré Magnétique Semiconducteurs
R_{mt}	Le rayon muffin-tin
K_{max}	Le plus grand vecteur
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlationenergy)
$V_{xc}(\rho)$	Le potentiel d'échange-corrélation.

Table des matières

Remerciement	ii
Dédicace	iii
Résumé	iii
Abstract	iv
Résumé en Arabe	v
Nomenclature	vi
Table des matières	x
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xiii
Introduction Générale	1
Bibliographie	8
1 Généralités sur les propriétés fondamentales des semiconducteurs	11
1.1 Introduction	11
1.2 Définition d'un semiconducteur et sa structure électronique	12
1.2.1 Conductivité électrique	12
1.2.2 Notion de bandes d'énergie	13
1.2.3 Notion de gap direct et de gap indirect	14
1.2.4 Conduction par électron et par trou	16
1.2.5 Semiconducteur intrinsèque	16
1.2.6 Semiconducteur extrinsèque	17
1.2.7 Semi-conducteurs dopés	17
1.2.8 Conclusion	18
1.3 Les propriétés structurales des semiconducteurs	18
1.3.1 Les semiconducteurs cristallins	18
1.4 Structure cristalline	19
1.5 Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins	20

1.5.1	Introduction	20
1.5.2	Liaisons cristallines	21
1.5.3	Élasticité linéaire isotrope	22
1.5.4	Modèle élastique linéaire	24
1.5.5	Tenseur des contraintes	26
1.5.6	Tenseur des déformations	27
1.5.7	Tenseur de constantes d'élasticité (Constantes de souplesse)	29
1.5.8	Cas d'un crystal à symétrie cubique	30
1.5.9	Cas des matériaux isotropes	31
1.5.10	Modules élastiques isotropes	33
1.5.11	Module de Young et coefficient de Poisson	34
1.5.12	Module de compressibilité	35
1.5.13	Module de cisaillement	37
1.5.14	Approximation de Voigt-Reuss-Hill	38
1.5.15	Anisotropie élastique	40
1.5.16	Vitesses de propagation des ondes élastiques	41
1.5.17	Température de Debye	43
1.5.18	Equation d'état	43
1.5.19	Critères de stabilité mécanique et la pression de transition	44
1.6	Les propriétés magnétiques des matériaux	46
1.6.1	Introduction	46
1.7	Magnétisme des atomes et des ions	46
1.7.1	Moment magnétique orbital m_l d'un électron	46
1.7.2	Moment magnétique de spin m_s d'un électron	48
1.7.3	Moment magnétique total m_j d'un électron	48
1.7.4	Magnétisme d'un atome ou d'un ion	49
1.7.5	Moments magnétiques atomiques	49
1.8	Approche classique du magnétisme	50
1.8.1	Le diamagnétisme	51
1.8.2	Le paramagnétisme	53
1.8.3	Le ferromagnétisme	53
1.8.4	Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme	54
1.8.5	L'antiferromagnétisme	55
1.9	Approche quantique du magnétisme	56
1.9.1	Les interactions de Zeeman et d'échange	56
1.9.2	Les interactions dipolaires	57

1.10	Les effets magnétorésistifs	57
1.10.1	La magnétorésistance géante (GMR)	57
1.10.2	La magnétorésistance tunnel (TMR)	58
2	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	61
2.0.1	équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal	61
2.0.2	Approximation de Born-Oppenheimer	62
2.0.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	63
2.0.4	L'évolution de la fonctionnelle de densité.	64
2.0.5	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	65
2.0.6	Les équations de Kohn et Sham	66
2.0.7	La fonctionnelle d'échange-corrélation	67
2.0.8	L'approximation de la densité locale(LDA)	68
2.0.9	Introduction du spin	69
2.0.10	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	70
2.0.11	Méthode du pseudo potentiel	70
2.0.12	Méthode des orbitales types Muffin tin linéaire (LMTO) et son ap- plication	72
2.0.13	Résolution des équations de Kohn-Sham	72
3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	79
3.0.1	Introduction	79
3.0.2	Instruction de base	80
3.0.3	Fonction de base	80
3.0.4	Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :	81
3.0.5	Les fenêtres d'énergies multiples	82
3.0.6	Développement en orbital local	82
3.0.7	Traitement des effets de spin-orbite	83
3.0.8	Code Wien-2k	83
	Bibliographie	87
4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	89
4.1	DÉTAILS DE CALCUL	89
4.2	Propriétés structurales	90
4.2.1	Equation d'état	90
4.3	Propriétés élastiques	95
4.4	Propriétés électroniques et magnétiques, et le comportement demi-métallique	98

4.5	Propriétés magnétiques	104
4.6	Conclusion générale et perspective	105

Table des figures

1.1	Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide ; les limites entre les semiconducteurs et les métaux d'une part, les isolants d'autre part, les isolants d'autres part, ne sont pas strictes [2].	13
1.2	Structures de bande d'un isolant, semi-conducteur et un conducteur.	14
1.3	Gap direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si).	15
1.4	La structure de bandes des semiconducteurs type n et p.	18
1.5	mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.	19
1.6	mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.	20
1.7	Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique d.	22
1.8	Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . b) Contrainte de scission σ_{xy} dans le plan xy. c) Pression hydrostatique P.	23
1.9	Déformation d'un solide mis sous contrainte.	24
1.10	Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni- axiale (traction).	25
1.11	Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes.	26
1.12	Vecteurs de position initiale et après la déformation.	27
1.13	Relation reliant ν et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.	34
1.14	Evolution du module de compressibilité de certains semiconducteurs (Groupes : IV, IIIV et II-VI) en fonction de la distance interatomique [38].	36
1.15	Compressibilité K pour certains composés binaires en fonction de la dis- tance interatomique [19].	37
1.16	Représentation schématique des différents modules d'élasticité isotropes : Module de Young E, module de compressibilité B et module de cisaillement G [22].	40

1.17	Principales directions de propagation [100], [110] et [111] dans un solide cristallin cubique.	42
1.18	Moment magnétique orbital m_ℓ	47
1.19	Différentes réponses de la susceptibilité magnétique.	51
1.20	Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétisme. . .	52
1.21	Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétisme. . .	53
1.22	Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétisme. . .	54
1.23	Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétisme.	55
1.24	Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétisme.	55
2.1	Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels. V et f sont respectivement le potentiel et la Fonction d'onde réelle, tandis que V^{ps} et f^{ps} sont le Pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.	71
2.2	Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). .	73
3.1	les fenêtres d'énergie multiple.	82
3.2	l'organigramme des programmes de Wien2K.	85
4.1	La structure cristalline super celle du composé InSb.	92
4.2	la variation de l'énergie de la Cellule unitaire en fonction du volume de a) SrO, b) $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$ et c) $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$	94
4.3	Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mbj pour SrO	98
4.4	Densités d'états totales polarisées en spin du SrO. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale)	98
4.5	Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$: a) spin up majoritaire et b) spin down minoritaire. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).	99
4.6	Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$: a) spin up majoritaire et b) spin down minoritaire. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).	99
4.7	Densités totales d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).	101
4.8	Densités totales d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).	101
4.9	Densités partielles d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).	103
4.10	Densités partielles d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).	103

Liste des tableaux

1.1	Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions [100], [110] et [111].	42
4.1	les positions des atomes Sr, O et V.	91
4.2	paramètre de réseau calculée (a), module de compressibilité (B), et sa dérivée sous pression (B') pour SrO, SrV _{0.125} O et SrV _{0.25} O.	93
4.3	Les constants élastiques calculés, le module de compressibilité (B), le module de Young (E), les modules de cisaillement (G, G _V , G _R), le coefficient de Poisson B/G, et le rapport anisotropie (A) du SrO, V _{0.125} O, et SrV _{0.25} O.	95
4.4	Bande interdite indirecte calculée ($Eg^{\Gamma-X}$) pour SrO, bande interdite ferromagnétique demi-métallique (G_{HMF}) et bande interdite demi-métallique (G_{HM}) de spin minoritaire pour SrV _{0.125} O et SrV _{0.25} O.	100
4.5	Moments magnétiques totaux et locaux calculés des atomes Sr, O et V et dans les sites interstitiels (en magnéton de Bohr μ_B) pour SrV _x O aux concentrations x = 0,125 et 0,25.	104

Introduction Générale

La technologie de l'électronique se développe rapidement bien que elle ne datait que d'un siècle, il n'existe guère de domaines où elle ne se manifeste pas d'une façon ou d'une autre, du jouet aux domaines les plus pointus et de haute performance tels que l'aéronautique en passant par l'automobile, la radio, la télévision, le téléphone, la robotique, la médecine ou l'informatique[1]. Cette technologie a connu un essor absolument prodigieux dans les années trente, où on proposa les concepts de base de la mécanique quantique, qui ont facilité aux physiciens de cette époque de mieux comprendre le comportement de l'électron et le fonctionnement des semi-conducteurs cela a permis aux chercheurs de réaliser la brique de base du premier transistor inventé en 1947 par les trois physiciens américains Shockley, Bardeen et Brattain[2]. Ce dernier était formé d'un cristal de germanium pur à point de contact d'or, l'électronique atteint son raffinement suprême par l'invention des premiers circuits intégrés en 1959 par Jack Kilby de Texas Instruments [3], qui ouvrira un grand domaine d'applications en produisant le premier microprocesseur dans l'histoire (Intel 4004) en 1971 qui comportait 2300 transistors pour exécuter 60000 opérations par seconde, performance dérisoire aujourd'hui mais renversante à l'époque[4]. Pendant les années quatre-vingt-dix et deux mille, de grandes sociétés ont donné une grande importance à la performance des composants électroniques en particulier des mémoires à semi-conducteurs, les processeurs, gravure et stockage, cette course est transformée d'un simple défi intellectuel à une condition de survie pour ces sociétés à l'avenir. La micro-électronique l'art de diminuer le volume d'un composant électronique en gardant la fonction de l'original s'était le but des chercheurs pendant les années deux mille, les composants de l'électronique classique étaient généralement à base de germanium ou de silicium, avec les mêmes principes fondamentaux de l'électricité qui utilisent la charge des porteurs et la manipulation se faisait toujours dans un champ électrique pour gagner en vitesse et en consommation énergétique d'un composant il fallait réduire la distance parcourue par les porteurs de charge et beaucoup d'appareils utiles vont voir le jour, les portables, les lecteurs ?

La course vers l'infiniment petit est arrivée jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, à ce point cette dernière atteint ses limites mais des problèmes se posent et deviennent de plus en plus difficile à surmonter et à franchir, l'apparition des effets quantiques qui ont dominé beaucoup d'aspect physiques vont se chevaucher à cause de la constitution de l'électricité par les porteurs de charges (électrons ou trous) et non pas d'un flux continue, pour résoudre ces problèmes on utilise une nouvelle technique dite la spintronique, électronique de spin ou magnéto-électronique[5]. L'électronique fondamentale s'intéresse seulement aux propriétés de la charge de l'électron et néglige l'influence de son spin mais la spintronique est le mariage de l'électronique de base, qui utilise la charge électrique de l'électron pour transmettre l'information et le spin, une propriété microscopique purement quantique, qui n'a pas d'explications dans la mécanique classique, pour comprendre ce phénomène physique, l'électron est schématisé comme étant une petite boule d'aimant ne pouvant prendre que seulement deux orientations un spin(vers le haut) appelé spin up et un autre (vers le bas) appelé spin down, l'utilisation de spin a créé de nouvelles fonctionnalités, la naissance de la spintronique était en 1988[6], année de publication de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [7], par les équipes d'Albert Fert en France et Peter Grunberg en Allemagne et couronnée par le prix noble de la physique en 2007, ce phénomène offre plusieurs applications dans le domaine de stockage des données, les plus intéressantes sont l'utilisation de (GMR) à la lecture des disques durs, les vannes de spin et les jonctions magnétiques à tunnel (JTM)[8]. Aujourd'hui, dans le domaine de la spintronique, les chercheurs s'intéressent à une nouvelle classe de matériaux magnétiques, qui comblent le fossé entre les aimants ferromagnétiques et les semi-conducteurs afin de donner une réponse à certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs pratiques. Parmi les matériaux utilisés au premiers pas de cette technologie les semi-conducteurs magnétiques dilués (diluted magnetic semi-conductors DMS) [9] et plusieurs matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (half-métallic- férromagnetic)HMF [10][11], ils ont un double comportement selon les deux types de spins(up ou down) (c'est-à-dire un comportement métallique dans sens de spin et semi-conducteur ou isolant pour l'autre sens de spin), ce genre de matériaux sont les principaux candidats au développement de nouvelles technologies de dispositifs de spintronique, car ils montrent la stabilité du ferromagnétisme à des températures supérieures à la températures ambiante , leur caractère demi-métallique et la relative facilité avec laquelle ces matériaux peuvent être élaboré à la suite du développement technique des méthodes de croissance épitaxiales, notamment l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), qui a donné aux scientifiques l'opportunité de synthétiser de nouveaux composés bien structurés avec des compositions contrôlées. De plus, plusieurs études ont montré que le do-

page de ces composés binaires avec des métaux de transition (3d) produit un mécanisme de ferromagnétisme résultant à la fois du double échange et de l'important échange p-d [12]. Les premières études sur le HMF ont été réalisées sur les alliages demi Heusler PtMnSb et NiMnSb [13]. Après cela, de nombreuses équipes de recherche ont confirmé expérimentalement et théoriquement l'existence de nouveaux matériaux demi-métalliques par le calcul de leurs structures de bandes comme les alliages full-Heusler Co_2MnSi [14], les alliages de pérovskite $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [15], double pérovskite Sr_2FeMoO_6 [16]. Les HMF contiennent généralement un élément magnétique où le magnétisme était dû à l'implication des orbitales « d » partiellement remplies. Quelques années plus tard, la demi-métallicité ferromagnétique a été aussi observée dans des matériaux semi-conducteurs binaires dopés avec des impuretés magnétiques, telles que BaSe dopé Cr [17], BaS dopé V [18], CaS dopé V [19], ZnS dopé Cr [20], CdSe dopé Fe et Co [21], BeS dopé Cr [22], ZnS dopé Fe [23], BeSe dopé Cr [24], et CdS dopé Co et V [25]. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont une branche dans laquelle les scientifiques recherchent des semi-conducteurs dopés avec des éléments magnétiques pour améliorer l'accomplissement de leurs propriétés électroniques et magnétiques et obtenir un grand gap ferromagnétique (G_{HM}) pour une application dans le domaine de la spintronique. La recherche de nouveaux matériaux magnétiques modulés est alors apparue comme une recherche intéressante pour de nombreux expérimentateurs et études théoriques. Le magnétisme de certains semi-conducteurs peut être accordé en modulant la concentration des porteurs avec une polarisation de grille. Alors que les semi-conducteurs magnétiques intrinsèques n'existent que rarement dans la nature. L'incorporation de dopants magnétiques dans d'innombrables semi-conducteurs permet de construire un état ferromagnétique inhérent (FM) avec des porteurs polarisés en spin au niveau de Fermi. Le dopage d'un composé binaire peut être considéré comme un moyen pratique. L'exemple le plus typique est celui des semi-conducteurs II-IV et III-V dopés par des éléments magnétiques [26-32]. Dans leur étude pionnière, [33] Pappert et al. ont montré que le GaAs dopé au Mn présente une hystérésis magnétique contrôlée par la grille, ce qui a donné lieu à un grand nombre de dispositifs spintroniques tels que des sources d'injection de spin et des dispositifs de mémoire. D'autres recherches comme dans [34] se sont concentrées sur les semi-conducteurs hôtes à bande interdite étroite, comme l'InAs ou le GaAs, en les dopant avec le cation Mn^{2+} . La charge positive causée par l'absence d'électrons aligne les spins du Mn^{2+} de manière ferromagnétique. Il a été constaté que l'ajout d'ions Mn^{2+} dans le GaMnAs, conduit à l'occupation des sites manganèse pour les sites interstitiels, empêchant un ordre ferromagnétique global. Cette disposition limite le ferromagnétisme dans le GaMnAs et d'autres matériaux III-V dopés. C'est pourquoi la possibilité de doper d'autres composés à large bande interdite comme

CaO, ZnO,[35] In₂O₃, GaN,[36,37] SrO et HfO₂ [38] a été saisie. Ces matériaux présentent la caractéristique supplémentaire d'une large bande interdite, promettant le contrôle du magnétisme par des porteurs de charge dans un milieu optiquement transparent. Parmi les composés à large bande interdite discutés ci-dessus, le SrO est un semi-conducteur hôte intéressant. Sa disposition ionique en fait un candidat pour établir un ordre magnétique à longue portée avec une faible concentration de dopage magnétique. Le choix d'un composé magnétique dopé approprié pourrait maintenir la rentabilité de la grille de ce composé. Récemment, beaucoup d'intérêt a été consacré au SrO en tant que composé binaire dopé. Khalil et al ont étudié les propriétés magnétiques du composé SrO dopé avec un métal de transition 3d TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, et Ni. Ils ont trouvé que le ($Sr_{0.80}TM_{0.20}O$) préserve le ferromagnétisme dans cette structure en utilisant un mécanisme de double échange. [39] Saadi Berri et al, [40] ont étudié une combinaison spécifique de Mn et Cr en dopant le SrO en utilisant les approximations GGA+U et LSDA+U. Dans cette étude, ils considèrent un double dopage $Sr_{1-x}(Mn, Cr)_xO$ et indiquent que le système Sr_{1-x}(Mn, Cr)_xO pour x = 0.25 et 0.75 a une forme de structure de bande demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi. Dans l'étude de Bouziani et al. les cations Cr et Ti dopent le ZnSe. Ils montrent que les alliages $Zn_{1-2x}Cr_xTi_xSe$ et $Zn_{1-2x}Cr_xTi_xTe$ présentent un comportement ferromagnétique et un aspect demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi (EF). De plus, ils ont découvert que les atomes de Cr et de Ti dominent le moment magnétique total.[41] Les fortes demandes de réglage des caractéristiques clés des propriétés magnétiques dans le composé SrO ont récemment conduit à l'utilisation du cation Vanadium. Dans notre première étude, les atomes de V ont été introduits de manière éparse dans le réseau hôte $Sr_{1-x}V_xO$ en remplaçant les atomes de Sr pour une concentration de x = 0,25 [42] et pour différentes concentrations de x. [43] Selon les résultats, $Sr_{0.75}V_{0.25}O$ et $Sr_{0.50}V_{0.50}O$ sont des ferromagnétiques semi-métalliques avec des gaps semi-métalliques (G_{HM}) de 1.00 eV et 0.1 eV, respectivement, alors que $Sr_{0.25}V_{0.75}O$ a un comportement ferromagnétique métallique. Dans cette étude, nous avons l'intention d'utiliser des dopants interstitiels pour ajuster les propriétés magnétiques et électroniques du composé ionique SrO. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthodologie de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [44,45], grâce aux méthodes de calculs «ab-initio» les propriétés de nombreux solides devenaient mesurables, c'est pour cela ce type de calcul est devenu très populaire dans le monde de la recherche scientifique. Généralement, les méthodes de calcul « ab-initio », basées sur la simulation numérique peuvent être les yeux des chercheurs, les aidant à accéder à des informations qui ne seraient pas disponibles autrement et interpréter les résultats expérimentaux, en plus, la simulation nous donne rapidement des

informations bien précis sur l'évolution d'un système et moins coûteuse que les moyens d'essai. Cette thèse a pour ambition de contribuer au développement de dispositifs pour la spintronique plus performant à travers l'étude du composé SrO dopé interstitiel par V, ça serait intéressant d'obtenir un alliage de revêtement fonctionnel longtemps recherché.

Cette thèse s'organise autour de quatre chapitres : Introduction générale : est un suivie historique de l'électronique depuis sa naissance jusqu'à la spintronique et le changement radical qu'elle a apporté aux matériaux magnétiques qui étaient considérés au paravent comme des impuretés à bannir des salles blanches, les innovations théoriques et pratiques qu'elle a donné à la recherche des nouveaux matériaux en particulier les matériaux ferro-magnétiques semi-métalliques et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS).

Le premier chapitre : a pour objectif la mise en contexte des généralités sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques dans les solides qui seront utiles par la suite, cependant ces notions ne remplaceront nullement celles données dans les livres de référence en solide comme Kittel [46], Ashcroft et Mermin [47].

Le deuxième chapitre : est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory) DFT. Premièrement on discute les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques. Ensuite on passe à la présentation de la DFT, qui à été élaborée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn, dont l'idée est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle $F[\rho]$ de la densité, cette fonctionnelle est universelle, à condition de connaître $F[\rho]$, ou du moins une bonne approximation de celle-ci. Nous pouvons donc obtenir l'énergie de l'état fondamental en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque, et par conséquent, les propriétés de l'état fondamental peuvent être obtenues.

Le troisième chapitre : constitue l'outil théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total plus orbitales locales (FP-LAPW) +lo.

Dans Le quatrième chapitre : nous traitons les résultats obtenus suite à la simulation des caractéristiques de notre matériau SrO dopé par le cation de l'élément de transition V sur une structure SrVxO. Les deux structures SrV0.125O et SrV0.25O ont été créées par l'atome V sur interstitiel des sites pour une super cellule de 16 atomes (Sr8O8) ou

nous évaluons l'importance des différents paramètres technologiques en utilisant le code VIEN2K, complétés par des résultats de calculs des propriétés structurales, élastiques et magnétiques par l'approximation GGA-PBEsol. Puis calculer les propriétés électroniques par l'approximation TB-mBJ pour améliorer les gaps.

Enfin, notre travail est bien entendu finaliser par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Henri Lilen. Une brève histoire de l'électronique. Librairie Eyrolles - Paris 5e., 2003.
- [2] John Bardeen and Walter Hauser Brattain. "The transistor, a semi-conductor triode". In: *Physical Review* 74.2 (1948), p. 230.
- [3] Jack S Kilby. Miniaturized electronic circuits. US Patent 3,138,743. 1964.
- [4] André Loranger. Dictionnaire biographique et historique de la micro-informatique. Editions multimondes., 2000.
- [5] SA Wolf et al. "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future". In: *science* 294.5546 (2001), pp. 1488–1495.
- [6] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G. Creuzet, A. Frienderich, J. Chzelas, *Journal of Physical Review Letters* 61, 2472-2475 (1988).
- [7] M. Jullière, *Physics Letters A* 54, 225 (1975).
- [8] J. Kossut, W. Dobrowolski, *Handbook of Magnetic Materials* 7, 231 (1993).
- [9] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* 50, 2024 (1983).
- [10] J. Kübler, A. R. William, C. B. Sommers. *Physical Review B* 28, 1745 (1983).
- [11] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001).
- [12] P. M. Krstajic, F. M. Peeters, V. A. Ivanov, V. Fleurov and K. Kikoin, *Phys. Rev. B* 70, 195215 (2004).
- [13] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, *Physical Review Letters* 50, 2024 (1983)
- [14] I. Galanakis, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 71 (2005).
- [15] R. J. Jr. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, A. Barry, J. M. D. Coey, *Science* 282, 85 (1998).
- [16] K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura. *Nature* 395, 677-680 (1998). [17] H. Bahloul, A. Mokaddem, B. Doumi, M. Berber, A. Boudali, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 32, 2185-2192 (2019).
- [18] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer and F. Dahmane F, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30, 917-923 (2017).
- [19] O. Hamidane, A. Meddour and C Bourouis, *Journal of Electronic Materials* 48, 3276–3284 (2019).

- [20] Y. Huang, W. Jie, Y. Zhou and G. Zha, *Journal of Materials Science & Technology*, 30, 234- 238(2014).
- [21] J.H.Tian, T. Song, X.W. Sun, T. Wang, G. Jiang, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30, 521-528(2017).
- [22] A. Mokaddem et al , *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 28, 157-164(2015). [23] M.A. Akhtar, M.A. Malik, Y.G.Alghamdi, K.S. Ahmad, S.Riaz, S. Naseem. *Materials Science in Semiconductor Processing* 39, 283-291(2015).
- [24] S.M. Alay-e-Abbas, K.M. Wong, N.A. Noor, A. Shaukat and Y. Lei ,*Solid State Sciences* 14, 1525-1535(2012).
- [25] H.Yahi, A.Meddour, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401, 116-123(2016).
- [26] S. A. Mir, D. C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* 2020, 493,165722.
- [27] A. Laroussi, M. Berber, A. Mokaddem, B. Doumi, H. Abid, A. Boudali, *Acta Phys. Pol.A* 2019, 135, 451.
- [28] A. Laroussi, M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, H. Abid, A. Boudali, H. Bahloul, H. Moujri, *Appl. Phys. A* 2019, 125, 676.
- [29] M. E. A. Monir, A. Bahnes, A. Boukortt, A. B. Reguig, Y. Mouchaal, *J. Magn. Magn. Mater.* 2020, 497, 166067.
- [30] M. S. Khan, L. Shi, B. Zou, S. Ali, *Comput. Mater. Sci.* 2020, 174, 109491.
- [31] J. Marquina, E. Quintero, F. Ruetter, Y. Bentarcurt, *Chin. J. Phys.* 2020, 63, 63.
- [32] M. Berber, N. Bouzouira, H. Abid, A. Boudali, H. Moujri, *Rev. Mex. Fis.* 2020, 66, 604.
- [33] K. Pappert, M. J. Schmidt, S. Hümpfner, C. Rüster, G. M. Schott, K. Brunner, C. Gould, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 186402.
- [34] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 363.
- [35] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39, L555.
- [36] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* 1954, 96, 99.
- [37] K. Yosida, *Phys. Rev.* 1957, 106, 893.
- [38] K. Mun Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 2013, 113, 14304.
- [39] B. Khalil, S. Naji, H. Labrim, M. Bhihi, A. G. El Hachimi, M. Lakhali, A. Belhaj, A. Benyoussef, A. El Kenz, *J. Supercond. Novel Magn.* 2014, 27, 203.
- [40] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga, M. Attallah, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 38, 101.

- [41] I. Bouziani, Y. Benhouria, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, Mater. Sci. Eng., B 2020, 253, 114484
- [42] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tad-ger, J. Comput. Electron. 2017, 16, 542.
- [43] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A. Tad-ger, J. Electron. Mater. 2018, 47, 449.
- [44] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. Vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [45] Neil W Ashcroft and N David Mermin. "Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976)". In: Google Scholar 403 (2005).

Chapitre 1

Généralités sur les propriétés fondamentales des semiconducteurs

1.1 Introduction

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour. Les composés semi-conducteurs binaires sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètres optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle important dans les composants optoélectronique.

Une connaissance précise des différentes propriétés tels que structurales, mécaniques et le comportement élastique, ainsi que la structure de bandes du matériau étudié est nécessaire pour l'évaluation de son domaine d'application, les propriétés optiques en particulier, les transitions directes (l'absorption et émission spontanée, émission stimulée d'un photon) et les transitions indirectes sont particulièrement d'une importance principale pour l'étude et la fabrication des composants semiconducteurs magnétiques bien désiré [1].

Comme les matériaux binaires sont principaux, par leurs larges applications dans les cellules photovoltaïques, les photodiodes, et les dispositifs optoélectroniques tels que les Diodes Electro Luminescentes (DEL) ou Diode laser (DL). Les chercheurs veulent progresser ces composants semiconducteurs en exécutant des nouvelles études afin d'améliorer leurs propriétés.

Dans la suite nous présenterons les notions fondamentales sur les semiconducteurs et leurs propriétés tels que les propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques.

1.2 Définition d'un semiconducteur et sa structure électronique

On différencie trois types de matériaux cristallins : les isolants, les conducteurs et les semiconducteurs. Ces derniers ont des propriétés de conductivité électrique intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs : à $T = 0$ K un semiconducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente.

La conductivité des semiconducteurs varie entre 10^{-8} S/cm $\prec \sigma \prec 10^3$ S/cm (silicium 10^{-5} S/cm à 10^3 S/cm), alors que celle des métaux est de l'ordre 10^3 S/cm σ (argent 10^6 S/cm) et celle des isolants est $\sigma \prec 10^{-8}$ S/cm (diamant 10^{-14} S/cm),

1.2.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. Dans l'ensemble des corps solides, le semiconducteur se distingue par des propriétés particulières. L'expression semiconducteur suggère qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins qu'un métal. La conductivité électrique σ ou son inverse, la résistivité électrique $\rho=1/\sigma$, sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présentent l'un des plus vastes domaines de variation. L'influence de la pureté des matériaux semiconducteurs est primordiale pour la grandeur de la conductivité électrique. En général, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semiconducteurs des matériaux important pour l'électronique et ses applications. Alors La conductivité électrique varie sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de :

- La température,
- L'éclairement,
- La présence d'impuretés,
- La pression.

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit une loi qui permet de caractériser incontestablement un semiconducteur. Quand la température augmente, la conductivité d'un semiconducteur augmente. Selon le domaine de température considéré et selon l'état de pureté du matériau [2].

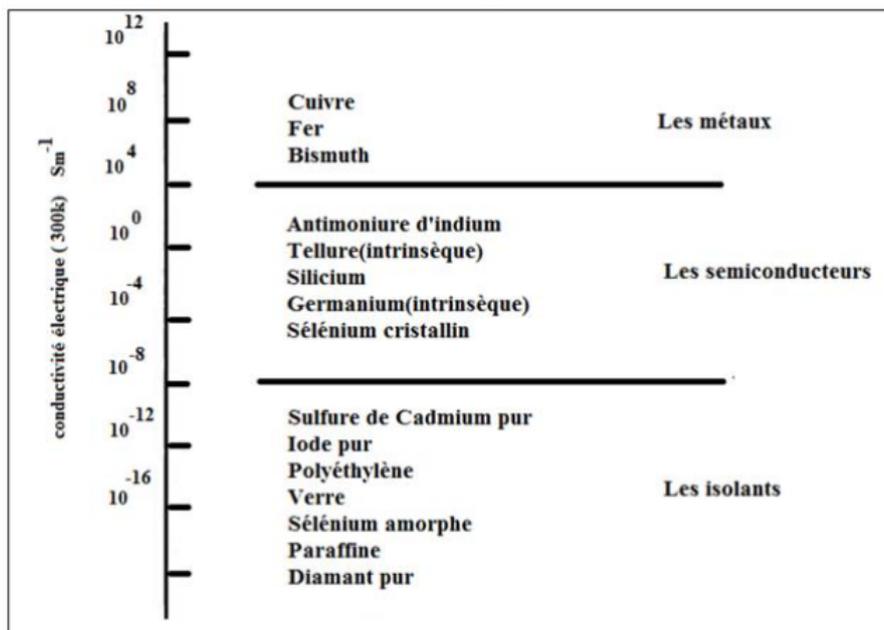


FIGURE 1.1 – Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide ; les limites entre les semiconducteurs et les métaux d'une part, les isolants d'autre part, les isolants d'autres part, ne sont pas strictes [2].

1.2.2 Notion de bandes d'énergie

Les électrons ne peuvent pas orbiter autour du noyau à n'importe quelle distance dans l'espace atomique entourant le noyau, mais seulement certaines orbites très spécifiques sont permises et n'existent que dans des niveaux discrets spécifiques. L'énergie des électrons peut prendre toute valeur à l'intérieur d'un intervalle dépendant de la structure du matériau, on parle de bandes d'énergie. Il peut exister plusieurs bandes auxquelles l'énergie des électrons peut appartenir : ce sont les bandes permises. A l'inverse, il ne peut y avoir d'électrons dont l'énergie appartient aux bandes interdites.

A l'état fondamental de la matière (0 Kelvin), deux bandes ont un rôle particulier [3] :

- Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons participant au maintien de la structure cristalline ; ce sont des bandes dites de valence.
- Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, sont appelées bandes de conduction. L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée gap, ou band gap. C'est un paramètre important pour déterminer les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs et avoir une idée sur leur domaine d'application. Les métaux, les semi-conducteurs et les isolants se distinguent les uns des autres par leurs structures en bande. Leurs structures de bande sont montrées dans la figure ci-dessous

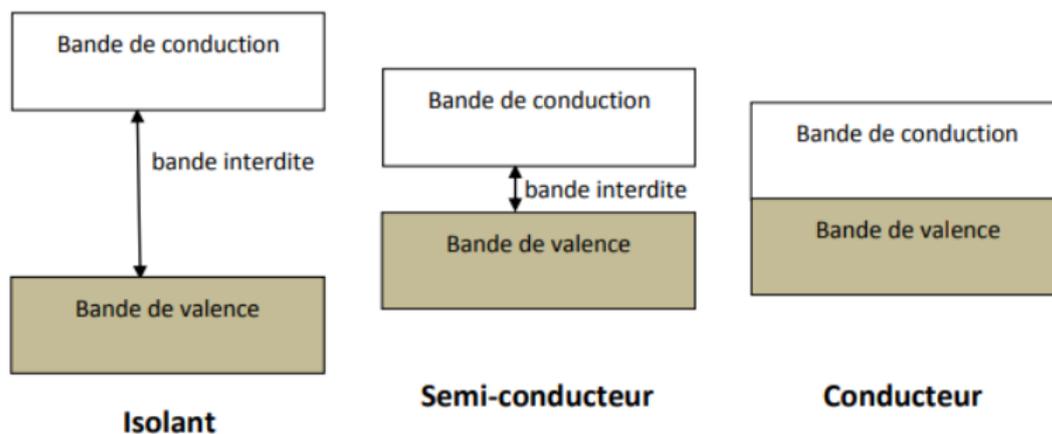


FIGURE 1.2 – Structures de bande d'un isolant, semi-conducteur et un conducteur.

La bande interdite pour les isolateurs est grande, donc très peu d'électrons peuvent sauter l'écart et passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cela signifie que la conductivité électrique de l'isolant est très mauvaise [2]. Une excitation adéquate permettrait aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Par contre, dans les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se rapprochent beaucoup l'une de l'autre et peuvent même se chevaucher, avec l'énergie de Fermi (E_f) quelque part à l'intérieur. Cela signifie que le métal a toujours des électrons qui peuvent se déplacer librement et peuvent donc toujours transporter du courant. Alors que pour les semiconducteurs la bande interdite est plus petite, mais la moindre excitation, thermique ou électrique permettrait aux électrons de la bande de valence de passer à la bande de conduction, compte tenu de la conductivité limitée du semiconducteur. À basse température, aucun électron ne possède suffisamment d'énergie pour occuper la bande de conduction et aucun mouvement de charge n'est donc possible. Au zéro absolu, les semi-conducteurs sont des isolants parfaits. La conductivité électrique du semi-conducteur n'est pas aussi élevée que celle du métal, mais elle n'est pas aussi mauvaise que celle de l'isolant électrique.

1.2.3 Notion de gap direct et de gap indirect

Dans la structure de bande d'un matériau semi-conducteur, la bande interdite est la zone interdite entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) qui ne peut pas être occupée par les électrons. Le gap est la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les extrema des bandes de conduction et de valence sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si le minimum de la bande de conduction et

le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Par contre si ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes, on dit que le semi-conducteur est à gap indirect.

Le phénomène de conduction dans les semiconducteurs est assuré par les porteurs de charge, ces porteurs de charge peuvent être des électrons ou des trous. La différence entre matériaux semiconducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [4].

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [5] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1.1)$$

Où $E_g(0)$ est l'énergie de bande interdite pour $T=0$ K, α et β sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

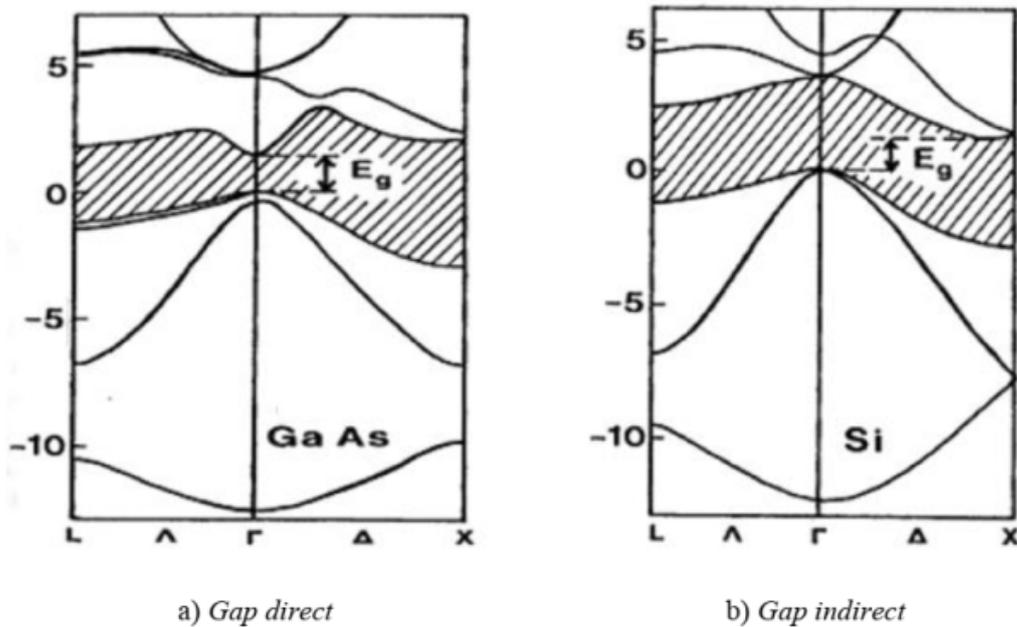


FIGURE 1.3 – Gap direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si).

1.2.4 Conduction par électron et par trou

On peut briser une liaison de valence d'un semiconducteur si on apporte une énergie (thermique ou lumineuse) suffisante : on arrache ainsi des électrons libres (ils ne participent plus à une liaison cristalline), ces derniers peuvent avoir par la suite une transition vers la bande de conduction, les états vacants ainsi créés dans cette bande de valence, sont appelés trous, ils sont dus alors à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin [5]. Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, tous les électrons meuvent dans une direction faisant en sorte que les trous bougent dans la direction opposée. Trous et électrons constituent les porteurs libres intrinsèques dont le nombre est fonction de la température. La neutralité électrique du matériau impose que les trous et les électrons soient en nombres identiques. Les physiciens supposent donc, que cette particule imaginaire (quasiparticule) doit avoir une charge positive, le rôle important joué par ces particules et dû au fait, qu'elles réagissent comme des porteurs de charges mobiles. Ce phénomène est illustré dans les figures I.4. a, b si dessous.

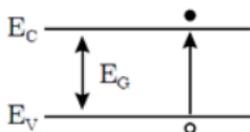


Figure I.4.a : Transition d'un électron de la BV vers la BC.

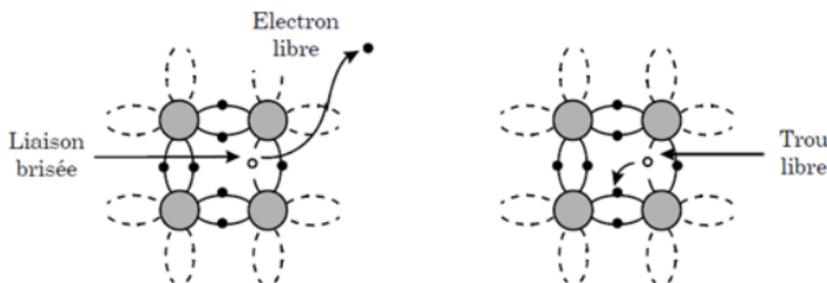


Figure I.4.b : Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente [6].

1.2.5 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque lorsqu'il ne possède aucun défaut physique, ni défaut chimique. Sa structure ne présente aucune lacune, aucune dislocations, et il n'y a aucune impureté dans le réseau (bonne qualité cristallographique). La résistivité d'un tel semiconducteur est élevée, son usage est principalement de servir de matière première pour la fabrication des semiconducteurs extrinsèques. En pratique, il subsiste toujours un certain nombre de défauts ou d'impuretés, et le semi-conducteur intrinsèque représente

en fait un cas limite idéal. Ces semiconducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température [6]. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne peuvent être fournis que par les atomes du réseau, un lien de valence est rompu par l'énergie d'agitation thermique, un électron est ainsi libéré, il vient d'effectuer une transition de la bande de valence à la bande de conduction, on parle de la conductivité intrinsèque qui augmente avec la température.

1.2.6 Semiconducteur extrinsèque

Un semiconducteur extrinsèque est un semi-conducteur pour lequel, à l'équilibre thermodynamique, la concentration en électrons est différente de la concentration en trous. Cette différence est obtenue le plus souvent en introduisant dans le matériau de manière intentionnelle une faible concentration d'impuretés de nature contrôlée. Cet ajout est appelé dopage. Il a une influence considérable sur les propriétés des semi-conducteurs. Les éléments chimiques choisis comme dopant présentent une valence différente de celle du semiconducteur. Ils se positionnent dans son réseau en site substitutionnel, c'est-à-dire en remplacement de certains atomes.

1.2.7 Semi-conducteurs dopés

Le dopage peut être créé de deux manières : Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence supplémentaire, cet électron ne sera pas lié à un atome en particulier et pourra se déplacer librement à travers le réseau : type-n Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence de moins, il y aura donc un trou parmi les électrons de valence. Ce trou peut être rempli par un électron de valence d'un atome voisin, mais cela créera un autre trou. Ce trou peut être vu comme une charge positive mobile : type p.

Du point de vue des bandes d'énergie figure (1.4) :

Type-n : Les atomes d'impureté (appelés donneurs) produisent des niveaux remplis au-dessous de la bande de conduction. Les électrons de ces niveaux peuvent donc atteindre aisément ($\approx 0,05$ eV) la bande de conduction. Ce sont les porteurs de charge mobiles. Les électrons sont dans ce cas appelés porteurs majoritaires. Cependant il existe aussi quelques trous créés par l'énergie thermique. Ces trous qui ne proviennent pas des impuretés sont appelés porteurs minoritaires.

Type-p : Les atomes d'impureté (appelés accepteurs) produisent des niveaux vides au-dessus de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence peuvent atteindre ces niveaux aisément ($\approx 0,05$ eV). Les trous laissés derrière eux dans la bande de valence sont

les porteurs de charge mobiles. Les trous sont dans ce cas appelés porteurs majoritaires. Cependant il existe aussi quelques électrons créés par l'énergie thermique. Ces électrons libres qui ne proviennent pas des impuretés sont appelés porteurs minoritaires.



FIGURE 1.4 – La structure de bandes des semiconducteurs type n et p.

1.2.8 Conclusion

Les matériaux semiconducteurs font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques intéressantes tel que optoélectronique, ou même photovoltaïque. La bonne connaissance des différentes propriétés de ces matériaux tels que Les propriétés structurales, optiques et mécaniques ainsi que leurs comportements sont très intéressantes pour l'évaluation de leur domaine d'application et l'amélioration des performances de ces dispositifs.

1.3 Les propriétés structurales des semiconducteurs

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques) d'un matériau d'un point de vue microscopique. Pour une bonne maîtrise des composants semiconducteurs, il est évidemment nécessaire, d'avoir une connaissance des propriétés structurales de ces matériaux semiconducteurs. Dans cette partie on étudie la structure cristalline (Zinc Blende et Rock Salt), le paramètre cristallin et le réseau réciproque.

1.3.1 Les semiconducteurs cristallins

L'état cristallin se distingue des autres états solides par sa structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes appelé motif du cristal ou maille suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [6].

1.4 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la figure (1.5). Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de $\sqrt{\frac{4}{3}} a [111]$, où a représente le paramètre de maille du matériau.

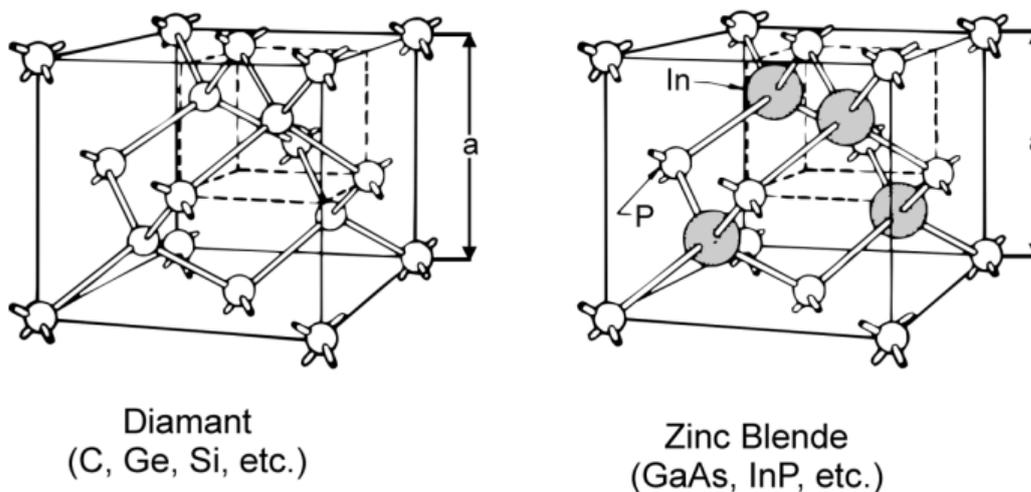


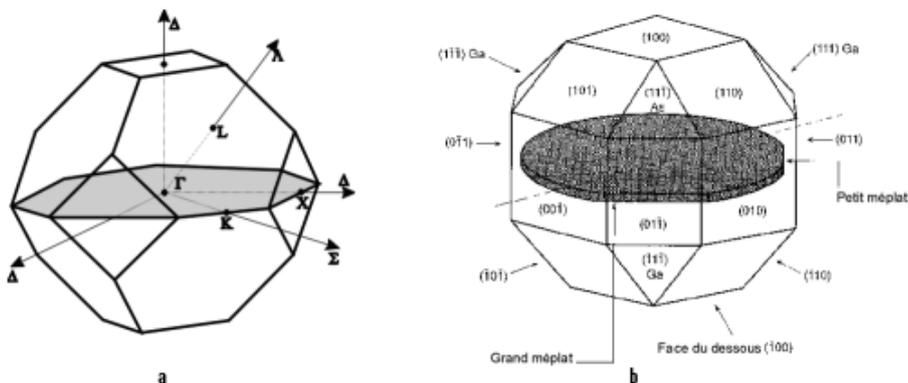
FIGURE 1.5 – mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions (P^+) et (In^-), qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires), qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier.

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, comme cela est illustré sur la figure (1.6.a). Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie :

- les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre 4 (Δ),
- les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre 6 (Δ),

— les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre 2 (Σ).



a) première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende,

b) plans et directions cristallographiques d'un substrat de GaAs.

FIGURE 1.6 – mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc Blende.

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- points X de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- points L de coordonnées $(\pi/a, \pi, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- points K de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure Zinc Blende, du fait de leur décalage $a/4 [111]$, ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques. Ainsi, comme l'illustre la figure (1.6.b), les substrats sont repérés par des méplats (un petit et un grand) qui permettent le repérage des directions cristallographiques.

1.5 Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins

1.5.1 Introduction

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes

des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, au travers de leur variation, l'évolution d'autres propriétés [18]. Dans la région proche de l'équilibre des atomes, le comportement élastique d'un matériau est décrit par une relation entre la contrainte et la déformation. Cette relation est linéaire et réversible et le solide reprend ses dimensions et sa forme initiale après la suppression des forces qui produisent la déformation. Une approximation très largement utilisée, introduite par Hooke, valable dans la limite des faibles déformations. Cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation, ces deux dernières sont décrites respectivement par des deux tenseurs symétriques de 2ème ordre σ_{ij} et ε_{ij} . La proportionnalité entre les deux tenseurs introduit deux constantes caractéristiques du matériau. Pour un matériau isotrope (un polycristal), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles : on utilise souvent le module de Young E et le coefficient de Poisson ν ou le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . De l'autre part, pour les monocristaux nous utiliserons les constantes d'élasticité C_{ij} ou de déformabilité S_{ij} . La détermination de ces différentes paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales reliées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye, l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc

1.5.2 Liaisons cristallines

La structure des éléments chimiques est obtenue en considérant les atomes comme des sphères que l'on dispose les unes à côté des autres de façon plus ou moins périodique. Maintenant, on peut se demander pourquoi de telles structures sont effectivement observées, c'est-à-dire quelles sont les forces de cohésion en jeu.

La mécanique quantique permet d'expliquer pourquoi les atomes ne peuvent être rapprochés indéfiniment les uns des autres. Il existe une force de répulsion due à l'interpénétration des nuages électroniques et au principe de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques. En particulier, des couches complètes ne peuvent s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés, d'énergie plus élevée. L'énergie d'interpénétration dépend donc de la structure électronique, et en particulier de la distribution radiale des électrons autour du noyau.

Le calcul de cette énergie est possible, mais relativement complexe. D'un point de vue empirique, on représente souvent cette énergie par un potentiel de répulsion de la forme B/d^{12} , où B est une constante et d la distance entre deux atomes. On utilise également

parfois une forme exponentielle $\propto e^{-d/d_0}$, où \propto est une constante, et d_0 est une mesure du rayon d'interaction entre les atomes. Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Dans un solide, la distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 fonction de la nature des liaisons (figure I.19) [19, 20].

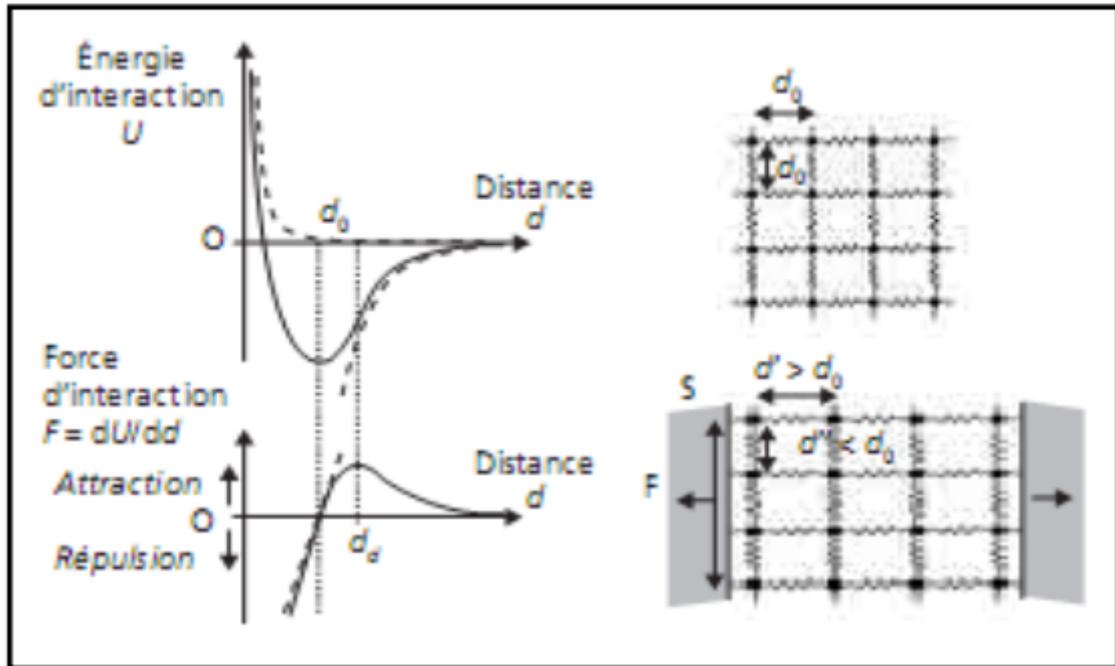


FIGURE 1.7 – Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique d .

De part et d'autre de la distance d'équilibre d_0 , la force de rappel est approximativement proportionnelle à l'écart $d - d_0$. Si on impose aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance d_0 (sauf dans le cas d'un écartement au-delà d'une distance de dissociation des atomes). De telles déformations élastiques nécessitent donc l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont réversibles lorsque cette force extérieure est supprimée.

1.5.3 Élasticité linéaire isotrope

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement $(d - d_0)$. Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou déformations ϵ du solide, sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou contrainte σ (figure I.20), ce qui traduit la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{E(d - d_0)}{d_0} = E \cdot \varepsilon \quad (1.2)$$

Où : σ : est la contrainte, F : est la force exercée, S : la surface d'un matériau solide.

Les contraintes s'exprimant en MPa (ou $N.mm^{-2}$) et les déformations ε_x étant sans dimensions, le coefficient E , appelé module d'élasticité à la traction ou module de Young du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (figure I.20). Dans les axes de la figure I.20.a, les déformations élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte σ_x appliquée dans la direction x [20] :

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E}, \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\frac{\nu}{E} \cdot \sigma_x \quad (1.3)$$

ν : Sans dimension, est ici le coefficient de Poisson, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau.

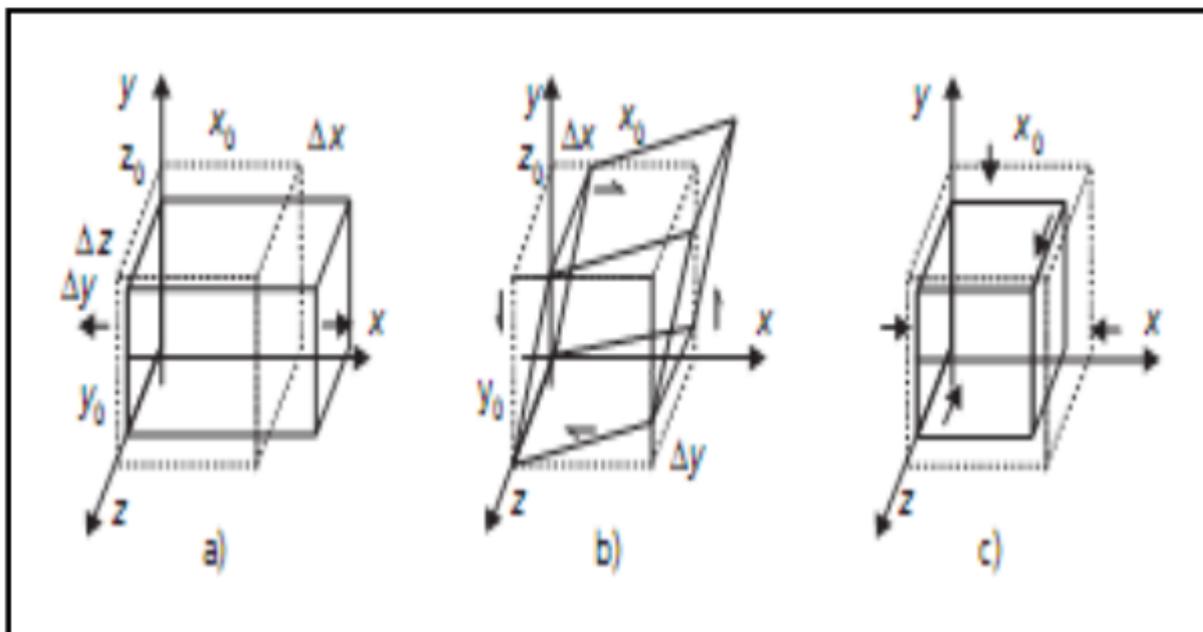


FIGURE 1.8 – Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . b) Contrainte de scission σ_{xy} dans le plan xy . c) Pression hydrostatique P .

1.5.4 Modèle élastique linéaire

Comportement élastique - Contrainte et déformation

Pour décrire l'évolution d'un matériau soumis à une sollicitation quelconque, il faut définir un jeu de paramètres permettant de la définir. La contrainte σ et la déformation ϵ nous permettent de caractériser l'évolution du matériau (Figure I.21). Le modèle de comportement le plus simple associé à une sollicitation est le modèle élastique linéaire, limité aux petites déformations pour son applicabilité au matériau réel. Le comportement élastique est alors caractérisé par une relation linéaire entre les contraintes σ et les déformations ϵ [21]. Considérons un solide auquel on applique une force F . L'intensité de la contrainte subit par le solide s'exprime comme le quotient de la force sur la surface d'application S de la force $\sigma = \frac{F}{S}$. La contrainte s'exprime alors en Pascal. La déformation est le rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale. Elle est sans unité.

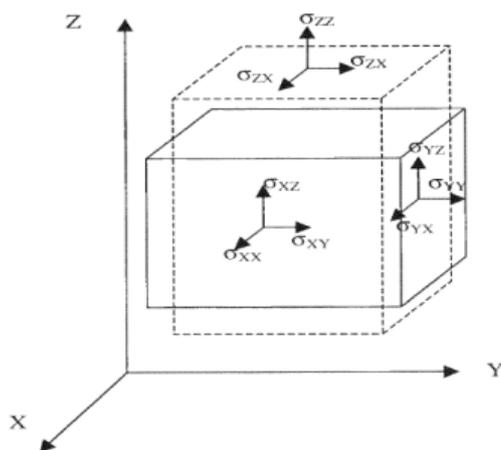


FIGURE 1.9 – Déformation d'un solide mis sous contrainte.

La dépendance entre déformation et contrainte n'est pas simple. En fait, on devine qu'elle dépend de nombreux paramètres, par exemple la température. Pour de petites déformations (figure I.22), il existe une relation de proportionnalité entre déformations et contraintes, relation que nous précisons plus tard. Le comportement du matériau ne dépend pas du temps et les déformations sont réversibles : lorsque l'on cesse d'exercer des efforts sur la pièce, elle reprend sa forme d'origine.

Certains matériaux, cependant, conservent cette réversibilité mais avec une dépendance non linéaire entre déformations et contraintes. Le comportement devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en un point donné appelé la limite élastique. Si on relâche la contrainte dans ce cas le matériau fera revenir dans une nouvelle position

d'équilibre, différente de la première, mais selon une pente égale à celle de son comportement élastique [19].

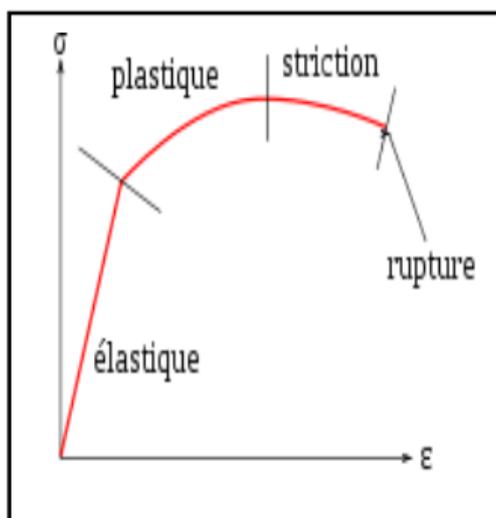


FIGURE 1.10 – Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uniaxiale (traction).

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Pour les faibles déformations, Robert Hooke (1678), a été observé expérimentalement que les déformations d'un solide sont linéairement proportionnelles aux contraintes qui lui sont appliquées, le solide revient à son état initial quand les contraintes sont supprimées. Par contre, quand les déformations augmentent et dépassent une certaine limite, ces déformations ne sont plus élastiques. Après cette limite élastique, le solide se déforme d'une façon permanente (déformation plastique) et finalement il se brise. La loi de Hooke est basée sur deux aspects importants :

- * La linéarité.
- * L'élasticité.

La linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », et l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial. Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, pour laquelle, il a montré que la déformation est linéairement proportionnelle à la grandeur de la contrainte appliquée [19, 20].

La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformation. Aujourd'hui, la loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} \cdot \bar{\epsilon} \quad (1.4)$$

Où :

\bar{C} est le tenseur des constantes élastiques (s'appelé aussi tenseur des rigidités).

$\bar{\epsilon}$ est le tenseur des constantes de déformabilités (le tenseur s'appelé aussi tenseur de complaisance).

Le tenseur des constantes élastiques \bar{C} fait intervenir l'ensemble des caractéristiques élastiques du matériau et contient toutes les informations sous forme de composantes qui permettent de décrire quantitativement le comportement élastique linéaire du matériau. $\bar{\sigma}$ est $\bar{\epsilon}$ de range 4, leurs composantes covariantes sont C_{ijkl} . σ et ϵ sont des tenseurs de range 2 respectivement de contraintes (σ_{ij}) et de déformations (ϵ_{ij}). Dans ce cas, chaque composante du tenseur de contraintes est fonction linéaire de toutes les composantes du tenseur des déformations :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (1.5)$$

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses) S_{ijkl} par la relation suivante [22] :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (1.6)$$

1.5.5 Tenseur des contraintes

Les contraintes appliquées à un cristal (corps à trois dimensions) sont représentées par un tenseur de 2ème ordre noté σ_{ij} , est également représenté par une matrice 3x3 symétrique [23].

Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ_{ij} sont représentées sur la figure I.23.

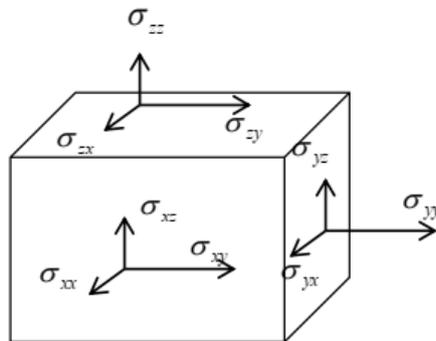


FIGURE 1.11 – Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes.

Dans la notation σ_{ij} ($i, j = 1, 2$ ou 3) l'indice i indique la direction du vecteur force et j réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force. Les composantes σ_{ij} sont appelés

contrainte normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (figure I.23). Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles (cisaillements) puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [19]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

1.5.6 Tenseur des déformations

On considère un corps déformé :

- la position des molécules varie, ainsi que leur distance relative, ce qui augmente leur énergie élastique, induisant des forces de rappel entre les molécules,
- il existe donc des contraintes au sein du corps déformé. Si le corps est à l'équilibre mécanique, alors la résultante des forces qui s'exercent sur chaque élément de volume est nulle.

Si un corps se déforme (Figure I.24) : le point M se déplace en M' au cours de la déformation. Soit \vec{r} le vecteur de position du point initiale du point M et \vec{r}' le vecteur de position après déformation

$$\vec{r} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \vec{r}' \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

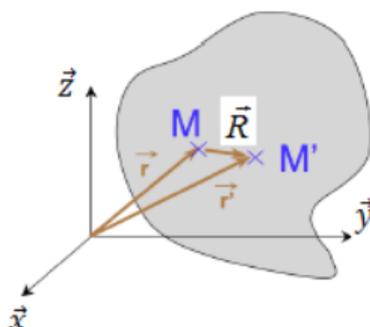


FIGURE 1.12 – Vecteurs de position initiale et après la déformation.

On définit le vecteur déplacement : $\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}$

$$\vec{R} \begin{pmatrix} u = x' - x \\ v = y' - y \\ w = z' - z \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes. Les nouveaux axes x' , y' , z' peuvent être exprimés en fonctions des anciens axes orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} comme suit [23, 24] :

$$\begin{aligned} \vec{x}' &= (1 + \varepsilon_{xx}) \vec{x} + \varepsilon_{xy} \vec{y} + \varepsilon_{xz} \vec{z} \\ \vec{y}' &= \varepsilon_{yx} \vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy}) \vec{y} + \varepsilon_{yz} \vec{z} \\ \vec{z}' &= \varepsilon_{zx} \vec{x} + \varepsilon_{zy} \vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz}) \vec{z} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Les ε_{ij} , $i, j \rightarrow x, y, z$ définissent la déformation.

Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (1.10)$$

Et d'après (1.8), soit :

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx}) \vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy}) \vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz}) \vec{z} \quad (1.11)$$

On peut écrire sous une forme plus générale comme suit :

$$\vec{R} = u(r) \vec{x} + v(r) \vec{y} + w(r) \vec{z} \quad (1.12)$$

Dans le cadre d'hypothèse des petites perturbations, le tenseur des déformations linéarisées est de 2eme ordre et se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.13)$$

Avec ($x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$) et ($u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w$)

Donc les déformations suivant les trois directions x, y, z sont écrites comme suit :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (1.14)$$

Le tenseur des déformations est symétrique $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ donc, l'équation (1.13) servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes comme suit :

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \text{ et } \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (1.15)$$

Les composantes diagonales du tenseur ε_{ii} représentent les allongements (ou les compressions) relatifs dans la direction i (selon l'axe x_i), et les autres composantes du tenseur ε_{ij} ($i \neq j$) sont les déformations de cisaillement. Les ε_{ij} sont les composantes d'un tenseur d'ordre 2 : le tenseur des déformations est [19, 25] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

1.5.7 Tenseur de constantes d'élasticité (Constantes de souplesse)

Les tenseurs des constantes et compliances élastiques (C_{ijkl} , S_{ijkl}) donnent la relation linéaire entre la déformation et la contrainte.

Les tenseurs \bar{C} et \bar{S} sont a priori 81 composantes. Les indices i, j, k et l prennent les valeurs 1, 2 et 3. Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), font en sorte que $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$ (ainsi, $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$), ce qui permet de ramener le tenseur des constantes élastiques \bar{C} à une matrice 6x6 (36 composantes).

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt [26] a proposé de remplacer les paires ij par I et kl par J , dont les deux indices I et J varient entre 1 et 6 [22, 27].

Notation tensorielle (ij,kl)	xx	yy	zz	yz	zy	xz	zx	xy	yx
Notation matricielle (I,J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Les équations (1.5) et (1.6) deviennent alors :

$$\sigma_1 = C_{ij} \varepsilon_j \text{ et } \varepsilon_1 = S_{ij} \sigma_j \quad (1.17)$$

Les tenseurs de contraintes et de déformations étant des matrices symétriques, la notation de Voigt permet de réduire leur représentation à un vecteur de dimension six et par conséquent la loi de Hooke, (1.17) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} & \sigma_{14} & \sigma_{15} & \sigma_{16} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} & \sigma_{24} & \sigma_{25} & \sigma_{26} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} & \sigma_{34} & \sigma_{35} & \sigma_{36} \\ \sigma_{14} & \sigma_{24} & \sigma_{34} & \sigma_{44} & \sigma_{45} & \sigma_{46} \\ \sigma_{15} & \sigma_{25} & \sigma_{35} & \sigma_{45} & \sigma_{55} & \sigma_{56} \\ \sigma_{16} & \sigma_{26} & \sigma_{36} & \sigma_{46} & \sigma_{56} & \sigma_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

Des considérations sur le travail de déformation et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) [19].

1.5.8 Cas d'un crystal à symétrie cubique

Toute symétrie présente dans la structure peut rendre certaines de ces composantes égales et d'autres peuvent être fixées à zéro. Ainsi, un cristal cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes non nuls de symétrie différents (C_{11} , C_{12} , et C_{44}), chacun représentant trois constantes élastiques égales ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$) et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constantes élastiques se simplifie et la matrice [C] s'écrit dans ce cas [19, 22].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

Des notations identiques pour la matrice constantes de souplesse [S], qui a la même forme de [C], conduisent aux relations suivantes : [28]

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

Les composantes C_{ij} et S_{ij} sont reliés entre eux par les relations suivantes [25] :

$$C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (1.21)$$

$$S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (1.22)$$

1.5.9 Cas des matériaux isotropes

Un matériau isotrope n'a que deux constantes élastiques indépendantes C_{11} et C_{12} , vu que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}$; et $C_{44} = C_{55} = C_{66} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2}$:

Les modules d'élasticité C_{ij} sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques ou des changements de pression comme le cas de notre travail. Des propriétés telles que le module de masse (réponse à une compression isotrope), le coefficient de Poisson, le module de Young, les constantes de Lamé, etc. peuvent être calculées à partir des valeurs de C_{ij} et S_{ij} [18].

La constante C_{11} est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions $\langle 100 \rangle$ (élasticité de la longueur). C_{44} représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme). Le C_{12} ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le C_{11} nous donnent le module de compression B et de cisaillement G [29, 30].

Les méthodes pour déterminer les constantes élastiques à partir des premiers principes impliquent généralement de régler la contrainte ou la déformation à une valeur finie, en ré-optimisant tous les paramètres libres et en calculant l'autre propriété (la contrainte ou la déformation, respectivement). En choisissant soigneusement la déformation appliquée, les constantes élastiques peuvent alors être déterminées. Cependant, l'application d'une déformation homogène donnée (déformation) et le calcul de la contrainte résultante nécessitent généralement beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unitaire est fixe et ne nécessite pas d'optimisation. C'est la méthode implémentée dans notre code utilisé CASTEP.

Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes sophistiquées pour le calcul des

constantes élastiques à partir des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité par exemple, les méthodes de réponse linéaire, mais elles impliquent des modifications significatives du code DFT lui-même. Les résultats de ces études et de nombreuses études similaires montrent que la précision des constantes élastiques DFT est généralement inférieure ou égale à 10 de l'expérience. Ceci nous permet de prédire des constantes élastiques pour de nouveaux matériaux, ou pour des matériaux où les données expérimentales n'existent pas ; prédire les propriétés élastiques sous pression ou résoudre les écarts entre résultats expérimentaux contradictoires. Parmi ses méthodes, il existe deux méthodes destinées beaucoup plus pour le calcul des constantes élastiques du solide cubique zinc blende à partir des calculs de premier principe [19] :

Dans la première méthode, la technique de calcul du tenseur de contrainte-déformation est appliquée. Les constantes élastiques sont déterminées en calculant le tenseur de contrainte pour des petites déformations, cette méthode est développée par Nielsen et Martins [30]. Les forces appliquées sur les atomes ont été dérivées à partir du théorème de Hellmann-Feinmann [31, 32]. Les détails de calcul des constantes C_{ij} dans cette méthode sont donnés comme suit :

Pour une petite déformation ε_1 le long de la direction (100), les constantes élastiques C_{11} et C_{12} sont dérivées à partir des relations harmoniques :

$$C_{11} = \sigma_1 / \varepsilon_1 \quad (1.23)$$

$$C_{12} = \sigma_2 / \varepsilon_2 \quad (1.24)$$

Où : σ_i, ε_i avec (i=1,2) représentent respectivement la contrainte et la déformation. Le calcul de la constante élastique C_{44} est plus compliqué que celui de C_{11} et C_{12} . Une déformation $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6$ est maintenant appliquée le long de la direction [111] de la structure zinc blende. Cette déformation rend les liaisons atomiques dans la direction [111] non équivalente aux autres liaisons dans les directions $[\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}]$, en conséquence les positions atomiques dans la maille élémentaire ne peuvent être déterminées par la seule connaissance de la symétrie. Kleinman [33] a défini un paramètre de déformation interne ξ , qui décrit les positions relatives des cations et des anions dans les altérations de tensions conservant le volume pour lesquelles les positions par symétrie. On connaît qu'une faible valeur de ξ indique qu'il y a une grande résistance contre la courbure ou l'altération angulaire et vice versa [19]. En pratique ξ est attendu d'être dans la gamme de $0 < \xi < 1$. Nielsen et Martin [30] ont décrit une méthode de calcul qui permet de déterminer les quantités C_{44}^0 , ξ et la fréquence optique des phonons ω_Γ au point Γ à

partir des forces et des contraintes, et ils ont donné une relation entre la contrainte et la déformation qui permet de calculer C_{44} .

$$\sigma_4 = \left[C_{44}^0 - \Omega^{-1} \Phi \left(\xi a_0 / 4 \right)^2 \right] \varepsilon_4 = C_{44} \varepsilon_4 \quad (1.25)$$

Où :

C_{44}^0 :est la constante élastique en absence de déplacement interne ;

Φ :est la constante de force donnée par la relation, avec : $\mu \omega_{\Gamma}^2$ (μ est la masse réduite des deux atomes) ;

a_0 :est le paramètre de réseau d'équilibre ;

Ω :est le volume de la maille ;

ξ :est le paramètre de déformation interne.

Une méthode qui a été introduite en 2005, elle utilise la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [34]. Son principe repose sur l'utilisation des dérivées premières des fonctions d'onde par rapport à la perturbation (ici la déformation ou le déplacement atomique) pour évaluer les dérivées secondes de l'énergie. Le calcul des dérivées premières des fonctions d'onde se fait de manière auto-cohérente, ce qui donne un calcul assez long. Mais une fois connues, on peut évaluer très rapidement toutes les dérivées secondes que l'on souhaite. Hamann et coll. [35, 36] ont implémenté la prise en compte systématique des constantes élastiques internes dans un calcul ab initio [37]. Ils calculent l'ensemble des éléments des différents tenseurs grâce à la DFPT pour en déduire la contribution des constantes élastiques internes. Même s'ils ne font pas l'économie de calculer uniquement les éléments indépendants, ceci ne leur coûte quasiment aucun temps de calcul supplémentaire, car le plus gros du temps de calcul se passe dans l'évaluation des dérivées premières des fonctions d'onde. Cependant, de par sa facilité d'utilisation et ses faibles temps de calcul, cette méthode est un standard, et elle est devenue rapidement une méthode de choix, pour évaluer les constantes élastiques des matériaux [19, 8].

1.5.10 Modules élastiques isotropes

Le module élastique est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. L'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain type de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

1.5.11 Module de Young et coefficient de Poisson

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829), avait constaté que le rapport entre la contrainte de traction appliquée σ et la déformation qui en résulte (un allongement relatif ε) est constant. Le module de Young (appelé aussi module d'élasticité longitudinale) est défini par la relation $E = \sigma/\varepsilon$. C'est un coefficient de proportionnalité propre à chaque matériau qui caractérise la résistance à la déformation uniaxiale et possède la dimension de la contrainte et se mesure souvent en GPa [25].

Quand un matériau subit un allongement (ou raccourcissement) axial, elle subit en même temps, une contraction (dilatation) transversale. Si la contrainte axiale demeure inférieure à la limite élastique, le rapport entre la déformation transversale et la déformation unitaire axiale demeure constant. Ce rapport a été mis en évidence analytiquement par Denis Poisson, mathématicien Français (1781- 1840), qui en détermina la valeur à partir de la théorie moléculaire de la constitution de la matière. Ce rapport appelé coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ($\nu =$ contraction transversale unitaire / allongement axial unitaire). Afin de bien saisir l'importance de cette constatation, référons-nous à la figure 1.11 qui représente les dimensions géométriques initiales et finales d'une éprouvette soumis à une sollicitation de traction pure P. Pour les besoins de cette analyse nous donnerons des indices aux allongements unitaires; ainsi nous appellerons ε_L déformation unitaire longitudinale (généralement appelée ε simplement) et ε_R déformation unitaire radiale.

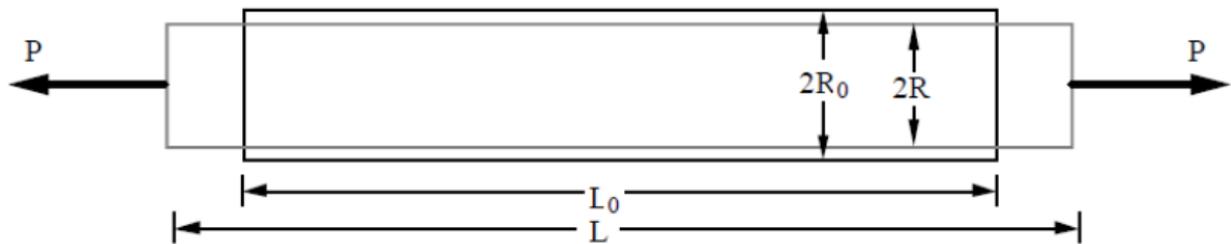


FIGURE 1.13 – Relation reliant ν et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.

La déformation unitaire longitudinale résultante $\varepsilon_L = \Delta L/L_0$ (avec l'allongement longitudinal $\Delta L = L - L_0$), et la déformation unitaire radiale $\varepsilon_R = \Delta R/R_0$ (avec l'allongement radial $\Delta R = R - R_0$), le coefficient de Poisson (ν) s'exprime donc, comme suit :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_L} = \frac{(R_0 - R)/R_0}{(L - L_0)/L_0} \quad (1.26)$$

Le calcul précis de telles contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques

définissant la surface du semiconducteur [19].

Dans le cas général, la rigidité uniaxiale d'un solide dans une telle direction est caractérisée par le module de Young défini par :

$$E_{ii} = \sigma_{ii} / \varepsilon_{ii} \quad (1.27)$$

Ainsi, le coefficient de Poisson est donné par l'expression suivante :

$$\nu_{ii} = -\varepsilon_{ii} / \varepsilon_{jj} \quad (1.28)$$

Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. C'est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle $[0; 0,5]$. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur. Il est toujours inférieur ou égal à 0,5. S'il est égal à 0,5, le matériau est parfaitement incompressible. Les matériaux structurellement complexes peuvent avoir des coefficients de Poisson supérieurs à 0,5. C'est le cas des granulaires, des poreux, des textiles [25].

1.5.12 Module de compressibilité

Le module de compressibilité B (est appelé aussi Module de rigidité à la compression) est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression [18]. Il caractérise la déformation volumique lors de l'application d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique) sans changement de forme (voir figure I.28). Autrement dit, le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique appliquée.

Pour le module de compressibilité, la loi de comportement établit par la relation suivante :

$$\sigma = B \cdot \varepsilon \quad (1.29)$$

Où :

σ : est la contrainte isotrope ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$);

ε : est la déformation résultante dû à la variation relative de volume

Dans le cas d'une compression hydrostatique appliquée : $\sigma = -dP$, la loi de comportement $\sigma = B \cdot \varepsilon$, s'écrit alors :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (1.30)$$

Avec : V est le volume du corps à une pression appliquée P . Plus B est élevé plus le matériau est peu compressible (c.-à-d. plus rigide). Pour les systèmes cubiques le module de compressibilité B peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} donnée par [23]

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (1.31)$$

L'évolution du module de compressibilité pour certains semiconducteurs (Groupe : IV, III-V et II-VI) dans leurs phases cubiques en fonction de la distance interatomique est illustrée sur la figure 1.14. D'après cette figure, nous remarquons que le module de rigidité est considérable lorsque la distance interatomique devient plus petite, c'est le cas du diamant qui a la plus petite distance interatomique, donc c'est le plus dur et le plus rigide [38].

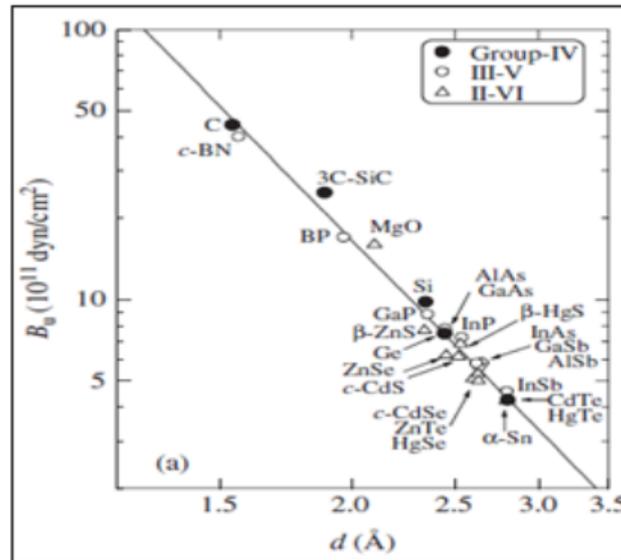


FIGURE 1.14 – Evolution du module de compressibilité de certains semiconducteurs (Groupes : IV, III-V et II-VI) en fonction de la distance interatomique [38].

La compressibilité K est l'inverse du module de compressibilité B , en physique, en parlant d'un corps, qui est susceptible d'être comprimé, dont le volume peut être réduit sous l'action d'une pression.

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right) = \frac{1}{B} \quad (1.32)$$

Les solides ayant de longues liaisons faibles ont généralement des compressibilités plus élevées que ceux avec des liaisons fortes courtes. Ceci est bien illustré dans la figure 1.15 avec les compressibilités de certains composés binaires dans leurs structures NaCl. Les

composés avec de longues liaisons faibles sont plus facilement à comprimé. Valeurs de K en unités de $10^{-11}m^2 / N$ [41].

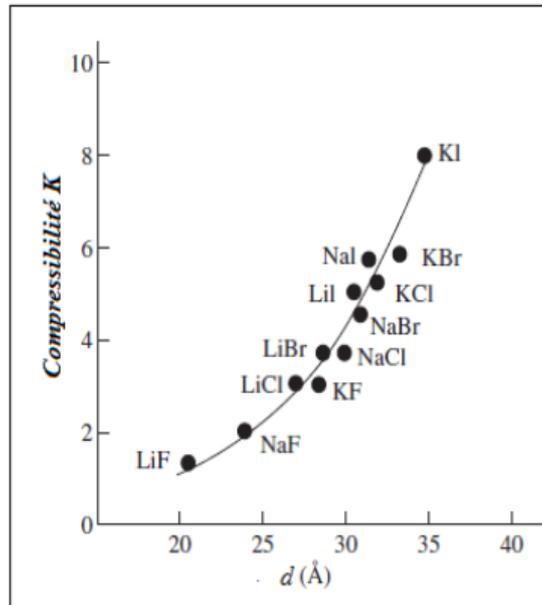


FIGURE 1.15 – Compressibilité K pour certains composés binaires en fonction de la distance interatomique [19].

1.5.13 Module de cisaillement

Le module de cisaillement (appelé aussi module de glissement), est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations produites par une contrainte de cisaillement (voir figure 1.14). Autrement dit, c'est la résistance au changement de forme à volume constant. La contrainte de cisaillement τ est liée à l'angle de déformation θ par le module de cisaillement à travers la relation suivante [19] :

$$\tau = G.\theta = 2.G.\gamma \quad (1.33)$$

Où :

G : est le module de cisaillement en GPa,

θ : L'angle de déformation,

γ : Déformation par distorsion (glissement).

$$\gamma = \frac{W}{L_0} = \frac{\tau}{2G} \quad (1.34)$$

Avec,

W : Déplacement latéral relatifs,

L_0 :est l'épaisseur.

Les constantes d'élasticité B, G, E et ν ne sont donc pas indépendantes, mais ils sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (1.35)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (1.36)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (1.37)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (1.38)$$

Pour donner une meilleure description du comportement élastique des solides et plus précisément en élasticité linéaire, deux autres coefficients, généralement sont également utilisés, ils sont appelés coefficients de Lamé (μ et λ). Ces deux paramètres constituent un paramétrage des modules élastiques pour les matériaux homogènes isotropes, et sont donc liés aux autres modules. On peut également exprimer les coefficients de Lamé en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν : [41, 42]

Le premier coefficient de Lamé

$$\lambda = \frac{E\nu}{[(1 + \nu)(1 - 2\nu)]} \quad (1.39)$$

Le second coefficient de Lamé

$$\mu = \frac{E}{[2(1 + \nu)]} \quad (1.40)$$

Pour le système cubique (solides monocristallins), le module de cisaillement G est aussi peut être exprimé comme une combinaison linéaire des constantes élastiques C_{11} et C_{12} [19] :

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (1.41)$$

1.5.14 Approximation de Voigt-Reuss-Hill

Les matériaux polycristallins sont des matériaux solides constitués des multitudes de petits cristaux appelés cristallites de taille et d'orientation variées. La différence d'orientation de cristallite à cristallite implique alors que chaque cristallite répond de façon différente à la sollicitation appliquée. Généralement la formule précédente (I.45) ne donne

pas de bons résultants pour des solides polycristallins, c'est pour cette raison qu'on doit passer à une autre méthode ou les différentes réponses sont moyennées. La méthode les plus utilisés en calcul ab-initio est celle de Voigt-ReussHill et qui donne plus précisément aux résultats des modules d'élasticité isotropes. Vu que, l'approximation de Voigt (1889), considère que les déformations sont uniformes dans le matériau alors que celle de Reuss (1929), considère que ce sont les contraintes qui sont uniformes. Ces deux approximations forment des bornes du tenseur effectif.

L'approximation de Voigt-Reuss-Hill [43-45], proposé par Hill (1952), est une moyenne des deux bornes (celui de Voigt et celui de Reuss), à savoir la borne inférieure de Voigt et la borne supérieure de Reuss, le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux bornes. L'approximation de Voigt-Reuss-Hill fournit la meilleure estimation des propriétés mécaniques des matériaux polycristallins à partir des constantes élastiques connues et la valeur moyenne de ces quantités donne des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Elle est donnée par l'expression suivante : [24, 26]

$$G_{VRH} = \frac{1}{2} (G_V - G_R) \quad (1.42)$$

Ici, G_V est appelé module de Voigt [26], qu'est définie par [38, 46] :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (1.43)$$

Et, G_R est appelé module de Reuss [47], qu'est donné par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (1.44)$$

Pour déterminer si un matériau est fragile où ductile, Pugh [48], a proposé la relation empirique ($\frac{B}{G} = 1.75$) reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour ($\frac{B}{G} \succ 1.75$), le matériau est ductile, autrement, pour ($\frac{B}{G} \prec 1.75$), le matériau est fragile [22].

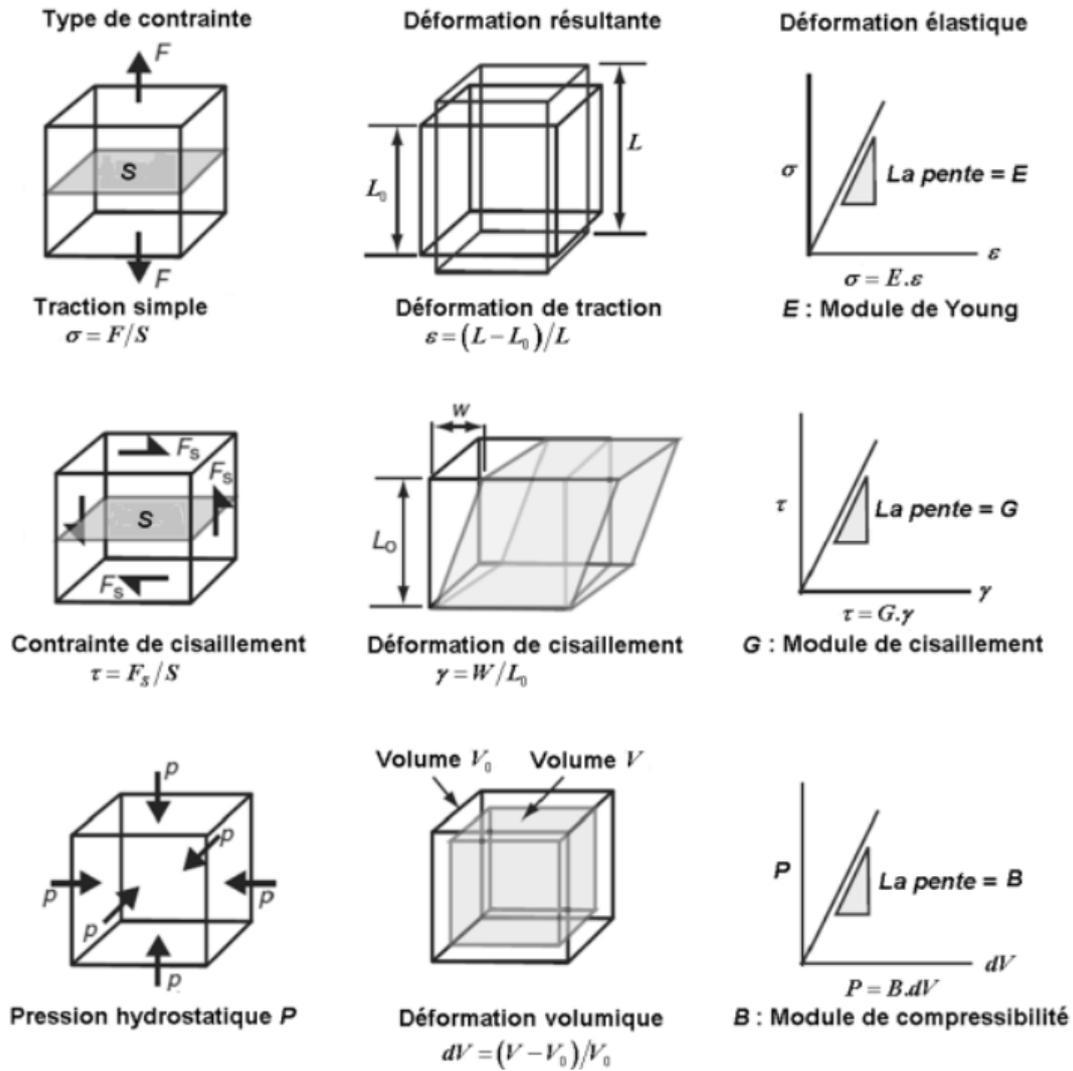


FIGURE 1.16 – Representation schématique des différents modules d’élasticité isotropes : Module de Young E , module de compressibilité B et module de cisaillement G [22].

1.5.15 Anisotropie élastique

Au sens général du terme, on parle d’anisotropie lorsque les caractéristiques d’un corps dépendent de son orientation. Un corps macroscopique est anisotrope lorsqu’il possède une dépendance directionnelle, contrairement à un corps isotrope. L’anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d’un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l’anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre A_E introduit par Every [50] où le facteur d’anisotropie A_Z [51]. Ces deux paramètres peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques C_{ij} . Ils se donnent :

$$A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \quad (1.45)$$

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (1.46)$$

Généralement, dans un cristal élastiquement isotrope, on trouve que $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$, alors $A_E = 0$ et $A_Z = 1$. Par contre pour un cristal anisotrope, les valeurs sont usuellement : $A_E \neq 0$ et $A_Z \neq 1$, l'écart de 0 (pour A_E) et de 1 (pour A_Z) traduit le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si $A_Z < 1$, le cristal est le plus rigide le long des axes $\langle 100 \rangle$, et quand $A_Z > 1$, le cristal est plus rigide le long des diagonales $\langle 111 \rangle$ [19, 22].

1.5.16 Vitesses de propagation des ondes élastiques

Les ondes élastiques résultent de déplacements de particules se propageant seulement dans des milieux matériels, alors que les ondes électromagnétiques se propagent aussi dans le vide. Il existe deux types d'ondes fondamentales :

- * Les ondes longitudinales (ondes de compression) : Le déplacement des particules s'effectue parallèlement au vecteur d'onde. Lorsqu'une onde longitudinale plane se propage dans un solide, elle apparaît telle une succession de compressions et de dilatations si bien que le volume occupé par un nombre donné de particules varie.

- * Les ondes transversales (ondes de cisaillement) : Le déplacement des particules s'effectue perpendiculairement au vecteur d'onde. Le glissement des plans parallèles contenant les particules (plans perpendiculaires au vecteur d'onde) ne donne lieu à aucune variation de volume compte-tenu du fait qu'ils glissent les uns par rapport aux autres sans variations de distance.

Ces ondes se propagent dans des milieux solides isotropes et illimités, c'est-à-dire que les dimensions du solide sont très grandes devant l'étendue du faisceau d'ondes et que les effets de bord sont négligeables. Dans le cas où le milieu est illimité et anisotrope, trois modes de propagation (ondes planes) peuvent exister simultanément pour une même direction de propagation avec des vitesses différentes et des polarisations orthogonales : une onde quasi-longitudinale dont la polarisation est la plus proche de la direction de propagation et deux autres ondes quasi-transversales dont les vitesses sont habituellement plus faibles que celle de l'onde quasi-longitudinale.

Ces trois ondes couplées ne sont purement longitudinales ou transversales que pour certaines directions particulières, appelées directions de modes pures, liées à la symétrie cristalline du milieu [52]. Les vitesses de propagation des ondes élastiques sont fortement

dépendant des directions de propagation. Pour un système cubique, la vitesse de propagation de l'onde longitudinale v_L et celles de l'onde transversale (v_{T1} et v_{T2}) selon les trois directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ sont regroupées dans le tableau 1.1 [53, 22].

Direction de propagation	Polarisation	Constante élastique	Vitesse d'onde
[100]	[100] (L)	C_{11}	$v_L^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$
	\perp au (100) (T)	C_{44}	$v_T^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[110]	[110] (L)	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$	$v_L^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$
	$[\bar{1}\bar{1}0]$ (T1)	$(C_{11} - C_{12})/2$	$v_{T_1}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$
	[001] (T2)	C_{44}	$v_{T_2}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[111]	[111] (L)	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$	$v_L^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$
	\perp au (111) (T)	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$	$v_T^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$

TABLE 1.1 – Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$.

La figure montre les trois directions de propagation principales $[100]$, $[110]$ et $[111]$, dans un solide cristallin cubique. On observe que les vecteurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales, sont parallèles au vecteur \vec{k} , alors que les vecteurs des vitesses de propagation des ondes transversales, sont perpendiculaires au vecteur d'onde \vec{k} .

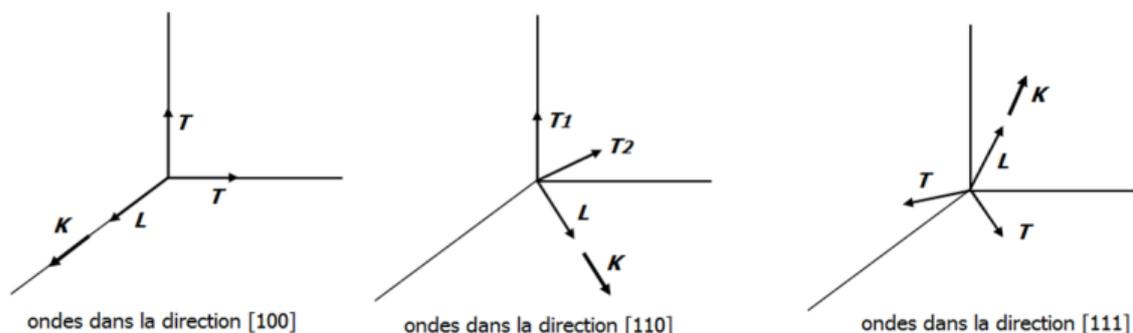


FIGURE 1.17 – Principales directions de propagation $[100]$, $[110]$ et $[111]$ dans un solide cristallin cubique.

1.5.17 Température de Debye

La température de Debye, est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, c'est-à-dire la température la plus élevée qui puisse être atteinte en raison d'une seule vibration normale. Ce paramètre dépend de la chaleur spécifique et de la température de fusion du matériau. La température de Debye θ_D peut être estimée à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques ν_m par l'équation suivante [19, 51] :

$$\phi_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3}{4\pi V_a} \right)^{1/3} \nu_m \quad (1.47)$$

Où : h : est la constante de la Planck ($h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{js}$),

k_B : est la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{j.deg}^{-1}$),

ν_m : est la vitesse moyenne des ondes élastiques,

V_a : est le volume atomique. Pour la phase cubique zinc-blende : $V_a = V/8$, d'où l'équation (1.47) devient :

$$\theta_D \approx \frac{0.59548}{a} \nu_m \quad (1.48)$$

a : représente le paramètre de maille (Å) La vitesse moyenne, ν_m , peut être calculée par la formule approximative suivante [22] :

$$\nu_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (1.49)$$

Où : ν_l et ν_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales. Ces deux vitesses peuvent être calculés à partir des modules de compressibilité B et de le module de cisaillement G et la densité cristalline g du matériau à partir d'équation de Navier via les équations de Navier [54, 55]

$$\nu_l = \left(\frac{3B + 4G}{3g} \right)^{1/2} \quad (1.50)$$

$$\nu_t = \left(\frac{G}{g} \right)^{1/2} \quad (1.51)$$

1.5.18 Equation d'état

C'est une relation qui lie le volume de la maille et la pression hydrostatique à laquelle il est soumis. Généralement, les méthodes ab initio utilisent cette équation d'état comme un moyen d'estimation de paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B)

et sa dérivée par rapport à la pression B_0 , et le volume d'équilibre V_0 , le calcul se fait à partir des diagrammes des équations d'état $P(V)$ ou $E(V)$ qui ont été ajustés (fitting) par l'équation d'état de troisième ordre de BirchMurnaghan [56] qui s'écrit :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1.52)$$

Où :

V_0 : est le volume de la maille à $P=0$,

V : est le volume de la maille à $P \neq 0$

1.5.19 Critères de stabilité mécanique et la pression de transition

La structure cristalline des solides peut se modifier de façon très importante sous l'effet de la pression. Ce paramètre peut produire des variations de volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent de modifications des paramètres d'équilibre. Généralement, l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs) G en fonction de la pression, nous permet de déterminer la pression de transition de phase [18]. L'enthalpie libre est définie par la relation :

$$G = U + PV - TS \quad (1.53)$$

Où :

U : l'énergie interne,

P : la pression appliquée,

V : le volume à pression donnée,

T : la température, S : l'entropie,

Dans notre cas, on a $T=0$ K, donc G se réduit à l'enthalpie H , et devient :

$$G = H = U + PV \quad (1.54)$$

Thermodynamiquement la pression de transition d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases sont égales, et la phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie [18]. Une autre méthode, qui n'exige pas de faire l'étude de l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression des deux phases en même temps, repose sur la détermination de la dépendance en pression des constantes élastiques, qui donnent des informations sur l'instabilité mécanique, et qui

est associée par une transition de phase [19]. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline au moyen de cette dernière méthode, a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [57, 58], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > 0, \text{ et } C_{11} - C_{12} > 0 \quad (1.55)$$

Par la suite, il s'est avéré que les critères de Born ne sont valables que dans le cas de pression nulle [59]. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donnés un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les équations suivantes [60, 61] :

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (1.56)$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (1.57)$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad (1.58)$$

1.6 Les propriétés magnétiques des matériaux

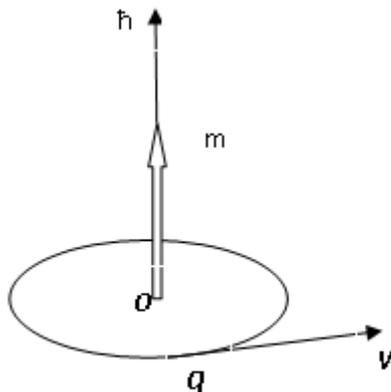
1.6.1 Introduction

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. Les composants, des plus simples (amplificateurs, filtres, ...) aux plus complexes (mémoires, microprocesseurs), sont réalisés avec des matériaux semi-conducteurs, majoritairement du silicium. Les phénomènes physiques à l'origine des fonctionnalités obtenues mettent en jeu des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs (électrons et trous) dans le matériau semi-conducteur, dont les caractéristiques varient localement par dopage ou par la réalisation d'hétérostructures en multicouches. Or, d'après le théorème d'Ampère, les électrons, charges électriques en mouvement de rotation sur eux-mêmes, possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin, quantifié selon deux valeurs opposées $+1/2$ (up, vers le haut) et $-1/2$ (down, vers le bas). Dans les métaux usuels (cuivre, aluminium, ...), ce moment de spin ne joue aucun rôle. Dans les matériaux magnétiques, par contre, le spin des électrons peut être utilisé en plus de la charge électrique comme facteur discriminant des porteurs électriques [1-14].

1.7 Magnétisme des atomes et des ions

1.7.1 Moment magnétique orbital m_l d'un électron

Le magnétisme de la matière ne peut fondamentalement être expliqué sans recourir à la théorie quantique. Dans la présentation qui suit, nous ferons cependant appel à celle-ci le moins possible, dans une description semi-classique qui a le mérite de permettre une visualisation élémentaire des phénomènes physiques. Montrons tout d'abord qu'une particule de charge q et de masse m , en mouvement orbital autour d'une centre O , se comporte comme un moment magnétique que nous noterons ℓ , proportionnel au moment cinétique de la particule Fig (2.1). Nous noterons ce moment cinétique h_ℓ , de manière que le vecteur ℓ soit sans dimensions. Si la particule effectue un mouvement circulaire à la vitesse ν , le moment cinétique a pour module [15] :

FIGURE 1.18 – Moment magnétique orbital m_ℓ .

Si r est le rayon du cercle. Par ailleurs, ce système est équivalent à une boucle de courant de moment magnétique :

$$m_\ell = \pi r^2 I \quad (1.59)$$

Où $I = q v / 2\pi r$ est le courant dans la boucle, puisque $v / 2\pi r$ est le nombre des rotations par seconde. Il en résulte que m_ℓ est proportionnel à ℓ :

$$m_\ell = \frac{\hbar q}{2m} \ell \quad (1.60)$$

Ce résultat reste vrai en théorie quantique : à tout mouvement orbital d'une particule chargée est associé un moment magnétique. Quelques remarques peuvent être faites :

* Si la charge q est positive, m_ℓ et ℓ sont parallèle ; par contre, pour des électrons, m_ℓ et ℓ sont antiparallèles.

* Pour des électrons, on définit le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{|q| \hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2 \quad (1.61)$$

qui est l'unité commode de mesure des moments magnétiques atomiques, de sorte que :

$$m_\ell = -\mu_B \ell \quad (1.62)$$

* Quand on effectue une mesure de la composante z de ℓ , on obtient des valeurs entières :

$\ell_z = 0$ (état S), $\ell_z = 1, 0$ ou -1 (état P), $\ell_z = 2, 1, 0, -1, -2$ (état D), etc.

* les protons interviennent également dans le magnétisme orbital, par leur mouvement

dans le noyau. Cependant, la valeur du magnéton de Bohr nucléaire, qui fait intervenir la masse du nucléon, est environ deux mille fois plus faible que celle du magnéton de Bohr électronique.

Dans tout ce qui suit, nous n'étudierons donc que le magnétisme électronique, à l'exclusion du magnétisme nucléaire.

1.7.2 Moment magnétique de spin m_s d'un électron

L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque $\hbar s$, que l'on appelle spin. A ce moment cinétique est également associé le moment magnétique de spin m_s , qui lui est proportionnel, le coefficient de proportionnalité étant $-2\mu_B$ au lieu de $-\mu_B$:

$$m_s = -2\mu_B s \quad (1.63)$$

Quand on effectue une mesure de la composante S_z de S , on obtient pour un électron les valeurs expérimentales $S_z = +1/2$ ou $S_z = -1/2$. Le moment magnétique de spin de l'électron ne peut donc avoir que les composantes $-\mu_B$ ou $+\mu_B$ le long de l'axe O_z .

1.7.3 Moment magnétique total m_j d'un électron

Un électron en mouvement orbital autour d'un noyau possède un moment cinétique orbitale $\hbar\ell$ et un moment cinétique de spin $\hbar s$, donc un moment cinétique total :

$$\hbar J = \hbar\ell + \hbar s \quad (1.64)$$

A ce moment cinétique total est associé un moment magnétique m_j . On a coutume d'écrire :

$$m_j = -g\mu_B J \quad (1.65)$$

où g , appelé facteur de Landé, est égale à 1 pour un pur mouvement orbital, et 2 lorsque $\ell = 0$. Plus généralement, on montre que :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2J(J+1)} \quad (1.66)$$

ce qui permet de déterminer m_j lorsque J est connu. Ces résultats restent valables pour un système d'électrons dont le moment cinétique total est $\hbar J$ et le moment magnétique est m_j .

1.7.4 Magnétisme d'un atome ou d'un ion

Règle de Hund

Le moment magnétique d'un atome résulte de la combinaison des moments magnétiques des électrons qui les composent. Les couches complètes d'un atome ne contribuent pas à son moment magnétique : par exemple, une couche complète de type d contient dix électrons dont les valeurs de ℓ_z sont -2, -1, 0, 1, 2 et dont les valeurs de s_z sont -1/2 et +1/2. Les moments magnétiques électroniques se composent donc mutuellement. Seuls les électrons des couches partiellement remplies interviennent donc dans les moments magnétiques est décrite par les Règles de Hund. Considérons un atome dont toutes les couches électroniques sont pleines, à l'exception de la dernière couche, caractérisée par le nombre quantique orbital ℓ . Cette couche est constituée de $2\ell + 1$ états orbitaux puisque m_ℓ peut varier de $-\ell$ à $+\ell$. Dans chacun de ces états, on peut placer deux électrons de spin +1/2 ou -1/2. La couche considérée offre donc $2(2\ell + 1)$ états aux n électrons qu'elle contient, et il existe un très grand nombre de possibilités de placer ces n électrons dans les $2(2\ell + 1)$ états disponibles. Les règles de Hund, fondées sur des calculs que nous ne justifierons pas, déterminent parmi ces possibilités celle qui a le minimum d'énergie ;

- Première règle de Hund. Parmi les configurations possibles, celles qui ont l'énergie la plus faible sont celles qui ont le spin total S le plus élevé possible, tout en respectant le principe de Pauli qui interdit à deux électrons de même spin de se placer dans le même état orbital

- Deuxième règle de Hund. Les états de plus faible énergie sont ceux pour lesquels le moment orbital total ℓ est maximal.

- Troisième règle de Hund. Les règles précédentes ne donnent que la valeur optimale de ℓ et S , mais ne précisent pas l'orientation relative des vecteurs ℓ et S , ce qui laisse encore une grande liberté de choix parmi les $(2\ell + 1)(2S + 1)$ états restants. En fait, ℓ et S sont couplés par ce que l'on appelle le couplage spin-orbite et les calculs montrent que ℓ et S s'orientent soit parallèlement, soit antiparallèlement, selon le remplissage de la couche, le moment cinétique total étant alors $J = \ell + s$ ou $J = \ell - s$. Plus précisément :

$$\begin{aligned} J &= |\ell - s| & \text{si } n \leq 2\ell + 1 \\ J &= \ell + s & \text{si } n \geq 2\ell + 1 \end{aligned} \tag{1.67}$$

1.7.5 Moments magnétiques atomiques

Les règles de Hund nous donnant la valeur de J , (2.7) fournit le moment magnétique m_j . Ce moment individuel peut être mesuré en déterminant l'aimantation à saturation

M_z d'un système de N atomes ou ions de moment magnétique m_j . On obtient ainsi :

$$M_z = +N g \mu_B J \quad (1.68)$$

lorsque tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ appliqué. Une autre méthode consiste à mesurer la susceptibilité magnétique, qui fournit alors une valeur du module de m_j , égal à :

$$m_j^{eff} = p^{eff} \mu_B \quad (1.69)$$

$$\text{avec } p^{eff} = g \sqrt{J(J+1)}$$

Une mesure de susceptibilité magnétique permet donc d'obtenir p^{eff} , nombre effectif de magnétons de Bohr portés par l'atome ou l'ion. (2.11) décrit très bien le moment effectif des terres rares.

1.8 Approche classique du magnétisme

Tout d'abord, il est nécessaire de présenter les différentes relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique externe H . L'induction magnétique B à l'intérieur du matériau est liée au champ magnétique H , à l'aimantation M et à la densité de d'aimantation J de la façon suivante [16] :

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 \cdot (H + J) \quad (1.70)$$

où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide ($4\pi 10^{-7} \text{ V.s.A}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Les grandeurs J et M représentent, en fait, la densité volumique de moments magnétiques dans la matière. De plus, par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert une vecteur aimantation M tel que :

$$M = \chi \cdot H \quad (1.71)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du milieu. Nous pouvons aussi exprimer la perméabilité magnétique relative du matériau à partir de cette susceptibilité :

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.72)$$

A partir des valeurs de ce paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

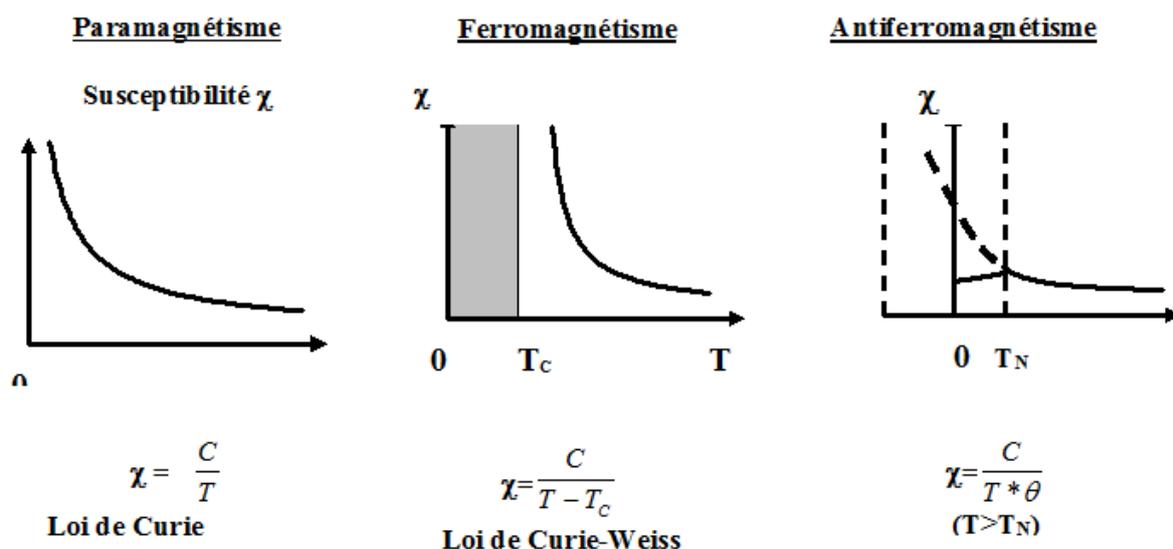


FIGURE 1.19 – Différentes réponses de la susceptibilité magnétique.

- Diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de 10^{-6} .
- Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3} .
- Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée très grande, χ est très grand et varie avec H.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie.

Nous allons maintenant présenter de façon plus approfondie ces différents types de matériaux.

1.8.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. Il se définit comme étant une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur. Il s'agit en fait du résultat de l'application de la loi de Lenz à l'édifice atomique en considérant les orbites électroniques comme des circuits dont la résistance serait nulle. L'application d'un champ crée donc un moment permanent dont le champ s'oppose au champ appliqué (fig I.3).

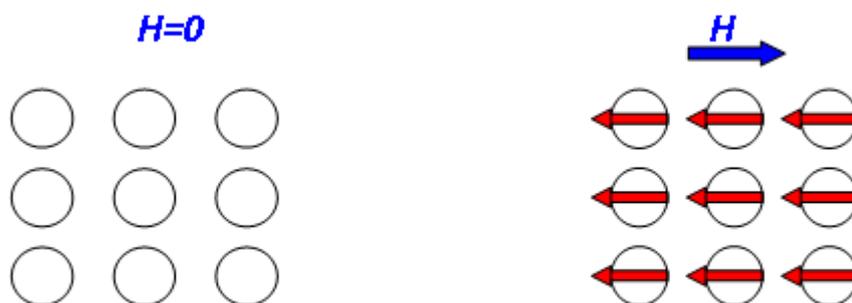


FIGURE 1.20 – Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétique.

Le calcul de cet effet est basé sur l'utilisation du théorème de Larmor qui peut s'énoncer de la façon suivante : le mouvement des électrons d'un atome dans un champ magnétique est, si on ne considère que le premier terme de la perturbation apportée par le champ, le même qu'en l'absence de champ, avec, en plus, une précession angulaire ? telle que [15,16] :

$$\omega = \gamma_L H = \frac{\mu_0 e}{2m} H \quad (1.73)$$

La valeur de γ_L correspond à 17 kilocycles par ampère par mètre. Le sens de rotation par rapport à H se fait dans le sens positif. Le théorème de Larmor a été démontré dans le cas d'un ion en se basant sur le théorème du moment cinétique. Il est aussi nécessaire de donner ici l'expression de la susceptibilité diamagnétique :

$$\chi_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{M}{H} = -\mu_0 \frac{N \cdot Z \cdot e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (1.74)$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli. Z représente le numéro atomique, $\langle r^2 \rangle$ est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau et enfin N est le nombre d'atomes par unité de volume. Nous constatons bien que χ_d est négatif. Cela vient du signe du courant dû au sens de rotation des électrons. Ce type de magnétisme existe aussi dans les substances possédant des atomes magnétiques (cas des substances ferromagnétiques) mais, il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques.

1.8.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume (fig.2.4), chaque atome ayant un moment magnétique μ . Si aucun champ directeur ne vient aligner les moments ceux-ci seront dirigés au hasard (direction de facile aimantation) et leur résultante sera nulle. Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation des moments. Le moment résultant des N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T .

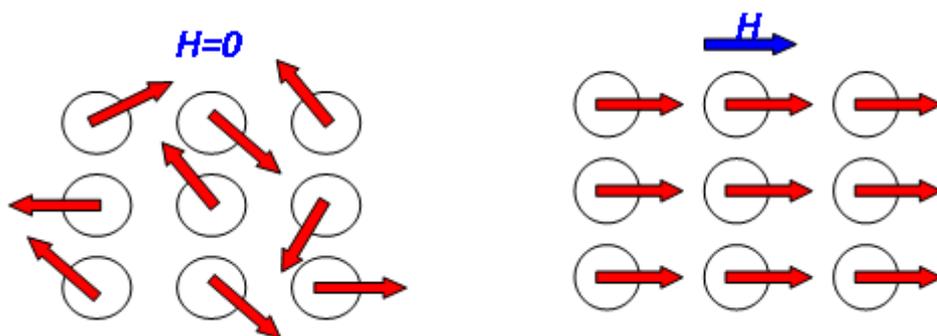


FIGURE 1.21 – Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétisme.

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée respectivement par Langevin et Brillouin. L'expression qu'ils ont obtenue est la suivante :

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3KT} = \frac{C}{T} \quad (1.75)$$

Où μ est le module du moment magnétique de l'atome et k la constante de Boltzmann ($k=1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Dans cette expression C représente la constante de Curie. De plus, la relation (2.17) n'est valable que si $\mu H \ll kT$ [15,16].

1.8.3 Le ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux (fig.2.5).

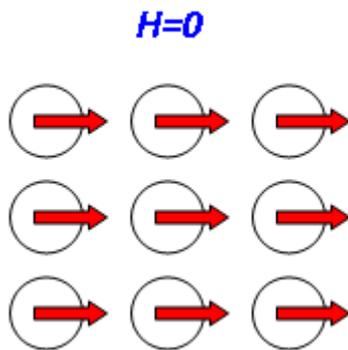


FIGURE 1.22 – Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétisme.

Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique (B_E). Son intensité peut atteindre 10^3 Tesla.

Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation.

$$\vec{B}_E = \lambda \cdot M \quad (1.76)$$

Où λ est une constante indépendante de la température et où l'aimantation M est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. Donc, d'après (2.18) chaque spin subit l'aimantation moyenne due à tous les autres. En fait, il ne peut subir que l'influence de ses proches voisins.

1.8.4 Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme

Le ferrimagnétisme

Par définition, un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation (fig.2.6) à l'intérieur d'un domaine. Les moments de spins des atomes de deux sous réseaux adjacents sont opposés. Le moment résultant peut donc être positif, négatif ou nul par contre, un matériau antiferromagnétique est un matériau.

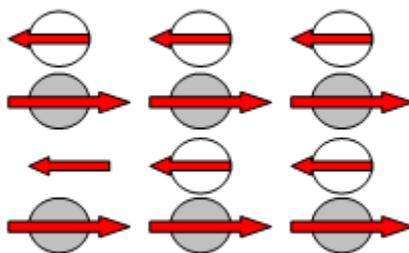


FIGURE 1.23 – Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.

Le parallélisme ou l'anti-parallélisme des moments de spin est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale compte tenu de la valeur de l'intégrale d'échange. Tout ce qui a été exposé précédemment sur le ferromagnétisme reste valable pour l'étude des matériaux ferrimagnétiques [15, 17, 18].

1.8.5 L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est une propriété de certains milieux magnétiques. Les électrons responsables du magnétisme ne participent pas à la conduction électronique. Il est également possible d'observer un état analogue à l'antiferromagnétisme avec des électrons itinérants.

Dans un milieu antiferromagnétique, les interactions d'échange entre les spins électroniques localisés tendent à aligner les spins plus proches voisins dans la même direction mais avec des orientations opposées (fig : 2.7). De nombreux oxydes et halogénures de métaux de transition sont antiferromagnétiques.

Il existe également des solides organiques qui sont antiferromagnétiques. Contrairement au cas du ferromagnétisme, l'état fondamental d'un système antiferromagnétique dépend de sa dimensionnalité, du spin total des moments magnétiques électroniques, et de l'existence de frustration géométrique [19].

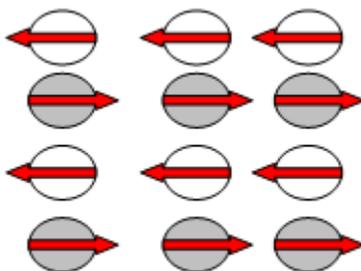


FIGURE 1.24 – Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétique.

1.9 Approche quantique du magnétisme

Dans un solide, les interactions entre électrons sont souvent importantes et d'une extraordinaire complexité. Heureusement, par l'intermédiaire du principe de Pauli, la mécanique quantique restreint tellement les fonctions d'ondes possibles d'un système d'électrons, qu'on peut dans la plupart des solides isolants ramener ce problème d'interaction électronique à un problème de spins couplés. Dans la partie précédente, nous avons traité le magnétisme de façon classique macroscopique. L'intérêt porte au magnétisme à nécessité de comprendre plus précisément comment et par quels mécanismes les différents sites magnétiques peuvent interagir. Les propriétés magnétiques de ces systèmes sont décrites par l'hamiltonien de spin. Celui-ci doit prendre en compte les interactions d'échange magnétique (Heizemberg) entre les spins ainsi que l'interaction de ces spins avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman)[20-21].

1.9.1 Les interactions de Zeeman et d'échange

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange ; cependant, les cas des métaux 3d et 4f sont différents : dans les métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange, alors que dans les terres rares le moment magnétique est celui des électrons 4f et l'interaction d'échange est due aux électrons de conduction (s, p et d).

Le terme "interaction d'échange" regroupe un grand nombre de mécanismes différents selon qu'il s'agit d'isolants ou de métaux et selon les ions magnétiques considérés (terres rares ou métaux de transition). Ce sont les mécanismes microscopiques qui déterminent le signe, l'ordre de grandeur et la portée des interactions. Pour un système isotrope, un Hamiltonien de spin s doit être introduit pour une interprétation correcte des propriétés magnétiques. Cet Hamiltonien \hat{H} se décrit donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{ech} \quad (1.77)$$

l'Hamiltonien Zeeman se développe selon

$$\hat{H}_{Zeeman} = \beta g \hat{S} \vec{H} \quad (1.78)$$

où β est le magnéton de bohr et g le rapport de gyromagnétique de l'électron libre. \hat{S} est l'opérateur du moment de spin tel que :

$$\hat{S} = \sum_I \hat{s}_i \quad (1.79)$$

avec \hat{s}_i le moment individuels de spin du système. Les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg selon l'Hamiltonien d'échange

$$\hat{H}_{Ech} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (1.80)$$

Cet Hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres A et B de spin respectifs \hat{S}_A et \hat{S}_B . J est appelée la constante de couplage ou encore constante d'échange et a donc la dimension d'une énergie. Son signe va nous renseigner sur le type d'interaction existant entre deux spins. D'après l'écriture de cet Hamiltonien, les interactions seront ferromagnétiques si $J > 0$ et antiferromagnétiques si $J < 0$.

1.9.2 Les interactions dipolaires

Ces interactions trouvent leur origine dans l'action du champ magnétique local créé par chaque moment magnétique individuel sur les autres moments magnétiques présents dans le système envisagé. Elles dépendent de la distance R_{AB} entre les spins électroniques \hat{S}_A et \hat{S}_B , puisqu'elles varient en $1/R_{AB}^3$ mais également de leur orientation relative.

1.10 Les effets magnétorésistifs

Les composés magnétiques font l'objet d'études nombreuses et diverses étant donnée l'importance de ces composés dans le stockage des informations par lecture optique; la supraconductivité peut être liée à l'ordre de spin; magnétorésistance géante, antennes, transformateurs, moteurs, capteurs.

1.10.1 La 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 [22]. Dans des structures artificielles alternant un métal magnétique et un métal non magnétique, 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. Les amplitudes observées sont d'un, voire de deux ordres de grandeurs supérieures aux valeurs usuelles observées dans des métaux simples (fig : I.3). Des structures artificielles plus complexes, appelées vannes de spin, ont ensuite été développées à IBM-Almaden pour augmenter la sensibilité de l'élément magnétorésistif, afin de pouvoir l'utiliser dans

les disques durs d'ordinateurs. Dans la géométrie usuelle où le courant électrique circule parallèlement au plan des couches, la magnétorésistance géante est directement liée au phénomène de diffusion dépendant du spin. Cependant, dans le cas particulier où le courant circule perpendiculairement au plan des couches, l'effet d'accumulation de spin devient également important.

La magnétorésistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur, floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance.

Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnétorésistives de type vanes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultrasensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

1.10.2 La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [23]. Un comportement similaire est observé, à savoir une variation importante de la résistance de la jonction lorsque les directions relatives des aimantations des couches ferromagnétiques varient. La forte variation de magnétorésistance à température ambiante, trois fois supérieure à la magnétorésistance géante, soit une variation relative proche de 50 % , associée l'impédance élevée (de 0.1 à 100k Ω), proche de l'impédance caractéristique des composants semi-conducteurs usuels, permettent d'envisager utiliser ces structures comme cellules de stockage dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire.

Dans ces mémoires, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique. La nature intrinsèquement stable du magnétisme permet d'envisager la réalisation de mémoires qui combindraient la rapidité des SRAM, la densité des DRAM et le caractère non volatile des Flash. Des prototypes fonctionnels de MRAM ont déjà démontré la validité de l'approche et la plupart des grands groupes industriels du domaine de la microélectronique projettent la mise sur le marché rapide de composants fonctionnels.

Bibliographie

- [1] H. Ohno, *Science* **281** (1998)951.
- [2] A. T. Filip, P. Leclair, C. J. P. Smits, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, B. Koopmans and W. J. M. De Jonge, *Appl. Phys. Lett* **81** (2002)1815.
- [3] P. Leclair, J. K. Ha, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, C. H. Van De Vin and W. J. M. De Jonge, *Appl. Phys. Lett* **80** (2002)625.
- [4] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. K. T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, *Phys. Rev. B* **63** (2001)085201.
- [5] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dietl, Y. M. D'Aubigné and S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett* **79** (1997)511.
- [6] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. Kim and J.-H. Jung, *Phys. Rev. B* **66** (2002)033303.
- [7] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos and B. T. Jonker, *Science*. **295** (2002) 651.
- [8] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett* **78** (2001)2739.
- [9] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C.-U. Jung, K. Rhie, B.-J. Kim and Y. C. Kim, *Appl. Phys. Lett* **81** (2002) 3606.
- [10] 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** (2002)579.
- [11] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev.*
- [12] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett* **68** (1992)2664.
- [13] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996) 363.
- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
"Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic semiconductors".
- [15] Mautrice Gerl et Jean-Paul Issi. *Physique des matériaux* (TM volume 8). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes CH 1015 Lausanne ; première édition, 1997.
- [16] Stéphane MALLEGOL. 'Caractérisation et application de matériaux composites nanostructures a la réalisation de dispositifs hyperfréquences non réciproques' Thèse de doctorat STIC, 2003.
- [17] Marc VERITE. 'Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques' Thèse de Doctorat IRCOM, 2002.

- [18] Matthieu VALETAS. Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron, Thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2003.
- [19] Le Bas J. (1967), Les propriétés Magnétiques des Couches Minces Ferromagnétiques, Publication de l'Université de Rouen, 54 pages.
- [20] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63** (2001) 195205.
- [21] Gregg
- [22] Fert, Baibich
- [23] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).

Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.0.1 équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

où

- E est l'énergie totale du système.
- Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).
- \hat{H} son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

L'équation (2.2), équation d'Erwin Schrodinger (1926) avec \hat{H}_T s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

1. L'approximation de Born-Oppenheimer.
2. L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
3. Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

2.0.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [?], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (2.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \quad (2.3)$$

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [21], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige

ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (2.4)$$

Où

- Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.
- Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

2.0.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Après la formulation de la mécanique quantique, Thomas (1926) et Fermi (1928) a introduit l'idée d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité totale des électrons. Cette idée a été suivie par un travail purement théorique du à Hohenberg et Kohn (1964) [1], qui ont donné la formulation d'une nouvelle théorie qui s'appelle ; la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [2,3]. Après cette formulation, les physiciens se sont motivés pour chercher des nouvelles approches de calcul des structures électroniques (Kohn et Sham ; 1965). Slater [4] (1951) a développé une approche connue sous le nom de la méthode X. Cette méthode est utilisée dans l'approximation de Hartree-Fock [5,6]. La méthode X? est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock qui se base sur une description des électrons individuels interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système, la DFT est basée sur la considération du système à \forall électrons i, j . Dans la DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions : l'énergie cinétique, l'énergie du Coulomb dûe aux interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées du système, et le terme d'échange et de corrélation dûe aux interactions à plusieurs électrons. Cette décomposition est formellement exacte, mais l'expression du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans cette théorie, la densité totale des électrons est considérée comme étant la somme des densités électroniques construites à partir des fonctions d'onde d'un électron (LDA) [14,15] Ces fonctions d'onde d'un électron sont similaires à celles de la théorie de Hartree-Fock. La DFT a été successivement étendue pour les systèmes ouverts et les solides magnétiques. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation ne dépend

pas seulement de la densité locale d'électron, mais aussi de la densité locale du spin. Cette généralisation de la LDA, est nommée l'approximation de la densité locale du spin (LSDA) [16]. En réalité, l'application de l'approche de Hartree-Fock et l'approximation de la densité locale du spin dépend du type d'interaction entre les particules du système. Si ces interactions ont une dimension plus grande que la distance inter atomique, l'approche qui donne des bons résultats, c'est celle de Hartree-Fock, et qui décrit les interactions d'échange et de corrélation par des orbitales moléculaires (MO), ces orbitales sont larges et étendues au-delà de la distance inter atomique. Mais, si ces interactions sont de nature à courte portée, par rapport à la distance inter atomique, l'approximation de la densité locale est appropriée, parce que les orbitales moléculaires convergent très légèrement. Plusieurs travaux effectués en utilisant la LDA [17,18] ont montrés que cette approche donne des bons résultats et fournies de meilleures informations sur les propriétés structurales des métaux, des composés de métaux de translation et des molécules

2.0.4 L'évolution de la fonctionnelle de densité.

L'avantage du développement de la DFT [2,3] consiste dans le calcul des structures des bandes énergétiques pour les solides, qui ont une vaste application dans la technologie moderne actuelle. Dans les années soixante (1960) [19], quand la chimie quantique commence par des études systématique de Hartree-Fock sur les petites molécules [20], le calcul de structure des bandes a été possible seulement pour les systèmes simples, tels que pour le Cuivre où le Silicium qui contiennent seulement quelques atomes par maille élémentaire. La physique de l'état solide a pour but la compréhension des comportements électronique (conduction, résistivité,..), des types de liaison, et la prédiction des excitations électronique (le gap et les spectres photo excitation,etc.). Pour une structure cristalline donnée, le potentiel cristallin est construit à partir des densités atomiques superposées. Les bandes d'énergie sont évaluées pour des points spéciaux dans l'espace des phases sans perfectionner la densité d'électron à travers la procédure self-consistence. La forme du potentiel cristallin est simplifier dans l'approximation muffin-tin qui a été développée par Slater (1937) [21], a un potentiel a symétrie sphérique autour des atomes et un potentiel constant entre les sphères atomiques. En 1970, la DFT devient une méthode très large en base, dans les calculs des structures de bandes d'énergie. Telles que la méthode des ondes planes augmentés (APW) (Slater, 1937) [22] et la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) (Korringa, 1947; Kohn et Rostoker, 1954) [23,24]. Qui sont très ennuyeux autant que le système d'équation est résolu dans chaque étape itérative de la procédure self-consistence non linéaire (les éléments de matrice dépendent de l'énergie). L'étape majeure dans le développement des ces techniques est l'introduction des méthodes linéaires telle

que la méthode linéaire des ondes planes augmentés (LAPW) [25,26] [Koelling et Arberman, 1975; Andersen, 1975) et la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) [26] [Andersen, 1975]. En 1980, les chimistes ont développé une seconde forme analytique dans la théorie de Hartree-Fock pour but d'investir des propriétés structurales et vibrationnelles des molécules. Alors que, les physiciens ont développé des méthodes self-consistantes à tout électron. Parmi elles, la méthode linéaire des ondes planes augmentés avec un potentiel total (FP-LAPW) [20] c'est cette méthode qui va être utilisée. La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électronique des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations faites par Dirac (1929), dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Le développement de la DFT-LDA a été mis en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unitaire.

2.0.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique. (r) permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.5)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\vec{\rho}(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.6)$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.7)$$

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

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

2.0.6 Les équations de Kohn et Sham

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

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

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Où

- $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant ;
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge) ;
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation

- $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ 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 le traitement de l'interaction des électrons. 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

L'équation de Schrodinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.10)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (2.11)$$

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

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.12)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

Les équations (1.10) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (1.09) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

2.0.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.
- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.0.8 L'approximation de la densité locale(LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

1. Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
2. La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.14)$$

dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.15)$$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.16)$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = 0.4581/r_S \quad (2.18)$$

avec $\rho = (4\pi r_S^3/3)^{-1}$. Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_S + 7.8} \quad (2.19)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modéliser par Ceperly et Alder, et a été donnée par Perdew et Zunger par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.059\sqrt{r_S} + 0.3334r_S} \quad r_S > 1 \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_S - 0.0116r_S + 0.002r_S \ln r_S \quad r_S > 1 \quad (2.21)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [?], Hedin et Lundqvist [?] et Perdew et Wang [?].

2.0.9 Introduction du spin

La généralisation de la LDA au cas d'une polarisation des spins est prise conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste

à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice des densités et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation v_{xc}^α avec $\alpha = \uparrow$ ou $\alpha = \downarrow$. Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est maintenant une fonction de deux spins pour laquelle existent différents schémas de paramétration $\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r))$. Ainsi définit on l'approximation de LSDA à l'énergie d'échange et de corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (2.22)$$

2.0.10 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (2.23)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) et Perdew et al (1996) et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang et Perdew.

2.0.11 Méthode du pseudo potentiel

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de coeur par des potentiels effectifs ; la dimension du déterminant de Slater en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de coeur par

l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perd, en effet pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. Dans le formalisme des pseudo potentiels de coeur les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé "pseudo potentiel" et l'un des avantages supplémentaires est que les effets relativistes peuvent être pris en compte dans le pseudo potentiel lui-même, et de ce fait un programme moléculaire non relativiste pourra être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification périodique. Afin de modéliser le potentiel $V(r)$ auquel sont soumis les électrons, plusieurs modèles ont été mis en place. Dans le cas des méthodes de type pseudo-potentiels, on part des états atomiques de l'atome isolé. On choisit un rayon de coupure qui va déterminer les états de coeur que l'on va conserver pour la détermination du pseudo-potential. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité des états de valence et de coeur, on construit le pseudo potentiel. Ensuite dans le cristal, le potentiel réel $V(r)$ est remplacé par ce pseudo-potential V^{ps} lisse et variant doucement. Dans les régions proches des noyaux atomiques (régions de coeur), ce pseudo potentiel ne coïncide donc pas du tout avec le potentiel réel, qui varie brutalement ; il ne sera donc pas possible avec une telle approche de rendre compte des états de coeur. Dans les régions suffisamment éloignées des noyaux en revanche (régions interstitielles), le pseudo potentiel reproduit le potentiel réel, les calculs sur les états de valence sont donc ainsi rendus possibles. Comme exemples de méthodes de type pseudo potentiel, on peut citer la méthode OPW qui a été pionnière, les méthodes APW (Augmented Plane Waves), LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) ou KKR (Korriga-Kohn-Rostoken).

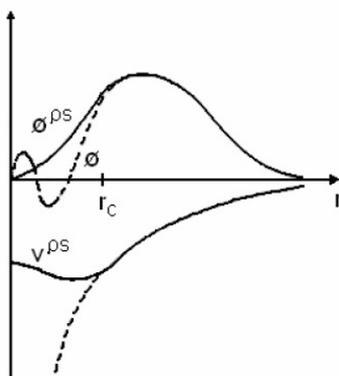


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la méthode des Pseudo potentiels. V et f sont respectivement le potentiel et la Fonction d'onde réelle, tandis que V^{ps} et f^{ps} sont le Pseudo potentiel et la pseudo fonction d'onde.

2.0.12 Méthode des orbitales types Muffin tin linéaire (LMTO) et son application

La méthode (LMTO) développée par Anderson et Ski, a été utilisée pendant plusieurs années comme une méthode ab-initio pour des calculs des structures électroniques. Elle est reliée à la méthode KKR (méthode des fonctions de Green) qui utilise des orbitales muffin-tin et à la méthode LAPW dans laquelle les orbitales sont augmentées avec des ondes planes. Ce qui caractérise la méthode LMTO est sa base, orbitales muffin-tin linéaires, qui sont à la fois minimales et localisées dans l'espace réel. Cette base réduite produit une petite matrice hamiltonienne rendant le calcul plus facile et plus efficace. Ce qui rend la méthode intelligible dans le sens où on peut facilement, dans un système quelconque, extraire l'information relative à un type d'orbitales donné jouant un rôle majeur dans la détermination des propriétés du système. Par exemple, cette procédure a été utilisée dans des études basées sur la méthode LMTO de supra-conducteurs à haute température critique et on a obtenu des informations détaillées sur la nature orbitale des bandes au voisinage du niveau de Fermi. La qualité de la méthode LMTO d'être localisée la rend utilisable pour l'étude des systèmes non périodiques, on peut faire des calculs d'espace réel en conjonction de Green permettant l'étude des verres métalliques des solides amorphes et des impuretés. En plus des études en volume, la méthode LMTO peut être utilisée pour l'étude des surfaces et des polymères. Étant une méthode tout électron (All electron method) elle peut traiter les atomes lourds sans aucune difficulté qu'on rencontre généralement, par exemple, dans les méthodes de pseudo-potential. Toutefois ces applications exigent une légère augmentation de la taille de la base.

2.0.13 Résolution des équations de Kohn-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 :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (2.24)$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière

suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (2.25)$$

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

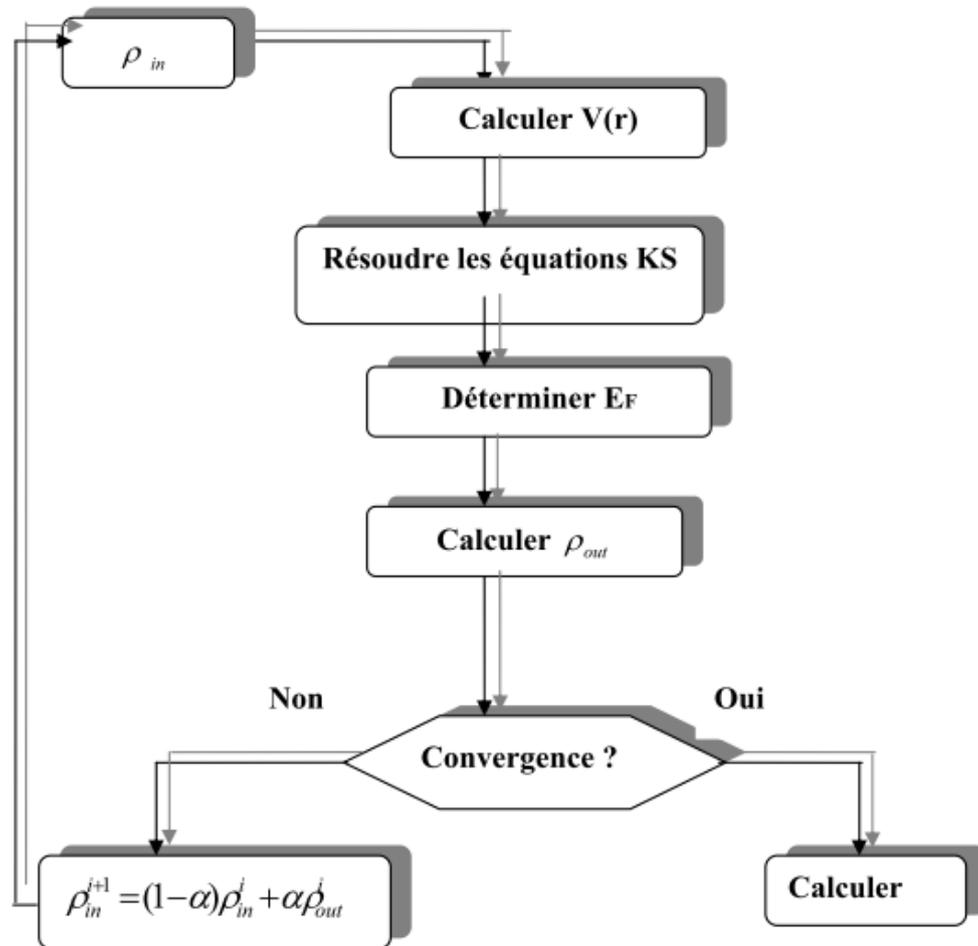


FIGURE 2.2 – Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Bibliographie

- [1] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965)
- [3] R. M. Dreigh and E. K. U. Gross, Density functional Theory (Springer. Verlap, Berlin. 1991) ;
R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules (Oxford, New
York, 1989)
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [5] R. Doversi, C. Pasami, F. Ricca, C. Roelti, and V. R. Samder, Phys. Rev. B **30**, 972 (1984).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [7] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [8] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. **8**(1965).
- [9] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [11] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947)
- [12] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [13] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [14] G. Ortiz, Phys. Rev. **B45**, 11328 (1992)
- [15] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M.
Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [16] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992)
- [17] E. I. Proynor, E. Pwiz, A. Vela, and D.R. Salahud. Int. J. Quantum Chem. S 29, 61 (1995).
- [18] V. Ozolin and M. Körling. Phys. Rev. B **48** ; 18304 (1993)
- [19] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, Phys. Rev. B **10**, 14947 (1994)
- [20] Hartree and Molecule, J. Chem. Phys. **38**, 550 (1963); doi: 10.1063/1.1733693
- [21] J. C. Slater Phys. Rev. **51**, 846 (1937)
- [22] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, *A procedure for calculating elctron energy
bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics,*
vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [23] Korringa.J, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, **13**, 392, 1947
- [24] Kohn W. and Rostoker, N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattice with an
application to mettalic lithium, Phys. Rev. **94**,1111,1954.

- [25] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys.* **F5**, 2041 (1975)
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B12**, 3060
- [27] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 5049 (1977)
- [28] Moruziet al *physics*, vol **8**, academic press, New york,**63** ,1968,
- [29] S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [30] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, **38**, 135 (1984).
- [31] R.M. Dreizler and J. Provincia, « density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [32] R. G. Parr and W. Yang, « Density functional theory of atoms and molecules », Oxford University Press, New York, (1989).
- [33] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [34] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [35] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [36] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [37] J.I. Perdew, in *electronic structure of solids 91*, edited by P. Zeische and H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991) p.11
- [38] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [39] Langreth, D.C. and Mehl, M.J (1983) *Phys. Rev.* **B28**. 1809
- [40] Becke, A.D. (1988). *Phys. Rev.* **A38**, 3098
- [41] Singh, D.J and Ashkenazi.J. (1992) *Phys. Rev.* **B46**,11570
- [42] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic properties of metals* (Pergamon, New York) (1978)
- [43] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* **45**, 566 (1980)
- [44] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett* **77**, 3865 (1996)

Chapitre 3

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

3.0.1 Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle

sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employée pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO); nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

3.0.2 Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (3.1)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (3.2)$$

L'équation de Schrodinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (3.3)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\lambda} A_{Lk\lambda}^{k\lambda} \chi_{Lk\lambda}^k(r) \quad (3.4)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\lambda} \langle \chi_{L'k'\lambda'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\lambda}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\lambda'}^k | \chi_{Lk\lambda}^k \rangle A_{Lk\lambda}^{k\lambda} = 0 \quad (3.5)$$

3.0.3 Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions

numériques de l'équation de Schrodinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz $(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$. avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = K_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de K_v^2 . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développée pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (3.6)$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (3.7)$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_ν et $\dot{\phi}_\nu$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

3.0.4 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculé l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

3.0.5 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [?]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Fig.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-coeur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-coeur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-coeur et celui de valence.

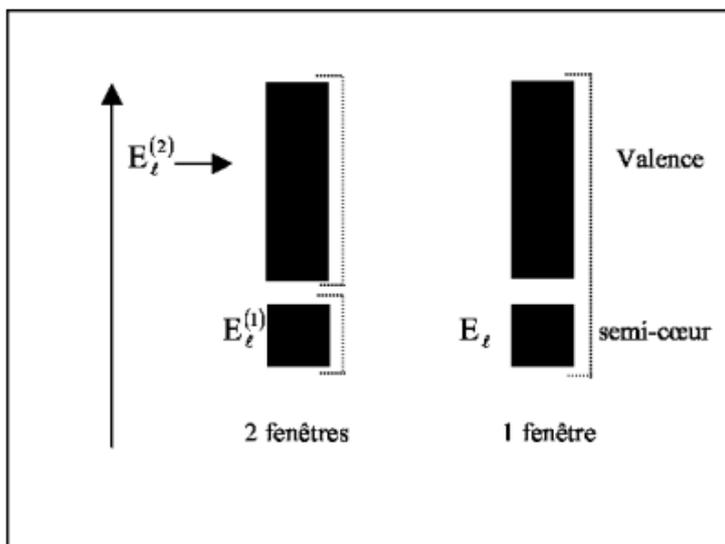


FIGURE 3.1 – les fenêtres d'énergie multiple.

3.0.6 Développement en orbital local

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [31]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f, et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de coeur. Pour pouvoir remédier cette

situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

3.0.7 Traitement des effets de spin-orbite

Dans l'étude non relativiste Le terme spin-orbit est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou des substances magnétiques.

On peut calculer les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère, comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \phi_G^\sigma | H^{SO} | \phi_{G'}^{\sigma'} \rangle = \sum_{lml'm'} & \left[A_{lm}^* (G) A_{l'm'} (G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \right] \\ & + B_{lm}^* (G) A_{l'm'} (G') \langle \dot{U}_{lm}^\sigma | H^{SO} | U_{l'm'}^{\sigma'} \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

3.0.8 Code Wien-2k

La fonction propre a la forme suivante : Une application réussite de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à la haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétique, et même les molécules. Wien-2k, consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par Shell Script, l'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (3.2).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : un programme qui génère les densité atomique et détermine comme les différentes orbitales sont traités dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : il génère les opérations de symétrie du group spatial détermine le group ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : il génère une K-maille dans la zone de Brillouin.

- **DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomique générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

1. **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
2. **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
3. **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
4. **LCORE** : Calcul les états du coeur et les densités.
5. **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

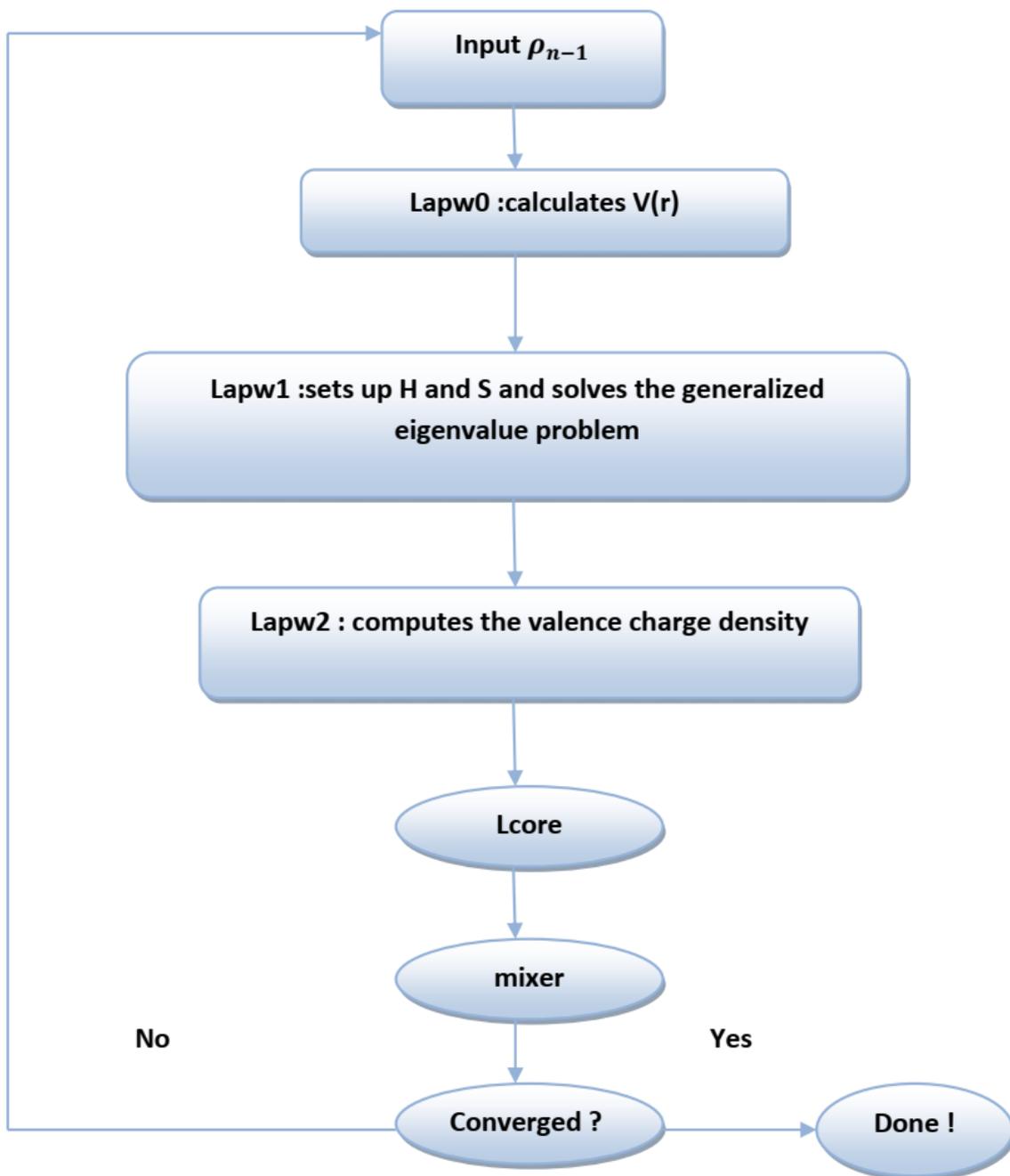


FIGURE 3.2 – l'organigramme des programmes de Wien2K.

Bibliographie

- [1] G.P. Servista and D. Weaire. *Adv. Phys.*,36,463. (1987).
- [2] B.I. Lunqvist L.Hedin. *J. Phys. C*4, 2064. (1971).
- [3] D. Singh. Planes waves. pseudo-potentiels and the LAPW method. (1994).
- [4] J.R. Oppenheimer M. Born. *Ann. Phys.* 87, 457. (1927).
- [5] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89. (1928).
- [6] Z V. Fock. *Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795. (1930).
- [7] F. Bloch. *Z. Phys.* 52, 555. (1928).
- [8] D. M. Ceperly and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048. (1980).
- [9] L.H. Thomas. *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376. (1930).
- [10] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48, 73. (1928).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* 136, B864. (1964).
- [12] W. Kohn L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140, B1133. (1965).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, 5048. (1981).
- [14] W. Kohn L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140, B1133. (1965).
- [15] L. Hedin and B. Lundqvist. *J. Phys. C* 4, 2064. (1971).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45, 13244. (1992).
- [17] S. H. Vosko K. A. Jackson M. R. Pedreson D. J. Singh J. P. Perdew, J. A. Chevary and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* 43, 6671. (1992).
- [18] S. Burke J. P. Perdew 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] D. Singh. *Phys. Rev. B* 43, 6388. (1991).

- [22] Z V. Fock. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795. (1930).
- [23] L.H. Thomas. Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376. (1930).
- [24] Z V. Fock. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795. (1930).
- [25] S. H. Vosko and L. Wilk. Phys. Rev. B 22, 3812. (1980).
- [26] J. P. Perdew. in Electronic Structure of Solids, Academie Verlag, Berlin, 11. (1991).
- [27] F. Bloch. Z. Phys. 52, 555. (1928).
- [28] J.C. Slater. « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8. (1965).
- [29] C. Herring. Phys. Rev. 57, 1169. (1940).
- [30] F. Bloch. Z. Phys. 52, 555. (1928).
- [31] J. Korryng. Physica 13, 392. (1947).
- [32] B. Segall F.S. Ham. Phys. Rev. 124, 1786. (1961).
- [33] J.C. Slater. Phys. Rev. 51, 846. (1937)
- [34] F. Bloch. Z. Phys. 52, 555. (1928).
- [35] D.D. Koelling and G.O. Arbman. J. Phys. F 5, 2041. (1975).
- [36] T. Takeda and J. Kubler. J. Phys. F 5, 661. (1979).
- [37] D. J. Singh. Phys. Rev. B 44, 7451. (1991).
- [38] S. Goedecker and K. Maschke. Phys. Rev. B 42, 8858. (1990).
- [39] D. J. Singh and H. Krakauer. Phys. Rev. B 43, 1441. (1991).
- [40] D. Singh. Phys. Rev. B 43, 6388. (1991).
- [41] L. Nordström E. Sjösted and D. J. Singh. Solid State Commun. 114, 15. (2000).
- [42] K. Schwarz E. Sjösted G.H.K. Madsen, P. Blaha and L. Nordström. Phys. Rev. B. 64, 195134. (2001).
- [43] K Schwarz D. J. Singh and P. Blaha. Phys. Rev. B 46, 5849. (1992).
- [44] S. H. Vosko and L. Wilk. Phys. Rev. B 22, 3812. (1980).

Chapitre 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 DÉTAILS DE CALCUL

Afin de prédire les propriétés de nos composés titres, nous avons effectué des calculs atomistiques dans le cadre de la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) [1,6] basée sur la DFT. [6,7] L'étude a été réalisée dans le package WIEN2k. Nous avons utilisé la fonctionnelle semi-locale, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) révisée pour l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBESol), [8] Afin d'étudier le magnétisme, des calculs de polarisation de spin ont été effectués dans le cadre de la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet plus orbite locale (FP-LAPW+lo). Pour l'intégration de la zone de Brillouin (BZ), nous utilisons un maillage k de 1500 k-points dans la BZ. Pour garantir des résultats raisonnables, le paramètre de coupure de l'onde plane a été pris pour être $RMT \cdot K_{max} = 7$, où RMT est la plus petite valeur du rayon de la sphère muffin-tin, et K_{max} indique la plus grande expansion de l'onde plane vectorielle. La fonction d'onde à l'intérieur des sphères de muffin-tin a été étendue jusqu'au moment angulaire $l_{max} = 6$, et la magnitude du plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier de la densité de charge G_{max} a été fixée à 14. La séparation des états de valence et de noyau a été décrite par l'énergie de coupure choisie comme -6 Ry. De plus, les calculs auto consistants convergent lorsque les critères sont fixés à 10^{-4} Ry. En outre, les structures électroniques et les moments magnétiques sont calculés avec GGA-PBE sol couplé au potentiel d'approximation de Tran-Blaha modifié Becke-Johnson (TB-mBJ) [9-12]. Un maillage plus dense de $50 \times 50 \times 50$ est utilisé pour tracer la densité de l'état. En utilisant le modèle $2 \times 2 \times 2$, on a construit une super cellule de Sr_8O_8 avec le groupe spatial $F4 \bar{3}m$ qui consiste en 16 atomes dans lesquels 8 atomes appartiennent au strontium et 8 atomes à l'oxygène. Le dopage du cation Vanadium a été fait sur une structure SrV_xO . Les structures $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ ont été créées par un

atome de V sur des sites interstitiels. La relaxation a maintenu la symétrie $F4\bar{3}m$ pour la structure étudiée.

4.2 Propriétés structurales

4.2.1 Equation d'état

Le SrO cristallise dans une phase de sel de roche NaCl (B1). La structure conventionnelle du SrO a un groupe spatial de $(F4\bar{3}m)$ N° 225, dans lequel les atomes de Sr et O sont situés aux sites $(0, 0, 0)$ et $(0.5, 0.5, 0.5)$, respectivement. Les alliages $\text{SrV}_{0,125}\text{O}$ et $\text{SrV}_{0,25}\text{O}$ sont créés par dopage interstitiel d'un atome de vanadium en position $(0, 0, 0)$ et de deux atomes de vanadium en position $(0, 0, 0)$ et $(0,5, 0, 0)$, respectivement. Les positions des atomes de Sr, O et V sont présentées dans le tableau 1.

atomes		position		
		X	Y	Z
Sr	Atome1	0.375	0.125	0.375
	Atome2	0.125	0.625	0.625
	Atome3	0.375	0.875	0.625
	Atome4	0.625	0.875	0.375
	Atome5	0.375	0.625	0.375
	Atome6	0.625	0.625	0.625
	Atome7	0.375	0.375	0.625
	Atome8	0.625	0.375	0.375
O	Atome1	0.125	0.375	0.125
	Atome2	0.375	0.875	0.875
	Atome3	0.125	0.625	0.875
	Atome4	0.875	0.625	0.125
	Atome5	0.625	0.375	0.125
	Atome6	0.375	0.375	0.875
	Atome7	0.625	0.625	0.875
	Atome8	0.375	0.625	0.125
V	Atome1	0.000	0.000	0.000
	Atome2	0.500	0.000	0.000

TABLE 4.1 – les positions des atomes Sr, O et V.

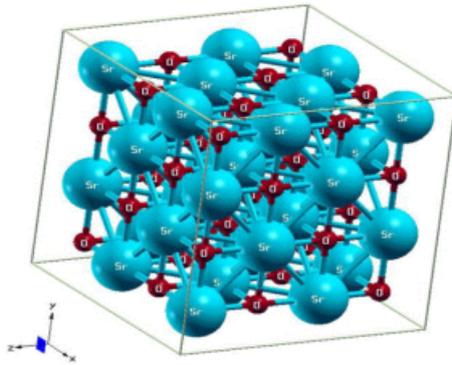


Figure 1.a :La structure cristalline du composé SrO

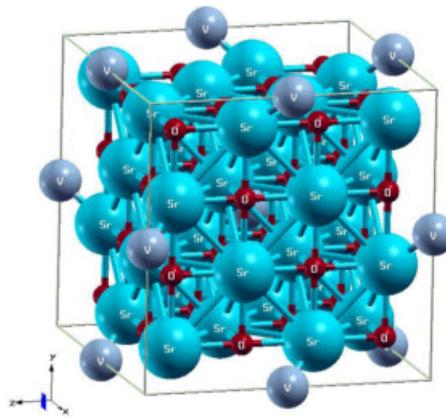


Figure 1.b :La structure cristalline du composé SrV_{0.125}O

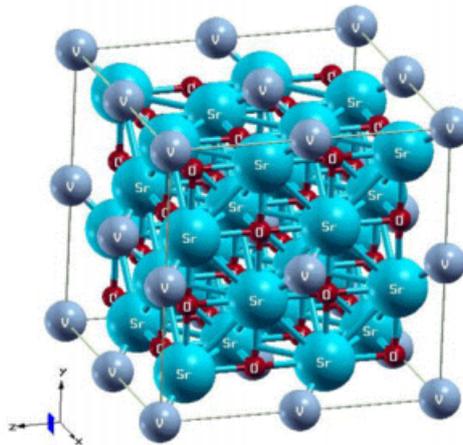


Figure 1.c :La structure cristalline du composé SrV_{0.25}O

FIGURE 4.1 – La structure cristalline super celle du composé InSb.

Les cellules de SrO, SrV_{0.125}O, et SrV_{0.25}O sont entièrement optimisées et relaxées, et ensuite les énergies totales correspondantes de chaque volume ont été calculées et ajustées par la moyenne de l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan.[13]

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16}B_0V_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 - \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 6 \right] \right\} \quad (4.1)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Et

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (4.3)$$

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation De cette manière, nous avons évalué les propriétés structurales telles que la constante de réseau d'équilibre "a", le module de compressibilité "B", et sa dérivée "B'". Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 conjointement avec les données théoriques et expérimentales obtenues.

	composé	a [Å]	B [GPa]	B'	Méthode
Nos résultats	SrO	5.1349	96.4556	5.4759	GGA-PBEsol
	SrV _{0.125} O	5.2173	93.1020	5.4002	GGA-PBEsol
	SrV _{0.25} O	5.3000	87.6291	5.9730	GGA-PBEsol
Autres résultats	SrO	5.073 ^[5]	105 ^[5]	5.0000 ^[5]	LDA
	SrO	5.1396 ^[6]			expérimental

TABLE 4.2 – paramètre de réseau calculée (a), module de compressibilité (B), et sa dérivée sous pression (B') pour SrO, SrV_{0.125}O et SrV_{0.25}O.

Afin d'atteindre la perfection, nous montrons l'énergie totale en fonction du volume de la cellule dans la Figure 2 pour SrO, SrV_{0.125}O, et SrV_{0.25}O.

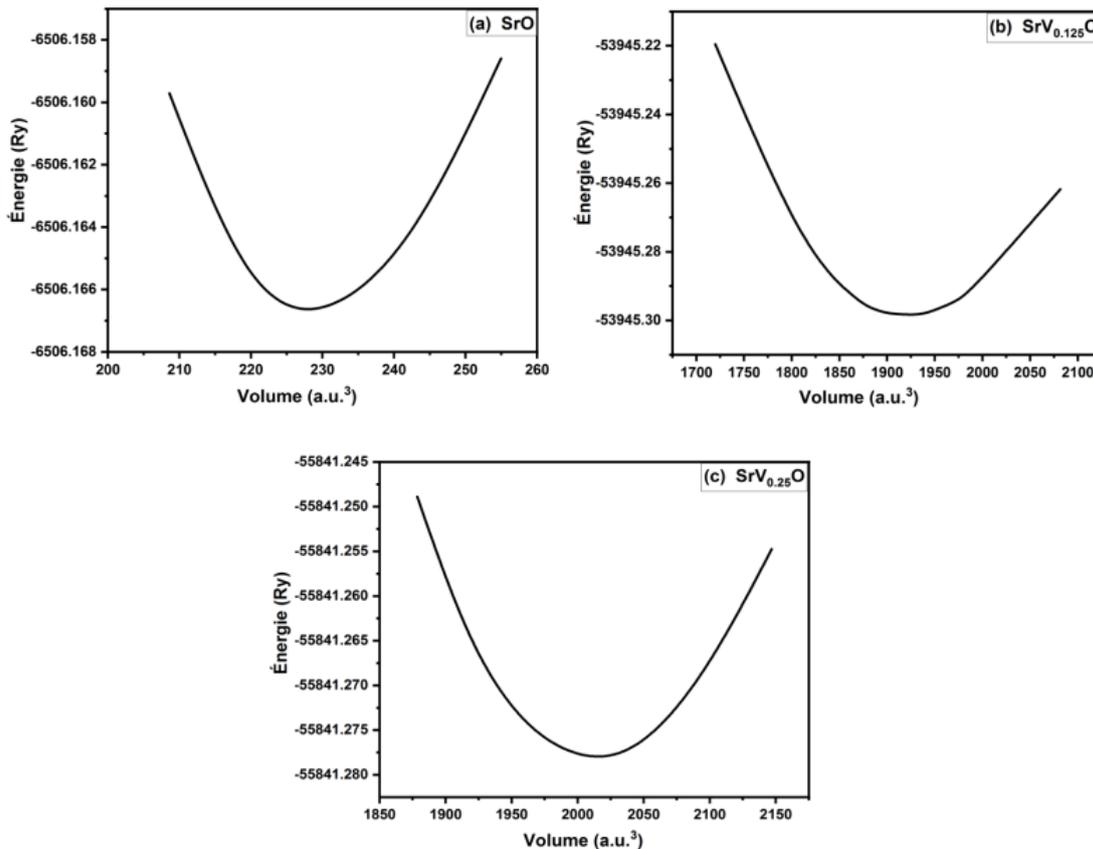


FIGURE 4.2 – la variation de l'énergie de la Cellule unitaire en fonction du volume de a) SrO, b) SrV_{0.125}O et c) SrV_{0.25}O.

Afin de mesurer la force qui lie les atomes ensemble dans les structures SrV_{0.125}O et SrV_{0.25}O et d'obtenir une stabilité de phase énergétique, nous avons aussi estimé l'énergie de cohésion et de formation. Cette mesure pourrait être considérée comme la probabilité de synthétiser ces structures, [14,15] Pour cette tâche, les formules suivantes ont été employées : [16]

$$E_{fom}^{SrV_{0.125}O} = \frac{E_{total}^{SrV_{0.125}O} - [8E_{solid}^{Sr} + E_{solid}^V + 8E_{solid}^O]}{17} \quad (4.4)$$

$$E_{fom}^{SrV_{0.25}O} = \frac{E_{total}^{SrV_{0.25}O} - [8E_{solid}^{Sr} + 2E_{solid}^V + 8E_{solid}^O]}{18} \quad (4.5)$$

$$E_{coh}^{SrV_{0.125}O} = \frac{[8E_{atom}^{Sr} + E_{atom}^V + 8E_{atom}^O] - E_{total}^{SrV_{0.125}O}}{17} \quad (4.6)$$

$$E_{coh}^{SrV_{0.25}O} = \frac{[8E_{atom}^{Sr} + 2E_{atom}^V + 8E_{atom}^O] - E_{total}^{SrV_{0.25}O}}{18} \quad (4.7)$$

Où $E_{total}^{SrV_{0.125}O}$ et $E_{total}^{SrV_{0.25}O}$ sont les énergies totales par atome dans les composés $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ respectivement, E_{solid}^{Sr} , E_{solid}^V et E_{solid}^O sont les énergies totales des atomes Sr, V, et O, respectivement

dans ces solides et E_{atome}^{Sr} , E_{atome}^V , et E_{atome}^O sont les énergies atomiques isolées des constituants purs de Sr, V et O respectivement.

Nos valeurs calculées des énergies de formation et de cohésion pour l'alliage $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont -0.340, 0.955, et -0.302, 0.875 eV, respectivement. Par conséquent, les valeurs négatives de l'énergie de formation et les valeurs positives de l'énergie de cohésion montrent que les alliages ternaires $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont énergétiquement et thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés dans des conditions normales.

4.3 Propriétés élastiques

Comme autre mesure de la stabilité, l'évaluation des constantes élastiques (C_{ij}) peut donner un aperçu de la stabilité mécanique du matériau étudié. La connaissance de ces composantes est nécessaire pour contribuer à l'obtention de données importantes sur les caractères anisotropes de la liaison et de la stabilité structurelle.

De plus, ces constantes ont été couramment associées à deux paramètres très importants à savoir le module de cisaillement G et le module d'Young E.

La structure cubique est rendue distinctive par trois constants élastiques séparés : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Mehl a publié une approche

largement utilisée pour calculer les constantes élastiques de leur structure connue, [17] qui est établie sur l'enquête des changements dans les valeurs d'énergie déterminantes procédant de la diversité dans la déformation. Les valeurs des constantes élastiques calculées pour SrO, $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$, sont illustrées dans le tableau 3.

Composé	C_{11} [GPa]	C_{12} [GPa]	C_{44} [GPa]	B[GPa]	E[GPa]	G_V [GPa]	G_R [GPa]	G[GPa]	$\frac{B}{G}$	A
SrO	193.6351	47.0911	56.0088	95.939	153.795	62.913	61.836	62.3745	1.5381	0.76
$SrV_{0.125}O$	147.5756	65.6323	49.5103	92.946	118.231	46.094	45.700	45.8970	2.0250	1.20
$SrV_{0.25}O$	152.4820	55.4582	59.2854	87.799	135.906	54.975	54.448	54.7115	1.6047	1.22

TABLE 4.3 – Les constants élastiques calculés, le module de compressibilité (B), le module de Young (E), les modules de cisaillement (G , G_V , G_R), le coefficient de Poisson B/G, et le rapport anisotropie (A) du SrO, $V_{0.125}O$, et $SrV_{0.25}O$.

Pour vérifier la stabilité de ces résultats, nous avons évalué la stabilité de Born critères [18,19] pour le système cubique comme : $C_{11} - C_{12} \succ 0$, $C_{11} \succ 0$, $C_{44} \succ 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) \succ 0$ En conséquence, nos valeurs calculées de C_{ij} ont justifié ces critères qui indique que nos alliages sont mécaniquement stables. L'anisotropie élastique des cristaux joue un rôle important dans la mesure où elle se traduit par l'influence des états de contraintes multi axiales sur la nucléation des microfissures des matériaux. L'indice, qui donne le paramètre d'anisotropie A est calculé à partir des constantes élastiques selon la formule suivante :

$$A = \frac{2C_{11}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.8)$$

Lorsque A est proche de 1, cela signifie que le cristal a un comportement isotrope. Dans le cas contraire, si A est loin de l'unité, cela signifie que la structure étudiée est anisotrope. D'après les valeurs que nous avons obtenues et qui sont présentées dans le tableau 3, SrO, $SrV_{0.125}O$, et $SrV_{0.25}O$, on peut assurer que les alliages du titre sont anisotropes. Nous avons également calculé d'autres paramètres tels que, le module de Young (E) qui estime la force du solide pour faire varier sa longueur, le module de cisaillement (G) qui mesure la défiance au déplacement des plans de glissement à l'intérieur du solide avec les plans qui leur sont parallèles et le module de compressibilité (B) qui mesure la résistance à la compression. Ces quantités sont calculées comme suit : [20]

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (4.9)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.10)$$

Pour indiquer que nos résultats de calcul sont justes, nous constatons que la valeur de B (module de compressibilité) est déterminée à partir des constantes élastiques est proche de celle trouvée par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume dans l'étude des propriétés structurales. Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_V et G_R :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (4.11)$$

où G_V et G_R sont le module de cisaillement estimé par les méthodes de Voigt [21] et Reuss [22] respectivement et ils sont calculés par La relation suivante :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.12)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (4.13)$$

Les valeurs calculées du module d'Young (E) et du module de cisaillement (G) sont indiquées dans le tableau 3. On trouve que (E) et (G) pour SrO a des valeurs plus grandes que celles trouvées pour SrV_{0.125}O et SrV_{0.25}O, ce qui indique que le binaire ionique SrO est plus résistant à la traction et au cisaillement que les alliages résultants. Nous avons aussi extrait le rapport B/G comme une relation simple proposée par Pugh, [23] pour dépendre le comportement fragile ou ductile des matériaux. Un rapport B/G élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une valeur faible correspond à la fragilité. Comme indicateur, Pugh propose 1,75 comme valeur critique séparant les deux régimes de matériaux. Les rapports B/G résultants pour SrO, SrV_{0.125}O et SrV_{0.25}O sont 1.5381, 2.0250, et 1,6047, respectivement. Ceci indique que SrO et SrV_{0.25}O sont fragiles Par contreV_{0.125}O est plutôt ductile. Ceci indique que la position d'occupation des atomes prise dans la structure V_{0.125}O est la plus ductile.

Nous concluons aussi que la variation de la position d'occupation atomique change les propriétés mécaniques de l'alliage.

4.4 Propriétés électroniques et magnétiques, et le comportement demi-métallique

Dans cette section, nous avons prédit les propriétés électroniques au moyen des diagrammes de structure de bande et de densités d'état totales et partielles. De tels calculs ont été effectués pour SrO, SrV_{0.125}O et SrV_{0.25}O, en utilisant GGA-PBEsol couplé avec l'approximation TB-mBJ.

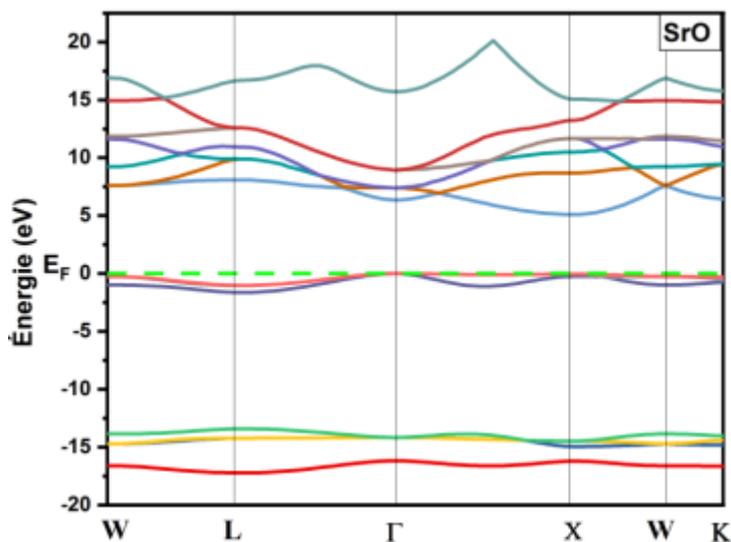


FIGURE 4.3 – Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mbj pour SrO .

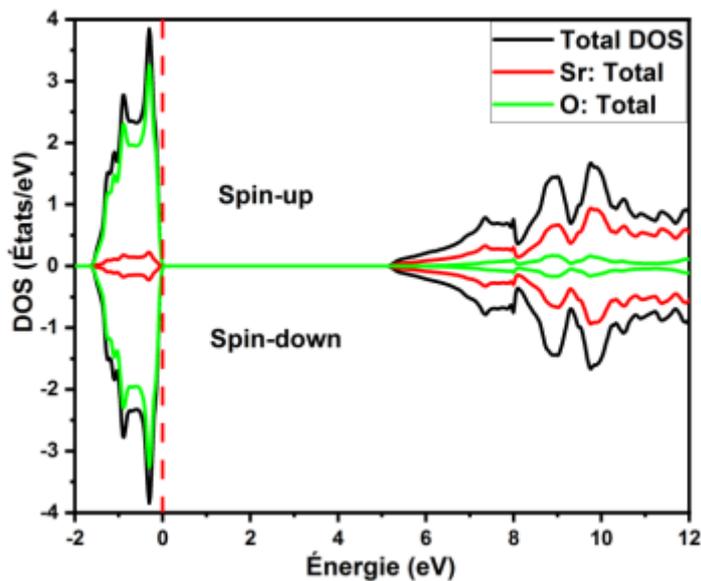


FIGURE 4.4 – Densités d'états totales polarisées en spin du SrO. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale)

Les figures 3 et 4 montrent, respectivement, la structure de bande polarisée en spin et les densités totales d'états (TDOS) du composé SrO. Il est montré que les deux canaux spin-up et spin-down du SrO sont comme les structures de bande semi-conductrices avec une bande interdite ($E_g^{\Gamma-X}$) située entre les points de haute symétrie Γ et X. La symétrie trouvée entre les densités d'état des deux canaux de spin haut et bas est une indication de l'absence de tendance magnétique. La structure de bande polarisée en spin avec les canaux de spin majoritaire (spin-up) et minoritaire (spin-down) est calculée pour $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$ et $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$ et représentée dans les Figures 5 et 6 respectivement.

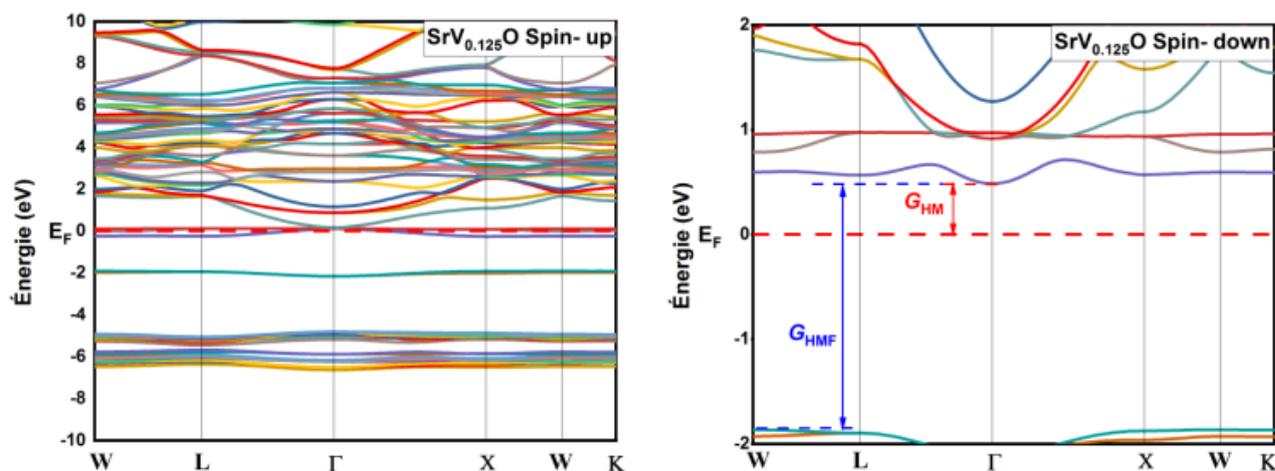


FIGURE 4.5 – Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$: a) spin up majoritaire et b) spin down minoritaire. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

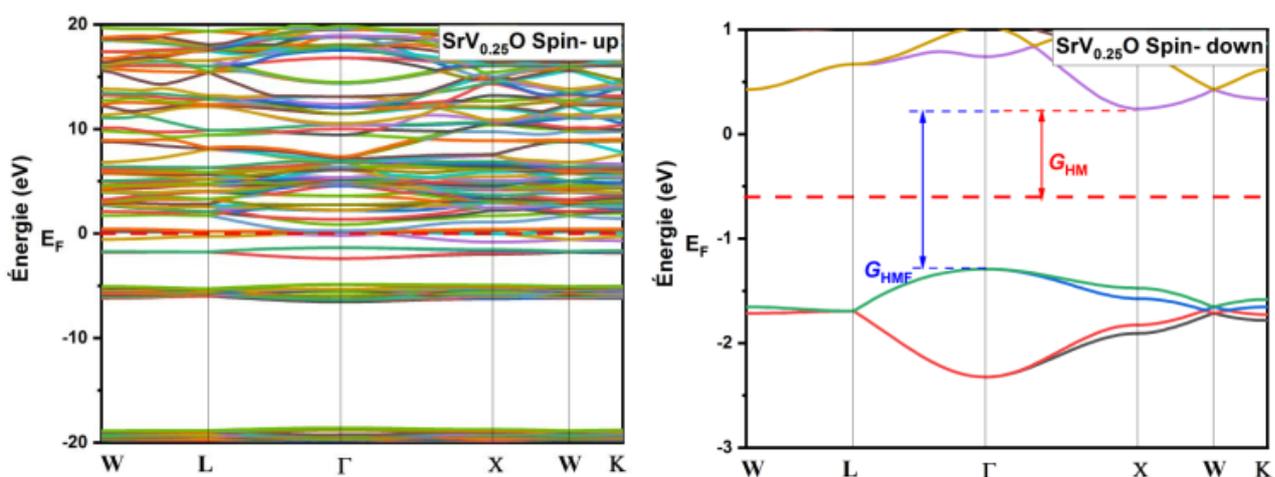


FIGURE 4.6 – Structure de bande polarisée en spin obtenue avec TB-mBJ pour $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$: a) spin up majoritaire et b) spin down minoritaire. Le niveau de Fermi est fixé à zéro (ligne rouge pointillée horizontale).

Nous observons qu'il y a un petit chevauchement des bandes au niveau de Fermi pour les bandes de spin majoritaire. Par conséquent, nous assurons le caractère métallique du canal de spin-up des deux alliages. Pour le spin minoritaire, nous montrons deux gaps correspondant au gap ferromagnétique demi-métallique (G_{HMF}) et au gap demimétallique (G_{HM}). Le G_{HMF} représente la différence d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction (CBM), tandis que le G_{HM} représente la plus petite différence d'énergie entre le minimum de l'énergie de la bande de conduction par rapport au niveau de l'énergie de Fermi [24]. La figure 5b montre que la structure $SrV_{0.125}O$ présente un gap ferromagnétique demi-métallique direct G_{HM} de 0,4843 eV au point Γ et un gap demi-métallique indirect G_{HMF} de 2,3481 eV dans la direction W- Γ . Alors que la structure $SrV_{0.25}O$ présente un gap ferromagnétique demi-métallique direct de 0.2404 eV au point de haute symétrie X et un gap demi-métallique indirect de 1.5373 eV à Γ -X comme présenté dans la Figure 6b. Les valeurs des gaps calculées par TB-mBJ pour SrO, HMF (G_{HMF}), et HM (G_{HM}) respectivement de $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont présentées dans le Tableau 4 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

Nos résultats	composé	G_{HMF} [eV]	G_{HM} [eV]	$E^{\Gamma-X}$ [eV]	méthode	Comportement
	SrO			5.1072	GGA-PBEsol	SC
	$SrV_{0.12}O$	2.3481	0.4843		GGA-PBEsol	HMF
	$SrV_{0.25}O$	1.5373	0.2404		GGA-PBEsol	HMF
Autres résultats	SrO			3.01 [25]	GGA-WC	SC

TABLE 4.4 – Bande interdite indirecte calculée ($E_g^{\Gamma-X}$) pour SrO, bande interdite ferromagnétique demi-métallique (G_{HMF}) et bande interdite demi-métallique (G_{HM}) de spin minoritaire pour $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$.

Nous remarquons que lorsque le dopage augmente le gap ferromagnétique demi-métallique et le gap demi-métallique diminuent. Cette tendance est tout à fait normale car les atomes de vanadium augmentent et la structure tend vers un matériau métallique. De plus, nous avons estimé les densités d'états totales polarisées en spin (TDOS) pour $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ afin de connaître le comportement de ces alliages autour du niveau de EF (énergie de Fermi). Les TDOS polarisés en spin de $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont démontrés dans les Figures 7 et 8.

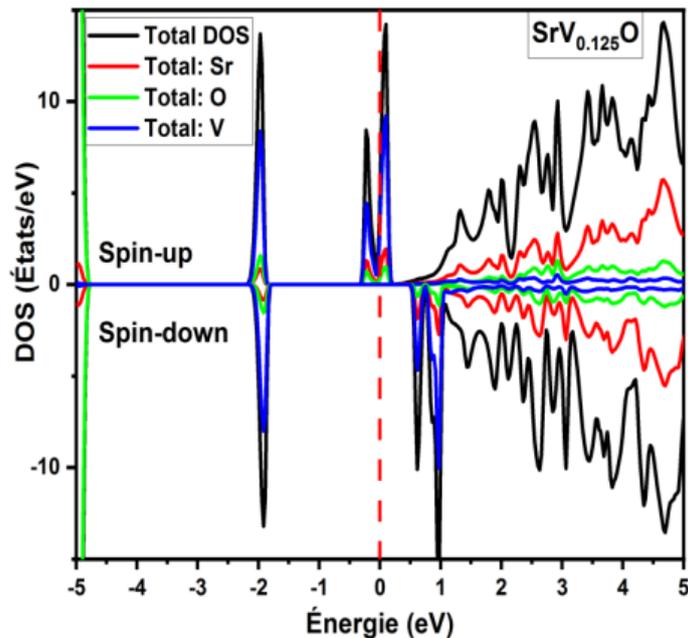


FIGURE 4.7 – Densités totales d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

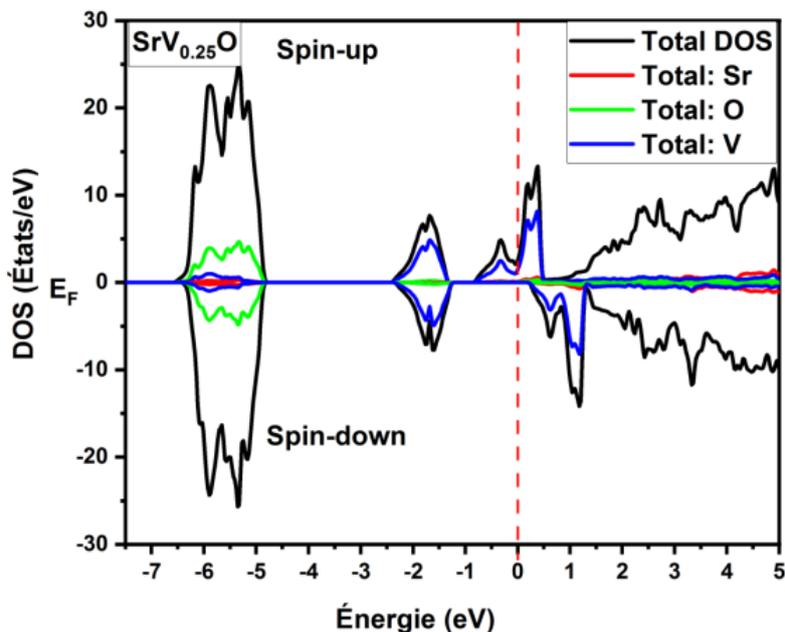


FIGURE 4.8 – Densités totales d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

dans les Figures 7 et 8. Il est clairement montré que les bandes de vanadium sont situées au niveau de Fermi (tracé en bleu). Par conséquent, la source du magnétisme est les états 3d des atomes de vanadium, qui sont la raison pour laquelle le composé ionique SrO a un comportement demi-métallique quand il est dopé avec du vanadium.

Ainsi, les ions V créent une polarisation (P) des porteurs de spin dans le semi-conducteur SrO. Cette interne produit une dissimilarité de la densité d'états dans le canal de spin majoritaire (spin-up) et le canal de spin minoritaire (spin-down) au niveau de Fermi E_F . La conductivité créée par la direction du (spin-up) est un facteur très important pour les applications de spintronique. La polarisation de spin (P) d'un système au niveau EF est calculée à l'aide de l'expression donnée par : [26]

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} = 1 \quad (4.14)$$

P est la polarisation du spin, $N \uparrow (E_F)$ et $N \downarrow (E_F)$ sont les densités d'états du spin majoritaire et du spin minoritaire autour de niveau de Fermi, respectivement. D'après le P calculé et le graphique du total DOS et du fait que les deux alliages ont $N \downarrow (E_F)$ égal à zéro, la polarisation de spin est de 100 %. Ce résultat montre que les deux alliages étudiés sont ferromagnétiques demi-métalliques (HMF). Pour éclairer la contribution des bandes de conduction et de valence pour $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$ et $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$, la densité d'état projetée calculée pour les canaux de spin majoritaires et minoritaires.

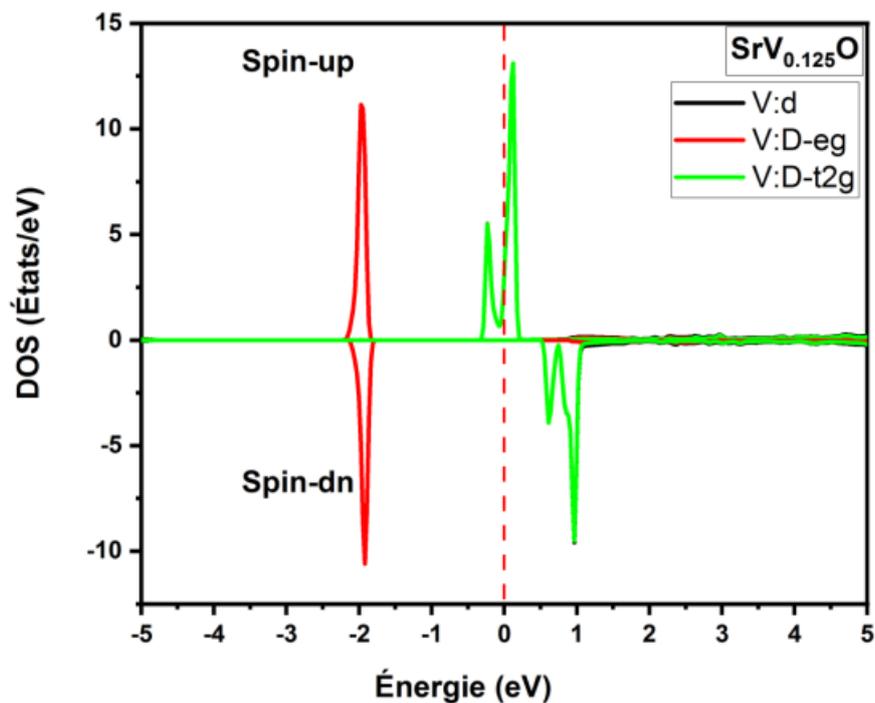


FIGURE 4.9 – Densités partielles d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

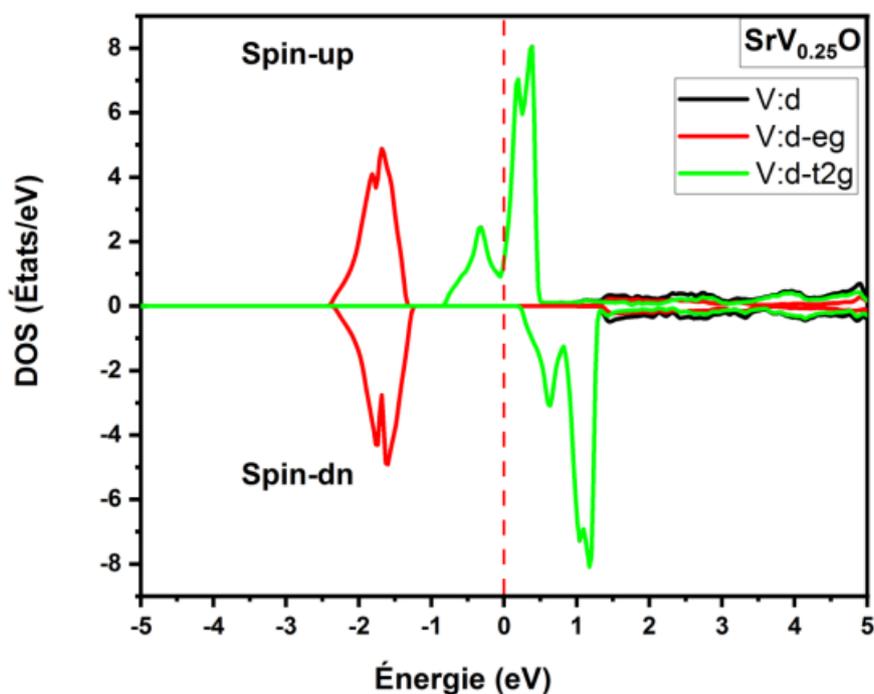


FIGURE 4.10 – Densités partielles d'états polarisées en spin du $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. (Ligne rouge pointillée verticale).

Les figures 9 et 10 représentent les densités d'états électroniques partielles résolues en spin pour les atomes de vanadium. L'état électronique partiel résolu en spin pour les

atomes de vanadium dans $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$ et $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$ respectivement. Nous pouvons remarquer que la région autour du niveau de Fermi (E_F) est principalement conduite par une faible hybridation p-d. Les états $3d.t2g - V$ sont le bloc de construction majoritaire dans la contribution de spin-up près de E_F . Cela déplace les positions des bandes de valence et de conduction par rapport au niveau de Fermi. Dans le canal de spin minoritaire les états t2g et eg du vanadium ont été repoussés

composé	Total [μB]	Sr [μB]	O [μB]	V [μB]	Interstitielle [μB]
SrO	0	0	0		0
$\text{SrV}_{0.125}\text{O}$	1	0.13672	0.00512	0.59071	0.26751
$\text{SrV}_{0.25}\text{O}$	2	0.2854	-0.09088	1.13634	0.66921

TABLE 4.5 – Moments magnétiques totaux et locaux calculés des atomes Sr, O et V et dans les sites interstitiels (en magnéton de Bohr μB) pour SrV_xO aux concentrations $x = 0,125$ et $0,25$.

Au-dessus de l'énergie de Fermi E_F et le $3V d - eg$ agit comme le bas de la bande de valence. En conséquence, plus le dopage est élevé, plus les gaps G_{HMF} et les gaps du G_{HM} diminuent, voir tableau 4.

4.5 Propriétés magnétiques

Selon la configuration électronique de l'ion vanadium $[\text{Ar}] (3d^34s^2)$, nous respectons un petit moment magnétique. S'il est couplé avec l'électron de valence de l'orbitale ionique SrO, ici, l'ion V deviendra partiellement rempli de trois électrons. Cependant, contrairement à ce qui a été trouvé dans notre première étude, [5] le moment magnétique total réel est trouvé à moins de $3 \mu\text{B}$, voir Tableau 5. Le moment magnétique calculé dans les sites interstitiels dans le $\text{SrV}_{0.25}\text{O}$ semble le plus important, mais proche de ce qui est trouvé par la procédure de substitution [5]. Nous avons trouvé que le $\text{SrV}_{0.125}\text{O}$ possède un petit moment magnétique de $1 \mu\text{B}$. La petite valeur du moment magnétique pourrait être principalement attribuée à la forte est due à l'interaction d'échange pd entre les états V 3d t2g et O 2p. La faible limite de solubilité de la plupart des ions V 3d dans les semi-conducteurs SrO stabilise la configuration d'ordre ferromagnétique. Il est également montré que le signe négatif dans les moments magnétiques locaux du site S montre que la configuration d'ordre ferromagnétique est induite par les ions V 3d t2g. Le site S montre que la polarisation magnétique induite de l'atome O est antiparallèle à celle des atomes V, tandis que l'interaction ferromagnétique est révélée entre les spins magnétiques positifs V et Sr.

4.6 Conclusion générale et perspective

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW+lo) pour examiner les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du dopage interstitiel de l'ion V sur le composé SrO. Deux structures, $V_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ ont été analysées. L'utilisation du potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE sol pour prédire les propriétés de l'état fondamental montre une bonne concordance avec les valeurs expérimentales disponibles. Les énergies de formation et de cohésion calculées indiquent que les alliages $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont stables et peuvent être synthétisés. Pour prédire la stabilité mécanique, nous avons calculé les constantes élastiques. En conséquence, nous avons trouvé que la variation de la position d'occupation de l'atome V change les propriétés mécaniques du composé SrO pur, et la position d'occupation prise dans la structure $SrV_{0.125}O$ est la plus ductile. Une correction GGA-PBEsol-mbJ a été utilisée pour présenter les propriétés électroniques des alliages $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$. Nous avons montré que $V_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ sont des alliages de semi-métalliques. De plus, l'augmentation du dopage en vanadium conduit à une diminution des bandes interdites demi-métalliques. L'analyse des propriétés magnétiques montre que les mécanismes d'échange p-d participent à la stabilisation de la configuration de l'état ferromagnétique et sont la cause du faible moment magnétique dans les alliages étudiés. Enfin, nous pouvons conclure que la procédure de substitution des ions Vanadium dans les sphères muffin-tin Sr renforce davantage le magnétisme que l'utilisation de l'interstitiel. Nous espérons que d'autres investigations (expérimentales) viendront confirmer nos résultats. Poursuivre l'étude des matériaux $SrV_{0.125}O$ et $SrV_{0.25}O$ en explorant d'autres propriétés physiques.